

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素

查学芳^{1,2}, 吴攀^{1,2*}, 李学先^{1,3}, 陈世万^{1,2}, 黄家琰², 李清光^{1,2}, 陈思睿²

(1. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025; 3. 贵州大学农学院, 贵阳 550025)

摘要: 采矿活动通过抽排改变地下水水位和流动条件, 促进了地下水与含水层岩石之间的相互作用, 同时矿山排水排入地表水系, 从而影响整个岩溶水系统的水文地球化学过程。基于水文地球化学和 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素, 揭示了典型卡林型金矿区及其周边矿山废水、岩溶地下水、地表水等水文地球化学过程、特征及其主要控制因子。结果表明, 未受金矿开采活动影响的地下水和地表水的丰、枯水期水化学组分主要受灰岩和白云质灰岩风化作用控制, 离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 为主, 水化学类型均为 Ca-HCO_3 型。而矿山废水及其下游受纳水体受碳酸盐和硅酸盐矿物溶蚀与离子交换作用影响, 离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 为主, 水化学类型由 Ca-HCO_3 型逐步演化为 Ca-SO_4 型。受矿山开采影响的各类水体中 SO_4^{2-} 是特征组分, SO_4^{2-} 浓度在井下呈现从上至下逐渐降低的显著规律。未受矿山废水影响的地下水和地表水 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏正, SO_4^{2-} 主要来源于雄黄矿的氧化, 而矿山废水及其下游受纳水体 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负, SO_4^{2-} 主要受雄黄矿氧化和大气降水两个端元混合作用的影响, 黄铁矿也有一定贡献。同时, 各类水体的 NO_3^- 源于农业化肥施用和农村生活污水直排输入。

关键词: 水文地球化学; 硫同位素; 离子来源; 控制因素; 主成分分析 (PCA); 卡林型金矿区

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5084-12 DOI: 10.13227/j.hjkx.202112141

Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope

ZHA Xue-fang^{1,2}, WU Pan^{1,2*}, LI Xue-xian^{1,3}, CHEN Shi-wan^{1,2}, HUANG Jia-yan², LI Qing-guang^{1,2}, CHEN Si-rui²

(1. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Mining activities change the groundwater level and flow conditions through pumping and drainage, which enhances the interaction between groundwater and aquifer rocks; mine drainage is discharged into the surface water system, which affects the whole karst water hydrogeochemical process. Based on hydrogeochemistry and the $\delta^{34}\text{S}$ isotope, the hydrogeochemical processes, characteristics, and main controlling factors for waste water, karst groundwater, and surface water in a typical Carlin gold mining area and its surrounding areas were revealed. The results showed that: chemical compositions of groundwater and surface water unaffected by gold mining activities were mainly controlled by the weathering of limestone and dolomitic limestone; Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HCO_3^- were main ions; and the water chemical types were Ca-HCO_3 . The mine wastewater and its downstream receiving water were affected by the dissolution of carbonate and silicate minerals, and cation exchange also played a role; the main ions were Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , and SO_4^{2-} , and the hydrochemical type gradually evolved from Ca-HCO_3 to Ca-SO_4 . SO_4^{2-} was the characteristic component in various water bodies affected by mining, and the concentration of SO_4^{2-} gradually decreased from top to bottom in the well. The values of $\delta^{34}\text{S}$ for unaffected groundwater and surface water were positive, and SO_4^{2-} was mainly derived from realgar oxidation. Conversely, mine wastewater and downstream water were negative, SO_4^{2-} was mainly influenced by the mixing action of realgar oxidation and meteoric precipitation, and pyrite also contributed to a certain extent. At the same time, NO_3^- came from agricultural fertilizer and rural domestic sewage discharge directly. Principal component analysis (PCA) further demonstrated: sulfide mineral oxidation and mining activities were the main controlling factors for the water chemical composition of mine wastewater and downstream water, whereas unaffected groundwater and surface water were mainly influenced by water-rock (carbonate rock) interactions. Agricultural fertilizer and rural sewage discharge also had a certain influence. Therefore, the study area should strengthen the interception of surface water, control-block-management of sulfide oxidation, rural domestic sewage treatment, and agricultural fertilizer.

Key words: hydrogeochemistry; sulfur isotope; ion source; control factors; principal component analysis (PCA); carlin-type gold deposit

矿山水体水化学组成是“三水”转换过程中水与周围环境长期相互作用的产物, 被广泛用于了解集水区地质和汇水区物质负荷, 以及识别控制水质变化的水文地球化学过程, 是水文地球化学领域研究热点^[1,2]。在矿山环境中, 硫酸盐硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$) 不仅是矿山水环境微量元素迁移演化最好的指示剂, 也是辨识控制水体质量关键因素-溶解性硫酸盐 (SO_4^{2-}) 来源及迁移转化途径, 理解水体水化学过程

的重要手段^[3,4]。

“滇-黔-桂”是我国卡林型金矿主要分布区, 已查明金储量 720 t, 预测储量超过 1 300 t, 是目前除

收稿日期: 2021-12-14; 修订日期: 2022-03-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805300); 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]一般 234)

作者简介: 查学芳(1980~), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为矿区地下水污染环境地球化学过程与机制, E-mail: 229856969@qq.com

* 通信作者, E-mail: pwu@gzu.edu.cn

美国内华达州、犹他州以外全球最大的卡林型金矿集中区^[5,6]。金与砷、汞、锑和铊等矿物相伴生,开发过程中易导致其他金属元素释放与迁移,加之岩溶地下水为当地居民主要饮用水源,含水层水力通道复杂,污染物迁移速度快,岩溶地下水系统叠加采矿活动使得地下水水文地球过程更为复杂。目前,前人对金矿山控矿构造、流体来源与演化、矿床地质特征和物种多样性等开展了较多研究,但对岩溶水化学演化过程及同位素特征研究鲜见报道。因此,本文以“滇-黔-桂”典型大型金矿紫木函金矿为研究区,通过采集丰水期和枯水期不同水体样品(矿山废水、地表水、地下水和雨水),运用水化学与硫同位素方法,分析各类水体水文地球化学过程及特征,揭示“大气降水-地表水-地下水”转换关系和水-岩相互作用及控制因素,以期为金矿开发污染源头防控和周边饮用地下水资源保护提供重要理论支撑。

1 研究区概况

紫木函金矿位于贵州省兴仁市东北部(105°01′~105°02′E, 25°03′~25°04′N),海拔1 517~1 593 m,属岩溶丘原地貌类型。为亚热带暖湿型气候,年均气温15℃,降水量1 320.5 mm。5~9月为丰水期,集中了年降水量的80%以上。研究区碳酸盐岩分布广,地表岩溶洼地、落水洞、溶斗和岩溶泉等较发育。地表水属珠江流域北盘江水系,区内发育4条溪沟,除香巴河(Rb)外,太平洞小溪(Rt)、小子冲沟(Rx)和鸡谷小溪(Rh)均为雨源季节性排水溪沟,沿途有少量地下水补给,小溪暴雨时洪流量可达500 L·s⁻¹。地表水接受大气降水补给后呈放射状向四周分流,在矿区外围沦为伏流,并成为外围含水层的补给源。地下水主要为岩溶水和基岩裂隙水,主要赋存于下三叠统夜郎组第二段,嘉陵江组第二段和第三段,其中夜郎组为主要赋金层位。西部F3断层和东部F6断层构成矿段东西部天然隔水边界,北部和南部为地表分水岭。地下水总体向北北东方向径流,至董母一带受岩溶管道发育控制,向北东径流并于响水洞一带以地下河出口(Gt10响水龙潭)排出地表,流经1 km后又潜入地下并沿地下河管道向北东方向径流,于孔寨一带汇入地下河管道,最终汇入北盘江。

矿山在1986~2005年以露天开采氧化矿为主,2007年开始以竖井加平巷方式开采原生矿石,由上至下分为1 465、1 440、1 415、1 390、1 365、1 340和1 315 m这7个中段。目前,矿山地下水流场形成以最低七中段7水仓(容量5 000 m³,标高1 308~1 316 m)为中心的降落漏斗区,采面或井巷中产生

