

王家录, 任娟, 王勇, 李维杰, 娄昭, 陈佳. 2020. 贵州夜郎湖表层水体地球化学昼夜变化及其影响因素. 热带地理, 40 (2): 335-345.

Wang Jialu, Ren Juan, Wang Yong, Li Weijie, Lou Zhao and Chen Jia. 2020. Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in the Surface Water of the Yelanghu Reservoir in Puding, Guizhou Province. *Tropical Geography*, 40 (2): 335-345.

贵州夜郎湖表层水体地球化学昼夜变化 及其影响因素

王家录^{1,2}, 任娟¹, 王勇¹, 李维杰¹, 娄昭², 陈佳³

(1. 西南大学地理科学学院/岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 安顺学院资源与环境工程学院, 贵州 安顺 561000; 3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100)

摘 要: 为探究岩溶水库水文地球化学行为过程, 对贵州普定夜郎湖表层水体进行了为期3 d的高分辨率昼夜监测。结果表明: 1) 多变的天气和水文条件叠加导致水体离子指标昼夜变化不显著, 规律性较差。而水温、DO、pH值、SpC、Slc、 $p\text{CO}_2$ 等常规理化指标受水温变化和生物作用表现出明显的昼夜波动。2) 利用亨利常数和主成分分析, 得到温度变化、生物作用、人类活动、水库的蓄水与放水对夜郎湖水库水文地球化学特征变化的贡献率分别为21.66%、17.28%、14.08%和10.22%, 说明作用于水库水文地球化学行为的因子具有多元性。3) $\delta^{18}\text{O}$ 表现出与DO一致的波动趋势, 即白天上升, 晚上下降, 反映在短时间尺度上, 氢氧稳定同位素变化受控于生物过程(主要是呼吸作用过程); 而对比水库水体和大气降水的 $d\text{-excess}$ (d 值)发现, 水库水体的 d 值(8.21‰)显著低于当地大气降水的 d 值(9.64‰), 说明在长时间尺度上, 主要受蒸发效应引起的不平衡分馏影响。

关键词: 表层湖水; 水化学; 氢氧稳定同位素; 昼夜变化; 夜郎湖; 贵州

中图分类号: P342; X142 **文献标志码:** A

DOI: 10.13284/j.cnki.rddl.003214

文章编号: 1001-5221(2020)02-0335-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



水库是一种介于河流和湖泊之间, 水文特征变化迅速且受人类调控明显的半人工半自然的水体(林秋奇等, 2001)。西南地区是全球碳酸盐岩集中连片分布区, 区内地势起伏大, 水库建设密度高, 特殊的地质背景和水文结构, 使岩溶水库与非岩溶水库在水文地球化学和生态环境等方面均存在较大差异(杨明德, 1998)。前人研究表明, 自然条件下的岩溶水文系统对环境变化敏感, 存在季节、昼夜和小时、甚至分钟的变化(Yuan, 1997; Liu et al., 2007; 于正良等, 2015; Zhang et al., 2016; Li et al., 2017)。岩溶水库作为一种半人工半自然的水体类型, 同时叠加了自然环境变化和人类活动的双重影响, 其水文地球化学变化特征可能更加显著。

目前, 已开展的高分辨率岩溶水文系统研究中, 对岩溶泉和地表溪流的研究较多, 如Jiang等(2013)通过研究重庆金佛山水房泉生物地球化学过程的昼夜变化, 发现生物地球化学过程会产生碳酸盐岩的溶蚀沉淀差异; 于正良等(2015)在Jiang等(2013)的基础上, 定量计算出了水温和生物地球化学过程对地下水 CO_2 分压的贡献; 莫雪等(2014)研究了广西官村地表溪流溶解无机碳(DIC)的昼夜变化特征, 得到溪流DIC的变化过程受到水生植物新陈代谢过程的影响; 张陶(2014)在莫雪等(2014)研究的基础上, 同时在上下游设立监测点, 结果发现水生植物生物过程、水温以及脱气作用共同控制着岩溶地表溪流内部物质循环过