的涌水和渗水通过巷道汇入7水仓,提至地面污水处理站处理后排入太平洞小溪(Rt),见图1。

2 材料与方法

2.1 样品采集

于2020年8月(丰水期)和2021年3月(枯水期)进行了采样,用于阴离子和阳离子测试的样品共采集到108件(图1),其中丰水期65件(矿山废水45件包括矿坑水41件,尾矿库排水收集池1件,矿山污水处理站进水、排水各1件,矿山废弃采坑积水1件,地下水11件,地表水8件和雨水1件),枯水期43件(矿山废水11件包括矿坑水8件,尾矿库排水收集池1件,矿山污水处理站排水1件,矿山废弃采坑积水1件,地下水25件和地表水7件)。用于 $\delta^{34}\text{S}$ 分析的样品采集到53件,其中矿山废水42件、地下水7件和地表水4件。采样现场使用便携式多参数水质分析仪(Multi 3630,德国WTW)测定水温(T)、pH、电导率(EC)和溶解氧(DO),采用盐酸双指示剂滴定法(APHA, 1998)和Brand Digital bottle Titrette(4760161, Germany)现场滴定碳酸氢盐浓度。水样现场通过0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后分别储存于润洗3次的50 mL聚乙烯离心管中,其中用于测定阳离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+})的水样加入浓硝酸(优级纯)酸化至 $\text{pH} < 2$,封口;测定阴离子(F^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})的水样直接过滤分装,不留气泡。用于 $\delta^{34}\text{S}$ 分析的样品过滤后装入清洗过的聚乙烯瓶中,用HCl酸化后再加入几滴HgCl溶液,封口。所有样品采集完后放入保温箱,12 h内运至室内4℃保存,待测。

2.2 样品测试

分别用离子色谱法(ICS-90, Dionex®, USA)测定阴离子浓度,检测限为0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差 $< 2\%$;电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, VISTA-MPX)测定阳离子,检测限为0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差 $< 1\%$,以上测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,通过空白样、平行样和内标等控制数据质量。108件水样离子平衡计算显示,90%样品的非有机质电离平衡(NICB)在5%以内,97%样品在10%以内。硫酸盐硫同位素($\delta^{34}\text{S}$)用稳定同位素比质谱仪(DELTA V Advantage Thermo, USA)测定,精度优于0.3‰,在贵州大学资源与环境工程学院实验室完成。

2.3 数据处理与分析

采用ArcGIS(10.4, Esri, Redlands, CA, USA)绘制样本位置,使用IBM® SPSS® Statistics (version



图1 研究区各类水体采样点位置示意

Fig. 1 Diagram of sampling sites of various water bodies in the study area

25) 和 Minitab (Minitab 17.1.0) 对原始数据进行统计分析, 采用 R Core Team (version 2018) 和

OriginPro 2021 (version 9.8.0.200) 绘制图件, 借助 PHREEQC Interactive (version 3.7.1.15876) 计算饱

和指数.

3 结果与讨论

3.1 不同水体水文地球化学特征

3.1.1 水化学特征

由各水体不同水文期主要化学参数统计可看出(表1): 水体 pH 值为中性-碱性, 枯水期高于丰水期. DO 为 $2.37 \sim 10.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 属富氧环境. EC 和 TDS 变化范围都较大, 分别为 $96.5 \sim 3940 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $59.15 \sim 3638 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 尤其矿山废水及其下游受纳水体太平洞小溪(Rt)地表水 EC、TDS 值均偏大, 且变异系数较大.

矿山废水除一中段 4~23 号勘探线样点主要阳离子浓度呈 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$ 外, 其余矿山废水样点和矿山污水处理站排口下游地表、地下水样点均呈现: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 占到阳离子总量的 65%~99%, 均值 91.78%, 变异系数 6.68%, 表明 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 变化不大, 主要阴离子浓度总体呈现: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{NO}_3^{-}$, SO_4^{2-} 浓度较高, 其占全部阴离子总量的 51.49%~96.60%. 未受矿山排水影响的地下水主要阴阳离子浓度分别呈现: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$, $\text{HCO}_3^{-} > \text{NO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$, HCO_3^{-} 占全部阴离子的 42.59%~86.89%, 均值为 72.87%, 变异系数为 17.37%, 变化不大. 地表水主要阴阳离子浓度总体分别呈现: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$, $\text{HCO}_3^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{Cl}^{-}$, $\text{HCO}_3^{-} + \text{SO}_4^{2-}$ 占阴离子总量的 73%~99%. 总体上, 矿山废水离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主, 地下水以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^{-} 为主, 地表水以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} 为主, 降雨以 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主.

由 Piper 图可以看出(图2): 阳离子位于左下角, 阴离子主要集中在左下角和上三角, 具有较高的一致性. 降雨水化学类型为 Ca- SO_4 型. 丰、枯水期地下水样点除 Gt11(长地泉点)为 Ca-Cl 型外, 其余均为 Ca- HCO_3 型, 具有喀斯特地区水文地球化学演化初期阶段的特征^[7,8]. 地表水样点为 Ca- HCO_3 型. 矿山废水除部分矿坑顶板滴水、岩溶管道水($n=6$)为 Ca- HCO_3 型外, 其余矿山废水及其下游受纳水体太平洞小溪地表水、周边地下水样点为 Ca- SO_4 型, 表明矿产开采活动强烈改变了该流域水文地球化学特征.

为了解水体各组分的相关性, 进行了相关性分析. 由图3可知, TDS 除与 NO_3^{-} 呈负相关关系外, 与其他离子均具有较强的相关性, 尤其与 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 相关性最为显著. SO_4^{2-} 与 EC、TDS、 Ca^{2+} 、

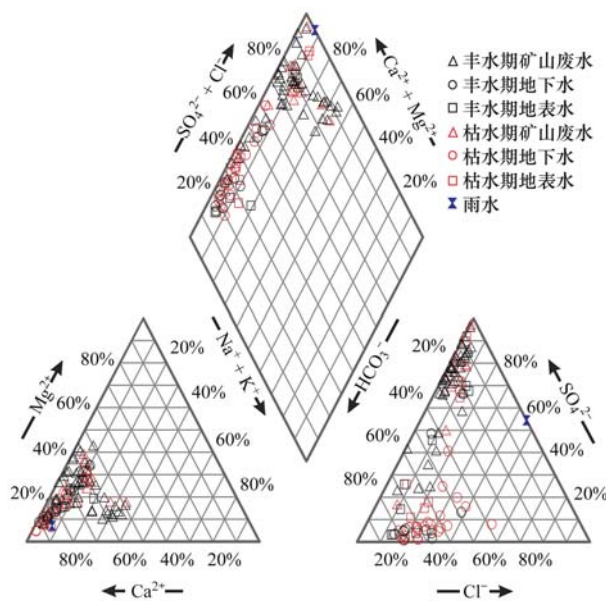


图2 不同类型水体的水化学 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of the various water bodies

K^{+} 、 Mg^{2+} 和 Na^{+} 也具有较强的相关性, 表明 SO_4^{2-} 广泛参与到了各类岩石的风化过程中, 主要离子 HCO_3^{-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 具有较好的相关性, 说明碳酸盐岩、硅酸盐和夹硫化物矿物对研究区水化学变化具有明显的控制作用. Cl^{-} 与 Na^{+} 、 K^{+} 和 NO_3^{-} 均具有相关性, 说明其可能存在同源性.

3.1.2 硫酸盐硫同位素特征

研究区各类型水体中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成见表1, 各类型水体中同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 组成差异较大. 地下水中 ($n=7$) $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-1.16\text{‰} \sim 1.62\text{‰}$, 均值为 0.65‰ , 除 Gt3 (矿山废弃采坑旁的泉点) 为 -1.16‰ 外, 其余样点 $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值, 与研究区同市的兴仁市交乐煤矿开发区岩溶泉点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($-12.4\text{‰} \sim -7.9\text{‰}$) 相比, 明显偏正^[9]. 地表水中 ($n=4$) $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-1.04\text{‰} \sim 1.38\text{‰}$, 均值为 0.17‰ , 高于交乐研究区河水中 -6‰ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值^[9]. 矿山废水 ($n=42$) $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3.36\text{‰} \sim 4.76\text{‰}$, 均值为 -0.59‰ , 也显著高于交乐研究区酸性矿山废水中 $\delta^{34}\text{S}$ 均值 (-10.5‰)^[9]. 总体上, 呈现矿山废水中硫酸盐硫同位素组成相对地下水和地表水偏负的特征, 各类水体之间存在不同的溶解硫酸盐来源.

3.2 水文地球化学演化控制因素

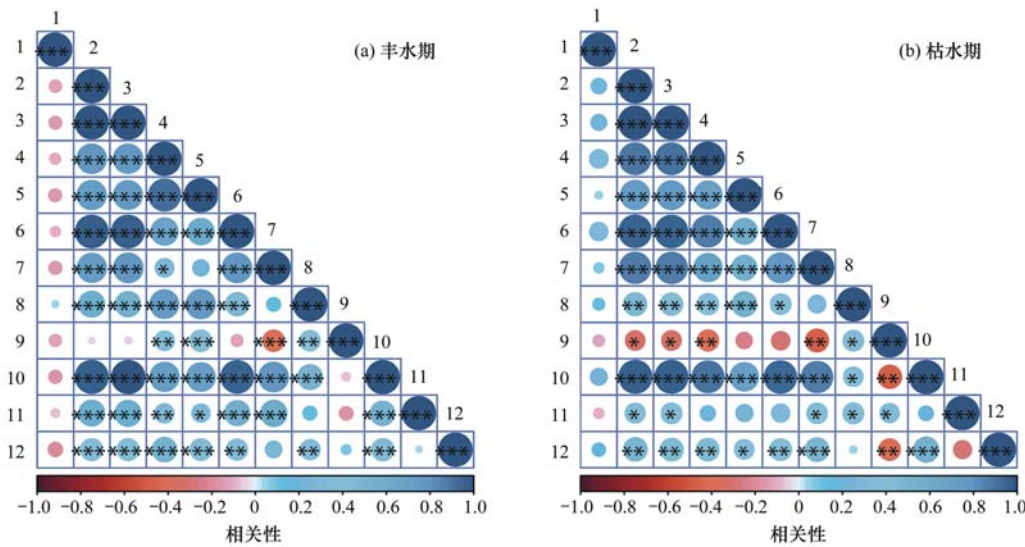
3.2.1 水岩反应

如 Gibbs 图所示[图4(a)], 天然地表水和地下水样品位于 Gibbs 图中间, TDS 范围为 $100 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cl}^{-}/(\text{Cl}^{-} + \text{HCO}_3^{-})$ 和 $\text{Na}^{+}/(\text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+})$ 当量比小于 0.5, 表明水体中离子主要来源于岩石风化, 且地下水和地表水之间相互作用强, 水化学成分、变化和形成机制趋于一致, 这与研究区地下河

表 1 研究区各类水体主要离子化学组成¹⁾

Table 1 Major ionic chemical compositions in various water bodies																	
时期	类型	指标	T	pH	EC	DO	TDS	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	δ ³⁴ S
丰水期	矿山废水	最小值	21	7.02	183	3.56	124	0.69	1.20	29.5	4.23	3.09	ND	49.30	28.5	0.03	-3.36
		最大值	25.7	8.99	3 940	10.54	3 638	80.66	370.8	659.8	264.30	67.17	39.87	2 204.7	382.54	0.93	4.76
		中位值	22.9	7.34	1 716	6.72	1 364	9.55	36.10	264.4	49.89	8.89	10.41	778.30	270.30	0.24	-0.643
		均值	22.9	7.42	1 747	6.65	1 563	15.87	71.40	285.6	63.56	16.95	11.93	842.1	257.10	0.28	-0.59
		变异系数	6.02	4.42	48.8	14.82	52.50	111.35	124.86	49.10	74.67	90.95	93.70	65.51	27.89	64.45	-190.59
	地下水	最小值	16.2	6.34	96.5	3	68.6	0.62	0.43	12	3.08	0.28	9.48	0.7	38.1	0.04	-1.16
		最大值	23	7.91	1 066	8.39	852.8	5.85	23.93	170.3	41.79	40.55	38.40	396.4	289.3	0.25	1.62
		中位值	17.5	7.54	300	7.24	269.4	1.63	2.09	62.50	4.46	3.78	18.71	9.3	161.8	0.08	0.71
		均值	18.7	7.38	366.5	7.09	316	1.96	5.13	65.40	9.38	7.08	18.95	64.4	144.5	0.09	0.65
		变异系数	12.05	6.26	85.74	20.87	81.11	71.81	152.18	77.57	131.55	163.41	39.94	205.68	49.64	65.54	139.50
枯水期	地表水	最小值	18.1	7.80	214	3.62	192	0.78	1.36	38.3	3.72	3.28	ND	4.1	125.60	0.08	-1.04
		最大值	24	8.30	1 283	7.83	1 012	13.61	33.52	196.9	66.74	61.48	19.16	484.3	211.3	0.37	1.38
		中位值	21.1	8.12	319	7.38	283	3.15	5.04	53.60	8.6	7.08	9.34	43.4	138	0.17	0.17
		均值	20.9	8.09	509	7	422	4.78	10.52	82.6	22.74	16.9	10.17	134.1	147.6	0.19	0.17
		变异系数	8.58	2.46	81.67	19.86	73.36	90.27	110.47	75.58	109.54	123.18	55.73	142.45	19.47	63.22	639.17
	雨水	最小值	23.7	6.5	122.2	7.83	59.15	1.86	0.45	15.69	0.79	1.16	14.3	25.07	ND	1.46	*
	矿山废水	最小值	14.6	7.41	171	6.65	134	0.87	1.7	24.9	5.27	2.65	ND	14	30.5	0.13	—
		最大值	28.9	9.10	1 763	10.90	1 494	10.87	123.30	319.4	99.96	37.27	23.85	868.9	239.8	0.59	—
		中位值	23	7.84	1 284	7.45	1 023	6.7	35.5	168.7	42.88	11.09	10.24	568.9	174	0.24	—
		均值	22.7	7.93	1 197	7.71	975	6.32	41.5	175.3	43.22	15.34	9.29	527.8	158.4	0.27	—
变异系数		14.4	5.34	38.31	15.46	40.31	52.3	97.34	44.75	63.89	80.23	92.47	49.82	37.91	47.86	—	
地下水	最小值	13.4	6.73	108.7	2.37	81.4	0.44	0.70	13.41	2.13	0.32	5.76	0.90	45.82	0.05	—	
	最大值	20.5	8.39	1 160	8.58	893.2	6.42	30.85	149.4	41.88	48.07	69.59	437.10	186.39	0.31	—	
	中位值	16.3	7.59	331	6.83	261.8	1.12	1.95	57.66	4.19	5.5	24.95	11.1	143.86	0.08	—	
	均值	16.2	7.64	370.2	6.76	285.5	1.43	4.3	61.9	7.03	9.88	25.72	43.4	132.59	0.09	—	
	变异系数	8.69	5.20	59.36	21.88	57.79	85.22	149.51	51.93	120.81	115.35	57.47	221.89	32.58	59.85	—	
地表水	最小值	16.1	7.41	158	5.43	115	1.21	2.42	21	3.15	3.14	1.21	8.20	48.90	0.10	—	
	最大值	21.3	9.44	1 055	8.87	796	6.08	25.85	140.9	45.84	32.39	25.36	511.70	170.50	1.29	—	
	中位值	18.5	8.41	385	7.71	315	1.76	4.65	71.8	6.02	6.02	5.33	37.4	121.2	0.14	—	
	均值	18.5	8.38	604	7.74	464	3.26	12.35	86.5	20.54	9.3	10.78	211.9	110.3	0.45	—	
	变异系数	11.91	7.13	64.82	16.13	64.26	68.40	91.86	57.45	99	111.07	94	111.4	45.75	118.9	—	

1) 单位说明: *T* 为℃, pH 无量纲, EC 为 μS·cm⁻¹, 变异系数为%, TDS 和其余离子浓度均为 mg·L⁻¹, δ³⁴S 为‰; ND 表示未检出, “*” 表示采集到的雨水量少, 不足以制样测 δ³⁴S, “—” 表示未采集样品



*** 表示 $P < 0.001$; ** 表示 $P < 0.01$; * 表示 $P < 0.05$; 圆形大小表示相关性的

1. pH, 2. EC, 3. TDS, 4. K^+ , 5. Na^+ , 6. Ca^{2+} , 7. Mg^{2+} , 8. Cl^- , 9. NO_3^- , 10. SO_4^{2-} , 11. HCO_3^- , 12. F^-

图3 Mantel 分析丰水期和枯水期各指标相关关系

Fig. 3 Mantel analysis of the relationships between various indicators

发育,地表水和地下水转换频繁的野外调查结果一致.图4(b)显示,绝大部分矿山废水样点在 Gibbs 图框外的左上部,表明这些样点可能受到金矿开发、阳离子交换、水文流动路径的局部变化和局部生物地球化学过程等的影响^[10].

Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 的量浓度比值也可反映水体流经含水层过程中与方解石、白云石和硫酸盐等矿物之间发生的交换关系^[11].由图5可知,未受矿山排水影响的地下水

和地表水靠近碳酸盐岩端元,主要位于灰岩和白云岩之间,且 Mg^{2+}/Ca^{2+} 浓度比值均小于 0.85,主要集中在 0.01 ~ 0.26 之间, Na^+/Ca^{2+} 浓度比值几乎均小于 0.3, Mg^{2+}/Ca^{2+} 与 HCO_3^- 浓度也呈一定负相关关系,表明地下水和地表水化学组分主要受灰岩和白云质灰岩影响,白云岩也有一定贡献.图5(a)~5(c)显示矿山废水样点主要位于白云岩和硅酸盐岩之间,且大部分位于 Mg^{2+}/Ca^{2+} 的 0.5 比值线附近,表明矿山废水主要受硅酸盐矿物和白云岩溶解影响,灰岩也有一定贡献,体现了研究区硅化蚀变的围岩溶蚀特征.

经计算,各类水体 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$ 均大于 1,表明除碳酸外,还存在其他外源酸溶蚀碳酸盐岩.从图6(a)和图6(b)中可以看出,未受矿山排水

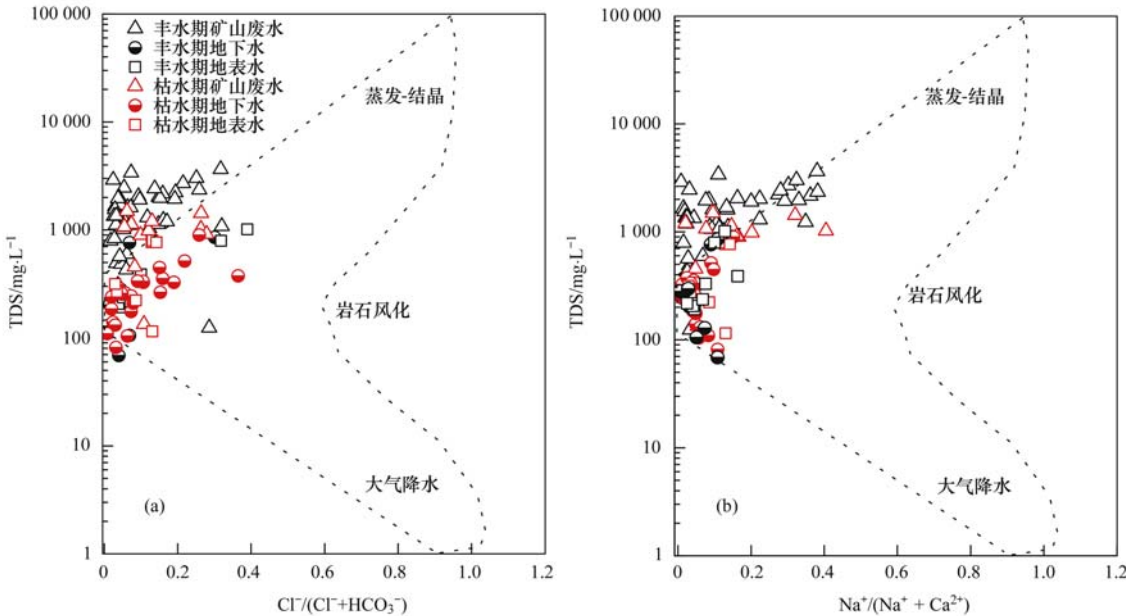


图4 不同类型水体的 Gibbs 图

Fig. 4 Gibbs diagram of the various water bodies

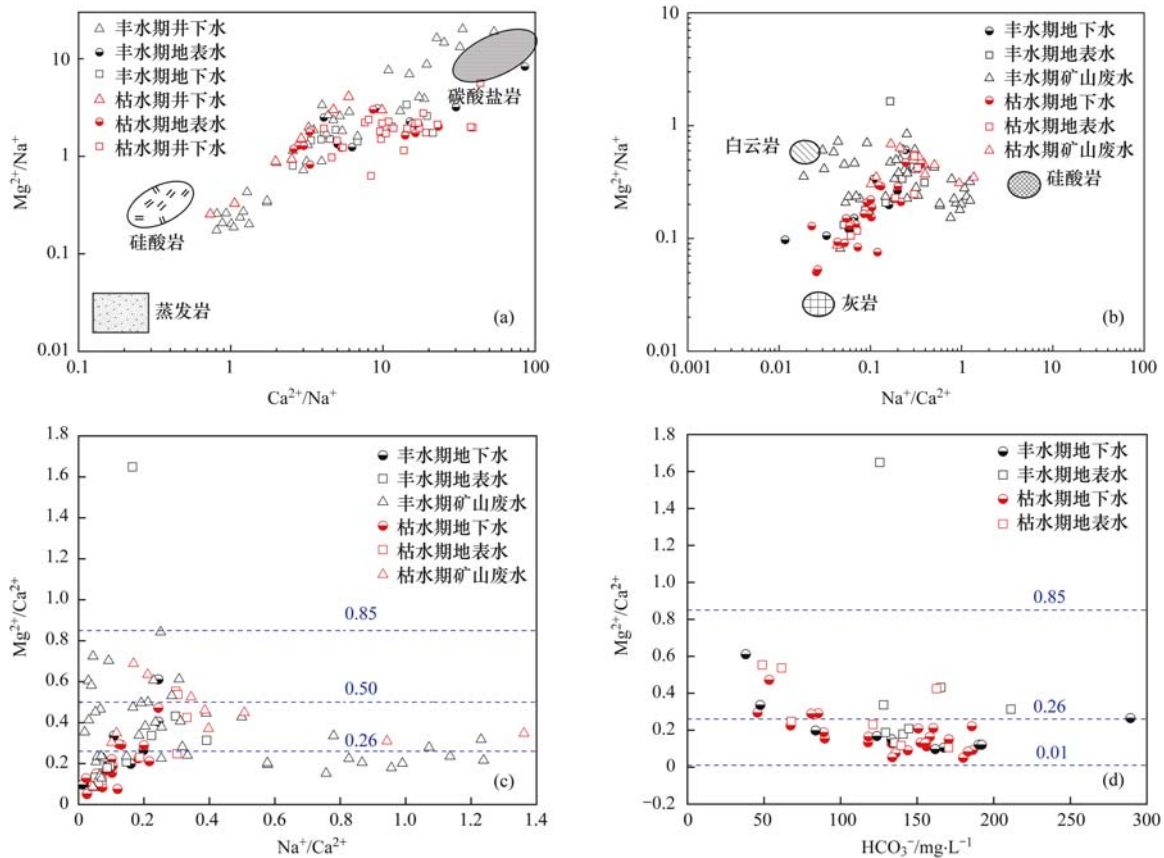


图5 各类水体主要离子比值关系

Fig. 5 Relationship between main ions in various water bodies

影响的地下水和地表水样点几乎位于 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的 1:1 线上和 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的 1:1 线附近,表明其除了受碳酸,还受硫酸和硝酸等外源酸共同影响^[12,13],而受矿山排水影响的太平洞小溪地表水(Rt)及其周边地下水丰、枯水期均具有较高的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 浓度,这与矿山排水中较高浓度的 SO_4^{2-} ($462.81 \sim 488.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 有关。