收稿日期: 2019-10-18; **修回日期:** 2019-12-12

基金项目: 贵州省科技合作计划项目(黔科合LH字[2015]7702号、黔科合LH字[2017]7059号); 贵州省科技计划院士工作站项目(黔科合平台人才[2016]5602号)

作者简介: 王家录(1969—), 男, 贵州织金人, 副教授, 博士生, 主要研究方向为岩溶环境与全球变化, (E-mail) lu226@163.com;

通信作者: 王勇(1975—), 男, 山西柳林人, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为自然地理与环境演化, (E-mail) 190966549@qq.com。

程。然而,对岩溶水库的研究却仍处于初步阶段,并多以季节变化为主,且主要集中关注于水—气界面 CO_2 通量方面,如吕迎春等(2007)对贵州红枫湖和百花湖水库的研究,李建鸿等(2015)对大龙洞水库的研究和赵宗权等(2018)对龙滩水库的研究等,但这些研究都忽略了自然和人为双重影响下水文地球化学过程。此外,Nimick等(2011)研究表明,水体水化学参数在一年中的任何时刻都可能发生变化,且其中一些参数的变化幅度还与年际变幅相当。因此,研究岩溶水库昼夜变化特征,对于解译水文、水质数据,区分自然因素和人类活动对水库生态环境的影响具有重要作用。

为此,选取典型岩溶水库——贵州夜郎湖水库为研究对象,拟通过分析水库水文地球化学参数和氢氧稳定同位素变化特征,探究水库地球化学指标在昼夜时间尺度上的变化幅度及其机制,以期为深刻理解水质变化的驱动因素提供更多依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

夜郎湖水库($26^{\circ}20'40''$ — $26^{\circ}26'02''$ N、 $105^{\circ}40'26''$ — $105^{\circ}48'22''$ E)位于贵州省安顺市普定县境内(图1),于1995年建成发电,为不完全年调节水库。水库地面高程约1 000~1 600 m,呈西—东方向展布,乌江南源三岔河及其支流白水河是其主要补给源。坝址控制流域面积为5 871 km^2 ,年径流量为33.8 亿 m^3 ,总库容为4.2 亿 m^3 (唐黎等,2017)。地质构造上,库区出露地层为三叠系下统安顺组(T_1a)白云岩及白云质灰岩和大冶组(T_1d)

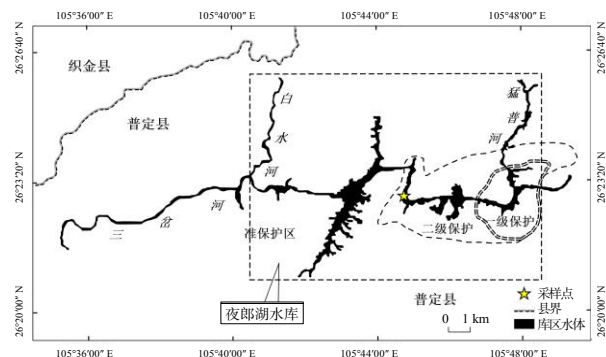
薄层灰岩地层,区内岩溶地貌发育典型,峰丛洼地、漏斗和坡立谷等岩溶形态广泛分布。库区属北亚热带湿润性季风气候,雨热同期。据多年观测资料(普定县人民政府,2017),库区年均温为 15.1°C ,年均降水量为1 396.6 mm,大气降水季节分配不均,多集中在4—10月,约占全年总降水量的80%。