矿山井下各中段矿坑水 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 都大于 1, 含水层主要溶解矿物为方解石和白云石,其中一、二和三中段样点 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 大于 2,说明有部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来自硅酸盐岩溶解^[14]。从图 6(c) 中可看出,矿山废水全部分布在 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的 1:1 线上,且绝大部分位于 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 的 1:1 线下,表明矿山废水水化学组分除受碳酸盐溶蚀影响外,硫酸也有较大贡献。据图 3 分析可知,矿山废水 EC 与 SO_4^{2-} 正相关性极强,相关系数达 0.97。EC 均值为 $1818 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远高于周边天然地表水、地下水, SO_4^{2-} 是矿山废水水化学的特征组分。有研究表明,矿山环境中矿物质如石膏和芒硝的溶解、硫化物的生化氧化等过程都是

含水层中硫酸盐常见来源^[15,16]。研究区内主要分布碳酸盐岩,硫酸盐岩较少,大量 SO_4^{2-} 来源可能与构造蚀变体(Sbt)有关。区域成矿作用使岩石硅化、雄黄化、黄铁矿化、毒砂化和辉锑矿化,并带来了大量硫化物,如雄黄(As_4S_4)、黄铁矿(FeS_2)和毒砂(FeAsS)。矿井内通风较好,水体 DO 为 $4.39 \sim 10.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Eh 为 $-33.2 \sim 267.5 \text{ mV}$,均值为 198 mV ,属于氧化环境,含硫矿物在该环境条件下极易氧化。当地下水流经各中段时, CO_2 和 O_2 进入含水层,含硫矿物在 O_2 、水和微生物作用下氧化为 SO_4^{2-} 进入矿坑水,且井下从上至下,随着 O_2 输入量逐渐减少,降雨淋溶作用的减弱,含硫化合物反应变缓,各中段 SO_4^{2-} 浓度均值总体上从上至下逐段降低,至七中段减至最低,分布规律明显。

研究区岩溶水和碎屑岩裂隙水均以大气降水作为主要补给来源,地下水动态随季节变化明显,丰水期地下水中 $\rho(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 均值分别为 $7.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显高于大气降水(分别为 $2.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。从图 7(a) 中可看出,丰、枯水期矿山废水样点均位于 1:1 线上方,且重碳酸根浓度也远高于地下水和地表水,表明各中段 K^+ 和 Na^+ 主要来源于硅酸盐风化或 Ca^{2+} 发

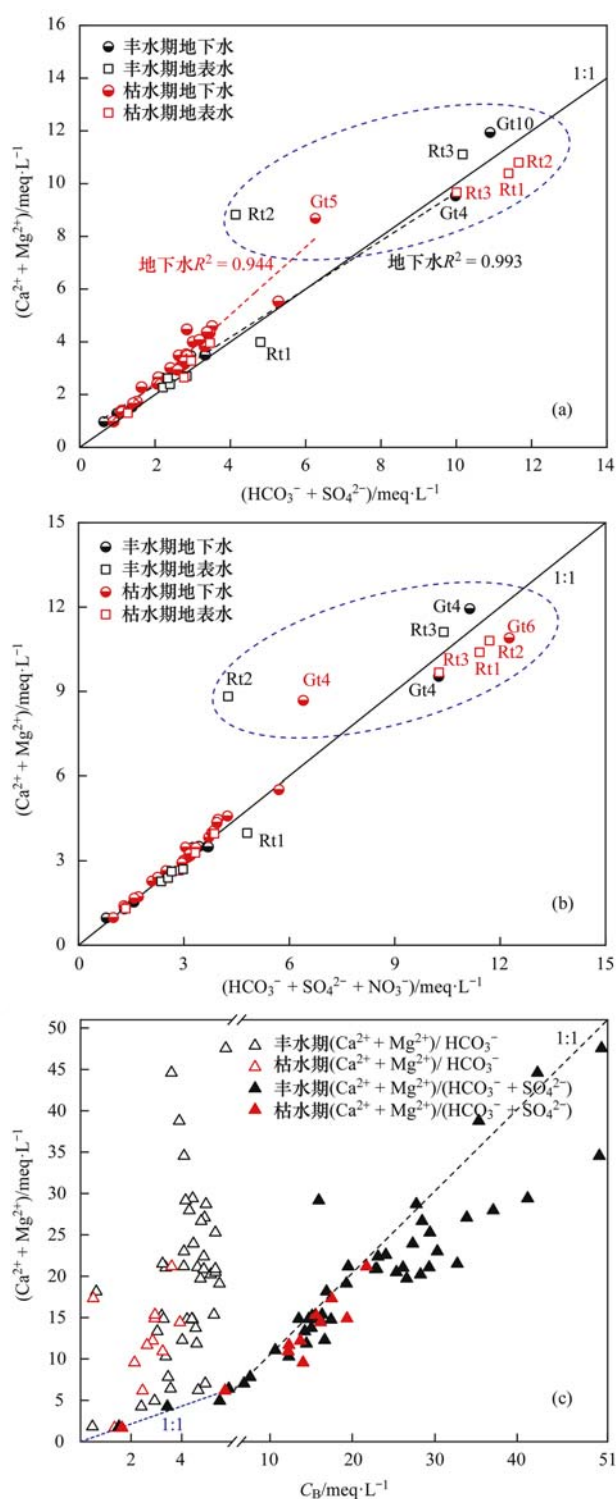


图6 各类水体中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 和 $(\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 关系

Fig. 6 Relationship of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, and $(\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ in various water bodies

生阳离子交换等,这与 Gibbs 曲线研究结论趋于一致.而图 7(b)中未受矿山活动影响的地下水和地表水样点处于 1:1 线下部,表明 Cl^- 除岩盐溶解来源外,还有其他来源,如人类生活和农业等,尤其 Gt11 长地泉点尤为凸显,究其原因,该点四周为农田,农药施用对其有一定的影响.受矿山排水影响的太平

洞小溪地表水(Rt)及其周边地下水样点均处于 1:1 线的上部, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 相对于 Cl^- 过量,其主要受矿山污水处理站排水影响.