1.2 样品采集与测定

1.2.1 样品采集 根据夜郎湖水库的流域特征,选取2018-08-26 T 16:00至2018-08-29 T 14:00为研究时段,库区中部二级保护区内的河道主流右岸的表层水体作为取样点,取样点水深约5 m,取样位置如图1所示。野外作业共历时72 h。获取数据包括基础物理化学指标、常量阴阳离子和氢氧稳定同位素。其中阳离子、阴离子和氢氧稳定同位素水样分别用50、550和10 mL的干净聚乙烯瓶采集,取样前,阳离子和氢氧稳定同位素取样瓶用1:3硝酸预先浸泡48 h后用超纯水润洗3次,现场取样时用样品润洗3次,取完阳离子样后加入1:1优级纯硝酸酸化使pH值 ≤ 2 ,以保证离子活性,阴离子取样瓶取样前用样品润洗3次。所有样品采集完成后,快速运回实验室, 4°C 冷藏至检测。阴、阳离子和氢氧稳定同位素水样采集时间均为1次/2 h,其中阴、阳离子各采集36组,氢氧稳定同位素采集33组,共105组。

1.2.2 样品测定 现场利用德国碱度计测定水中 HCO_3^- ,测定精度为0.1 mol/L;利用multi3420便携式多参数水质分析仪(美国WTW公司)测定水中常规理化指标,包括pH值、溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)、电导率(Specific Conductance, SpC)、水温,精度分别为0.01、0.01 mg/L、 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 0.1°C 。现场测定时间与样品采集时间一致,为1次/2 h。

水体阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 水样用ICP-OES(美国Perkin Elmer公司)测定,仪器检测下限为0.001 mg/L,连续5次样品标准误差 $\leq 2\%$;阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})用Dionex Aquion型离子色谱仪(德国Thermo Fisher公司)测定,仪器测量精度为0.001 mg/L。氢氧稳定同位素使用型号为IWA-912的连续流同位素质谱仪(美国LGR公司)测定, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 典型精度分别为 $\pm 1.2\text{‰}$ 、 $\pm 0.3\text{‰}$,实际运行精度优于 $\pm 0.5\text{‰}$ 、 $\pm 0.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值和 δD 值均以V-SMOW标准给出。阴、阳离子分析在西南大学岩溶环境重庆市重点实验室完成,氢氧稳定同位素分析在地球化学与同位素实验室完成。



注:据文献(唐黎等,2017)修改。

图1 研究区区位及取样点位置

Fig.1 Location and sampling sites of the study area

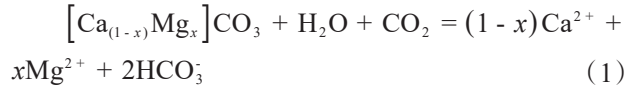
1.3 数据获取和处理

研究区设有 HOBO 小型气象站 (美国 ONSET 公司) 自动记录气温和降水等气象数据, 仪器设置间隔时间为 1 h, 精度为 1%。此外, 根据现场监测和实验分析得到的水温、pH 值、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等参数, 利用 WATSPEC 软件计算得到水体的 CO_2 分压 (Partial Pressure of CO_2 , pCO_2) 和方解石饱和指数 (Calcite Saturation Index, SIc)。

2 结果分析

夜郎湖水库中的阴阳离子浓度具有较大差异 (图 2)。阴离子浓度大小依次为 $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$, 平均浓度分别为 118.1、94.28、14.33 和 5.95 mg/L; 阳离子浓度大小依次为 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$, 平均浓度分别为 52.49、11.98、9.15 和 2.48 mg/L。流域出露地层以灰岩和白云岩为主, 根据水—岩作用, 气 (CO_2)—液 (H_2O)—固 $\{[Ca_{(1-x)}Mg_x]CO_3\}$ 三相在开放系统中会富集 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子

(袁道先等, 2016), 其方程式为:



此外, 黔西地区受海西—燕山构造旋回期内造山运动的影响, 区内形成大量变质岩, 其中二叠系上统煤系地层常与三叠系碳酸盐岩地层上下成层 (陈贞龙, 2010; 王安华等, 2010)。普定县是贵州省的重要产煤区, 因此补给水库的水体在流经煤系地层后, 因黄铁矿发生氧化, 导致硫酸盐浓度增高, 水体中往往含有较多的 SO_4^{2-} 。故夜郎湖水库水体受水—岩作用和含煤层基岩的影响, 其水化学类型为 $Ca-HCO_3 \cdot SO_4$ 型。