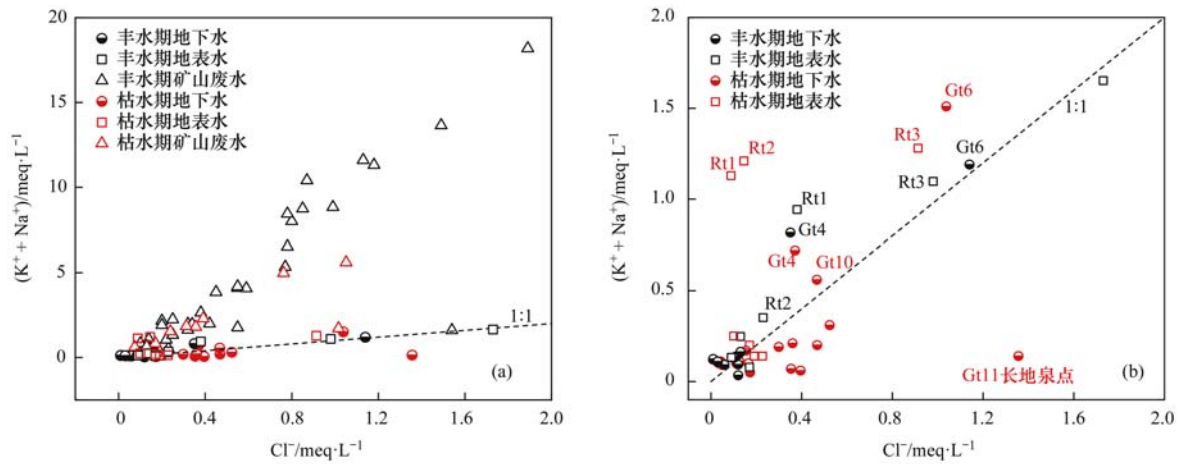
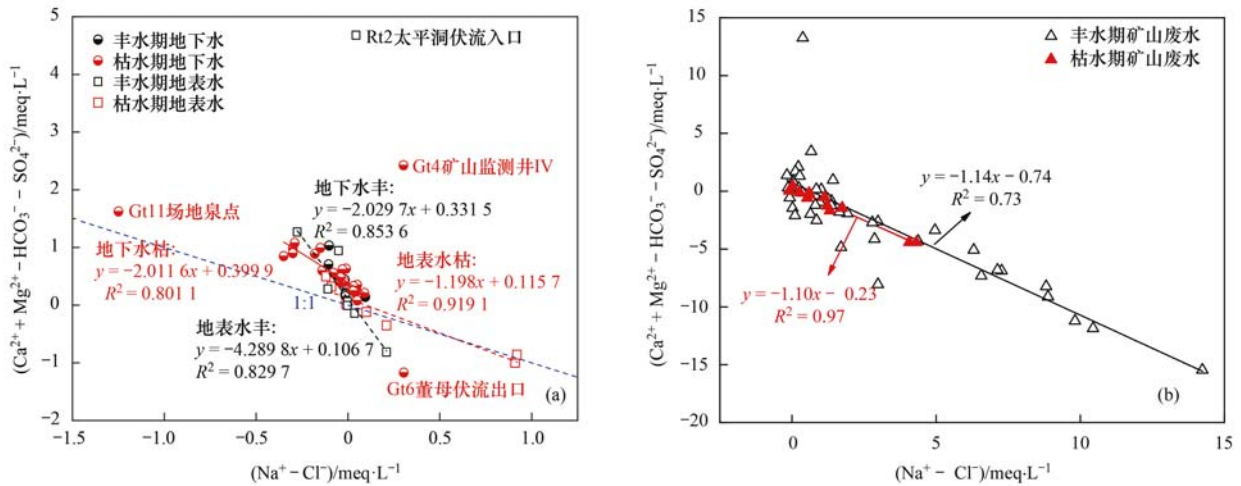
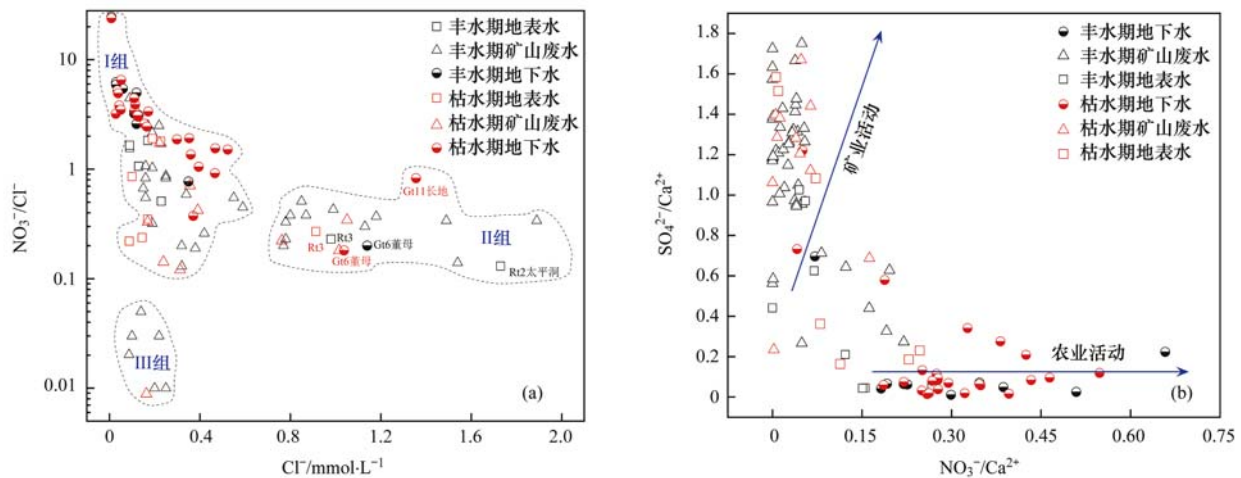
3.2.2 阳离子交替吸附

阳离子交换作用是水化学组成重要影响因素, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-})/(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ 当量比可分析水体中阳离子交换作用^[17].据图 8(a),地下水丰、枯水期样点偏离 -1 比值线,且氯碱指数 CAI-1 和 CAI-2 均值分别为 -2.04 和 -0.03,表明地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与围岩中 Na^+ 离子发生交换作用,但作用不强.地表水丰水期样点也偏离 -1 比值线,表明阳离子交换作用弱,而枯水期比值线性斜率为 -1.2,相关系数为 0.92,说明枯水期阳离子交换作用较强.图 8(b)显示绝大部分矿山排水分布于斜率大致为 -1 的直线两侧,丰、枯水期斜率分别为 -1.14 和 -1.10,相关性系数也较高,且 CAI-1 值波动范围较大,为 -10.92 ~ -0.04,且 Na^+ 浓度是 K^+ 浓度的 0.73 ~ 25.30 倍,表明矿山排水在流过程中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与吸附于岩石表面的 Na^+ 发生较强的交换作用,使得碎屑岩中的 Na^+ 进入水体, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生沉淀导致剩余量减小,表明阳离子交换作用是影响矿山排水水化学组成的重要因素,也可以解释 Gibbs 图中有不少矿山废水样点落于控制线外的现象.

3.2.3 人类活动输入

人类活动对水体水化学演化有着重要影响,尤其是农业、工业活动和生活污水, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 等离子浓度在一定程度上能够反映人类活动对水环境的影响^[18~20].常用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 与 Cl^-/Na^+ 指示人为活动对水体硝酸盐组成影响^[21~22].图 9(a)显示,各样点呈明显的分布规律,主要集中在 3 个组(I、II 和 III 组).I 组中未受矿山排水影响的地下水、地表水和井下一中段矿坑水样点 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 较大, Cl^- 浓度较低,表明 NO_3^- 主要来自于农业活动.II 组中井下二至七中段矿坑水、矿山污水处理站排口下游地表水和周边地下水具有较低的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 和较高浓度的 Cl^- ,说明 NO_3^- 主要来自矿山及沿途农村居民点生活污水.III 组中矿山废水样点 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 小, Cl^- 浓度较低,这些样点主要是穿脉滴水 and 顶板滴水,且样点对应地表覆被为耕地,说明丰水期降雨对地表土壤淋溶作用增强,土壤中的 NO_3^- 通过降雨淋滤,渗漏进入井下,加之矿山每天通过 7 水仓疏水至地表污水处理站处理,促使了 NO_3^- 从土壤迁移至矿山排水.

据图 9(b)可知,矿山排水及矿山污水处理站排口下游的地表水样点落在其中的左上侧,具有

图7 研究区各类水体 $(K^+ + Na^+)$ 和 Cl^- 关系Fig. 7 Plots of $(K^+ + Na^+)$ and Cl^- in various water bodies图8 水体中 $(Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-})$ 与 $(Na^+ - Cl^-)$ 关系Fig. 8 Relationships between $(Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-})$ and $(Na^+ - Cl^-)$ of water in the study area图9 水体 NO_3^-/Cl^- 与 Cl^- 和 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 与 NO_3^-/Ca^{2+} 关系Fig. 9 Relationships between NO_3^-/Cl^- vs. Cl^- and SO_4^{2-}/Ca^{2+} vs. NO_3^-/Ca^{2+} of water in the study area

较高的 SO_4^{2-}/Ca^{2+} 和较低的 NO_3^-/Ca^{2+} , 受矿业活动影响显著. 而地下水样点则具有较高的 NO_3^-/Ca^{2+} 和较低 SO_4^{2-}/Ca^{2+} , 表明其受农业活动影响较强^[23].

3.2.4 硫酸盐硫同位素源解析

有研究指出, 水体中硫酸盐来源较为广泛, 主要有土壤硫酸盐溶解、大气降水、硫化物氧化、蒸发岩溶解和人类活动输入等^[15,24~26]. 硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值和

SO_4^{2-} 浓度变化关系从一定程度上也能表明 SO_4^{2-} 来源^[27,28]. 大气降水是研究区地表水及地下水主要补给来源. 由于未采集到雨水 $\delta^{34}\text{S}$ 样品, 有关研究区大气降水硫酸盐硫同位素又未见报道, 因此选用贵阳夏季降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 组成 $-8.1\text{‰} \sim -4.9\text{‰}$ 作为本文识别岩溶水中大气降水溶解硫酸盐来源的参考值^[29]. 由于硫化物矿物氧化产物以硫酸盐为主, 在硫酸盐形成过程中硫同位素基本不分馏^[30], 硫化物氧化不仅使水中溶解硫酸盐浓度升高, 也会导致水中 $\delta^{34}\text{S}$ 组成与矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 相近. 据前人对紫木函金矿床矿石和岩石硫同位素组成研究发现, 矿石中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-13.49\text{‰} \sim 7.47\text{‰}$, 均值为 -0.46‰ ; 毒砂 $\delta^{34}\text{S}$ 为 1.95‰ ; 雄黄 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $0.80\text{‰} \sim 2.73\text{‰}$, 均值为 1.96‰ ^[6,31,32]. 图 10 显示, 未受矿山排水影响的地下水和地表水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏正, 分别为 $0.53\text{‰} \sim 1.62\text{‰}$ 和 $0.70\text{‰} \sim 1.38\text{‰}$, 主要位于雄黄矿 $\delta^{34}\text{S}$ 变化区间内, 说明其 SO_4^{2-} 主要来源于雄黄矿氧化. 而矿山废水及其排口下游地表水和地下水 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围处于雄黄矿与大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间, 且在井下一中段显见条带状雄黄矿, 雄黄矿氧化现象明显, 说明其主要受雄黄矿氧化和大气降水两个端元混合作用影响, 同时 $\delta^{34}\text{S}$ 值也处于黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 变化区间内, 表明黄铁矿对矿山废水中的 SO_4^{2-} 也有一定贡献.

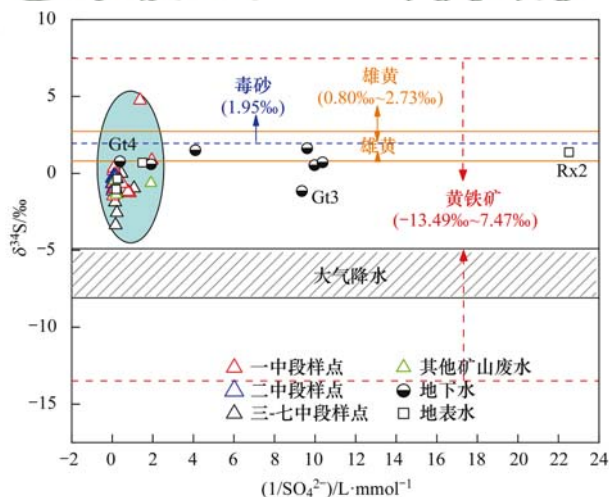


图 10 研究区水体中 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $(1/\text{SO}_4^{2-})$ 关系

Fig. 10 Relationships between $\delta^{34}\text{S}$ and $(1/\text{SO}_4^{2-})$ of water in the study area

3.2.5 主成分分析(PCA)

为进一步了解研究区水体水文地球化学过程及控制因素, 选取现场参数、主要离子和饱和指数进行主成分分析(PCA), 经 KMO 度量及 Bartlett 球型度检验, 选取特征值大于 1 的为主因子, 得到 3 个主因子, 丰、枯水期方差累积贡献率为 87.76%、85% (图 11), 能够反映样品水化学信息.

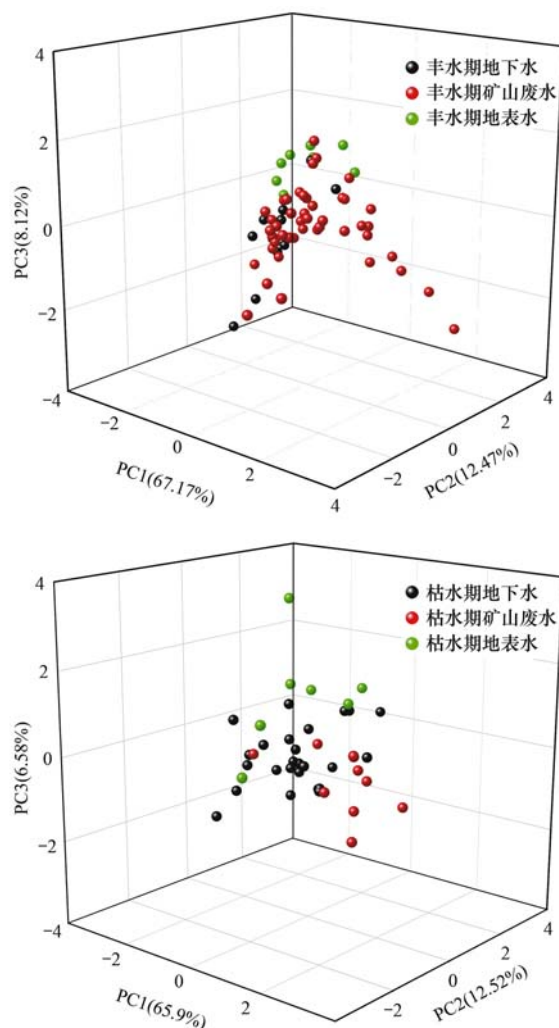


图 11 研究区各水体主要成分的主成分分析

Fig. 11 Principal component analysis of main components of various water bodies

F1 因子贡献率丰、枯水期分别为 67.17% 和 65.90%, 主要载荷为总硬度、EC、TDS、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 且均与 F1 呈正相关, 表明 SO_4^{2-} 离子显著影响了水体水文地球化学过程, 硫酸广泛参与了碳酸盐岩和硅酸盐岩的溶解. 根据 3.2.1 和 3.2.4 节分析可知, SO_4^{2-} 主要来源: 一是地层中雄黄、黄铁矿和毒砂等含硫矿物的氧化溶解; 二是矿山废水疏排至矿山污水处理站达标处理后排至太平洞小溪, 并在沿途径流过程中补给至地下水中. 研究区地表水背景点 Rx1 的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $4.15 \sim 8.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而矿山污水处理站排水 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $462.81 \sim 488.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 排口下游地表水样点 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 沿途依次为 424.34 、 396.41 和 $387.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 地下水 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 由排口上游的背景值点 Gt2 (祭山坡泉点) 的 $7.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至排口下游 Gt10 (响水龙潭) 地下水出口的 $126.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可见地表水对地下水 SO_4^{2-} 的输入贡献不可忽视. 因此 F1 因子代表了硫化物矿物氧化及采矿活动对水化学组分的影响.

F2 因子贡献率丰、枯水期分别为 12.47% 和 12.52%, 其中丰水期主要载荷为 SI-CaCO_3 、 $\text{SI-CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 SI-CaF , 枯水期主要为 SI-CaCO_3 和 Cl^- , 表明了碳酸盐岩和萤石溶解对水体的影响。

F3 因子贡献率丰、枯水期分别为 8.12% 和 6.58%, 主要载荷为 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 F^- , 这与农业活动中的化肥施用和农村居民生活污水直排有关^[33]。

4 结论

(1) 研究区丰、枯水期未受金矿开采活动影响的地下水和地表水以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 为主, 水化学类型均为 Ca-HCO_3 型。而矿山废水、矿山污水处理站排口下游地表水及其周边地下水离子以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 为主, 水化学类型由 Ca-HCO_3 型逐步演化为 Ca-SO_4 型, 金矿开采活动强烈地改变了该流域水文地球化学特征。

(2) 各类水体水化学和 $\delta^{34}\text{S}$ 表明: 未受金矿开采活动影响的地下水和地表水主要受岩石风化作用控制, 碳酸、硫酸和硝酸共同溶蚀灰岩和白云质灰岩贡献了主要离子组分, $\delta^{34}\text{S}$ 值偏正, SO_4^{2-} 主要来源于雄黄矿的氧化。而受金矿开采影响的矿山废水及其下游受纳水体水化学组成主要受碳酸盐岩和硅酸盐矿物溶蚀作用控制, SO_4^{2-} 是特征组分, 且 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负, SO_4^{2-} 主要受雄黄矿氧化和大气降水两个端元混合作用的影响, 黄铁矿也有一定贡献, 水化学组分受矿业活动影响显著。地下水丰、枯水期和地表水丰水期阳离子交换作用不明显, 而矿山废水阳离子交换作用较强。与此同时, 各类水体中 NO_3^- 主要来源于农业化肥的氮流失和居民生活污水的排放。

(3) 硫化物矿物氧化及采矿活动是矿山废水及其下游受纳水体水化学组成的主要控制因素, 而未受金矿开采影响的地下水、地表水主要受水-岩(碳酸盐岩)相互作用的影响, 农业化肥施用和农村生活污水直排也有一定贡献。

致谢: 特别感谢贵州金兴黄金矿业有限责任公司李永胜总经理、余会云经理和王发贵工程师对论文野外采样工作的大力支持; 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室尹祚莹老师、杨秀群老师和樊宇红老师在样品测试方面提供的大力帮助, 在此表示衷心感谢!

参考文献:

[1] Zhang H T, Xu G Q, Zhan H B, *et al.* Identification of hydrogeochemical processes and transport paths of a multi-aquifer system in closed mining regions [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, **589**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125344.

[2] 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 等. 珠江源区小黄泥河流域地表

水水化学组成特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2022, **43** (4): 1885-1897.

- Tu C L, Yi L H, He C Z, *et al.* Hydrochemical composition characteristics and control factors of Xiaohuangni River basin in the upper Pearl River [J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (4): 1885-1897.
- [3] Heidel C, Tichomirowa M. The isotopic composition of sulfate from anaerobic and low oxygen pyrite oxidation experiments with ferric iron — new insights into oxidation mechanisms [J]. *Chemical Geology*, 2011, **281**(3-4): 305-316.
- [4] Pu J B, Yuan D X, Zhang C, *et al.* Hydrogeochemistry and possible sulfate sources in karst groundwater in Chongqing, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68**(1): 159-168.
- [5] Hu R Z, Su W C, Bi X W, *et al.* Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China [J]. *Mineralium Deposita*, 2002, **37**(5): 378-392.
- [6] 蔡应雄, 杨红梅, 卢山松, 等. 黔西南紫木垭金矿床成矿物质来源: S-C-O-Pb-Sr 同位素制约[J]. *地球科学*, 2021, **46** (12): 4316-4333.
- Cai Y X, Yang H M, Lu S S, *et al.* Sources of ore-forming materials of zimudang gold deposit in Southwest Guizhou, China: constraints from S-C-O-Pb-Sr isotope geochemistry [J]. *Earth Science*, 2021, **46**(12): 4316-4333.
- [7] Wu P, Tang C Y, Zhu L J, *et al.* Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, Southwest China [J]. *Hydrological Processes*, 2009, **23** (14): 2012-2022.
- [8] 李学先. 酸性矿山废水影响下喀斯特流域水文地球化学特征及演化规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [9] Sun J, Takahashi Y, Stroosnider W H J, *et al.* Tracing and quantifying contributions of end members to karst water at a coalfield in southwest China [J]. *Chemosphere*, 2019, **234**: 777-788.
- [10] Singh G, Rishi M S, Herojeet R, *et al.* Multivariate analysis and geochemical signatures of groundwater in the agricultural dominated taluks of Jalandhar district, Punjab, India [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, **208**, doi: 10.1016/j.gexplo.2019.106395.
- [11] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea [J]. *Journal of Hydrology*, 2001, **253**(1-4): 194-210.
- [12] Zhao R Y, Liu Z Q, Dong L L, *et al.* The fates of CO_2 generated by H_2SO_4 and/or HNO_3 during the dissolution of carbonate and their influences on the karst-related carbon cycle [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, **597**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125746.
- [13] 曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 等. 贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算[J]. *环境科学*, 2021, **42**(4): 1761-1771.
- Cao X X, Wu P, Yang S D, *et al.* Hydrochemistry characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Caohai Lake wetland catchment of Guizhou Province [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1761-1771.
- [14] 杨森, 李义连, 姜凤成, 等. 高店子幅水化学特征及水质评价[J]. *地质科技情报*, 2019, **38**(2): 226-234.
- Yang S, Li Y L, Jiang F C, *et al.* Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Gaodianzi map-area [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, **38**(2): 226-234.
- [15] Ren K, Zeng J, Liang J P, *et al.* Impacts of acid mine drainage on karst aquifers: evidence from hydrogeochemistry, stable sulfur and oxygen isotopes [J]. *Science of the Total Environment*,

- 2021, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143223.
- [16] Samborska K, Halas S. ^{34}S and ^{18}O in dissolved sulfate as tracers of hydrogeochemical evolution of the Triassic carbonate aquifer exposed to intense groundwater exploitation (Olkusz-Zawiercie region, Southern Poland) [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25** (9): 1397-1414.
- [17] Liu P, Hoth N, Drebenstedt C, *et al.* Hydro-geochemical paths of multi-layer groundwater system in coal mining regions — using multivariate statistics and geochemical modeling approaches [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1-14.
- [18] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (3): 1184-1196.
- Liu S T, Zhang D, Li Y H, *et al.* Water sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1184-1196.
- [19] Yang J, Ye M, Tang Z H, *et al.* Using cluster analysis for understanding spatial and temporal patterns and controlling factors of groundwater geochemistry in a regional aquifer [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, **583**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.124594.
- [20] Liu J T, Peng Y M, Li C S, *et al.* An investigation into the hydrochemistry, quality and risk to human health of groundwater in the central region of Shandong Province, North China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125416.
- [21] 吴锡松, 张强, 姜光辉, 等. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化 [J]. *中国岩溶*, 2020, **39** (2): 164-172.
- Wu X S, Zhang Q, Jiang G H, *et al.* Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin [J]. *Carsologica Sinica*, 2020, **39** (2): 164-172.
- [22] 田永著, 韩志伟, 赵然, 等. 岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (7): 3157-3164.
- Tian Y Z, Han Z W, Zhao R, *et al.* Analysis of nitrate sources in different waters of a karst basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (7): 3157-3164.
- [23] 杨芬, 高柏, 葛勤, 等. 信江流域地下水水化学特征及形成机制 [J]. *科学技术与工程*, 2021, **21** (9): 3505-3512.
- Yang F, Gao B, Ge Q, *et al.* Hydro-chemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Xinjiang River Basin [J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, **21** (9): 3505-3512.
- [24] Liu C Q, Lang Y C, Satake H, *et al.* Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (15): 5421-5427.
- [25] Szykiewicz A, Newton B T, Timmons S S, *et al.* The sources and budget for dissolved sulfate in a fractured carbonate aquifer, southern Sacramento Mountains, New Mexico, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27** (8): 1451-1462.
- [26] Li X X, Wu P, Han Z W, *et al.* Effects of mining activities on evolution of water quality of karst waters in midwestern Guizhou, China: evidences from hydrochemistry and isotopic composition [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25** (2): 1220-1230.
- [27] Sharma S, Sack A, Adams J P, *et al.* Isotopic evidence of enhanced carbonate dissolution at a coal mine drainage site in Allegheny County, Pennsylvania, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **29**: 32-42.
- [28] Li Q G, Wu P, Zha X F, *et al.* Effects of mining activities on evolution of water chemistry in coal-bearing aquifers in karst region of midwestern Guizhou, China: evidences from $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon and $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25** (18): 18038-18048.
- [29] 肖红伟. 贵阳市大气降水硫氮同位素地球化学研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2011.
- [30] Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, **48** (12): 2669-2678.
- [31] 王泽鹏, 夏勇, 宋谢炎, 等. 黔西南灰家堡卡林型金矿田硫铅同位素组成及成矿物质来源研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, **32** (6): 746-752, 758.
- Wang Z P, Xia y, Song X Y, *et al.* Sulfur and lead isotopic composition of the Huijiabao Carlin-type gold field and the ore-forming material sources in southwest of Guizhou [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, **32** (6): 746-752, 758.
- [32] 彭义伟, 顾雪祥, 章永梅, 等. 黔西南灰家堡金矿田成矿流体来源及演化: 流体包裹体和稳定同位素证据 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, **33** (5): 666-680.
- Peng Y W, Gu X X, Zhang Y M, *et al.* Source and Evolution of ore-forming fluid of the Huijiabao gold field, southwestern Guizhou: evidences from fluid inclusions and stable isotopes [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, **33** (5): 666-680.
- [33] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 等. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制 [J]. *水文地质工程地质*, 2021, **48** (3): 62-71.
- Zhang C C, Hou X W, Li X Q, *et al.* Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, **48** (3): 62-71.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)