离子指标中, 除了 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 显现出微弱的昼夜变化, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等均未表现出明显的昼夜波动 (见图 2); 在水体理化指标波动上, 常规理化指标表现出显著的昼夜波动特征, 但离子指标变化不明显: 其中, 常规理化指标水温、DO、pH 值、SIc、SpC 和 pCO_2 的变化具有较强的规律性, 前四者均在白天上升、夜晚下降, 而 SpC 和 pCO_2 则相反, 白天下降、夜晚上升 (图 3)。此外, 从水库的氢氧稳定同位素走势来看, 除了 28 日凌晨 T 00:00 有一次较小幅度的上升外, 其余时段与常规理化指标变化趋势相似, 即具有一定规律性, 表现为夜间偏重, 白天偏轻。夜郎湖水库水体理化指标及氢氧稳定同位素昼夜变化特征具体见下文讨论部分。

3 讨论

3.1 夜郎湖水库表层水体理化指标昼夜变化及其影响因素

3.1.1 离子指标昼夜变化 与天然湖泊不同, 人工水库不仅受到自然因素的影响, 还受到人类活动的调控。一方面, 监测期间库区天气变化较快, 时晴时阴, 且气温的极值出现时间不一致。监测前期 (08-25 T 16:00—08-26 T 04:00) 和后期 (08-28 T 08:00—14:00) 为晴朗天气, 监测中期 (08-26 T 06:00—08-28 T 06:00) 以阴天为主, 其中, 08-27 T 20:00—08-28 T 00:00 间有小雨, 4 h 内降水量达 0.6 mm, 是期间唯一的一次降雨 (图 4)。气温在白天上升, 最高温出现于午后 T 14:00—15:30, 夜晚气温下降; 8 月 26 日和 29 日最低温出现于日出前后 T 06:30 左右, 8 月 27 日和 28 日出现于凌晨 T 00:30 左右, 表现出晴朗天气和阴雨天气的明显差异。另一方面, 水库还会不定期蓄水放水: 取样点水位

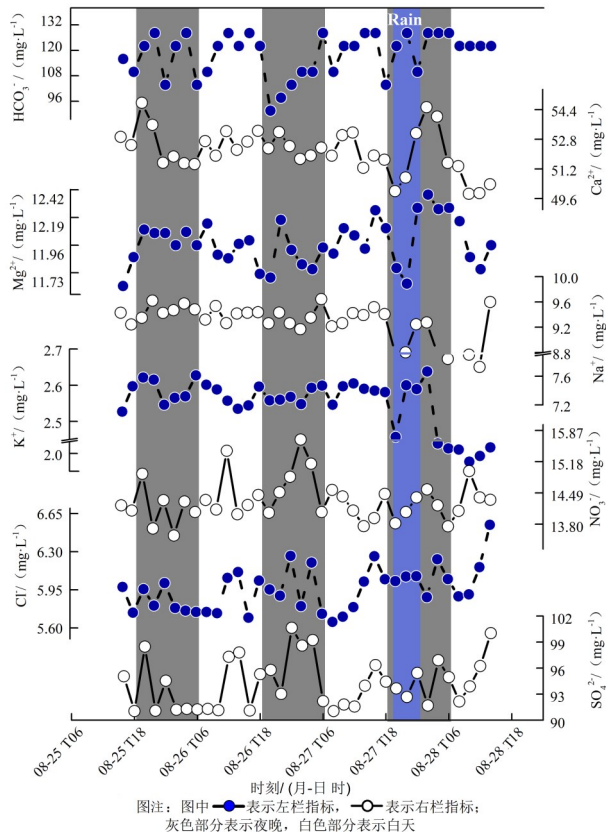


图 2 夜郎湖水离子指标昼夜变化

Fig. 2 Diel variation of ion parameters of the Yelanghu reservoir water

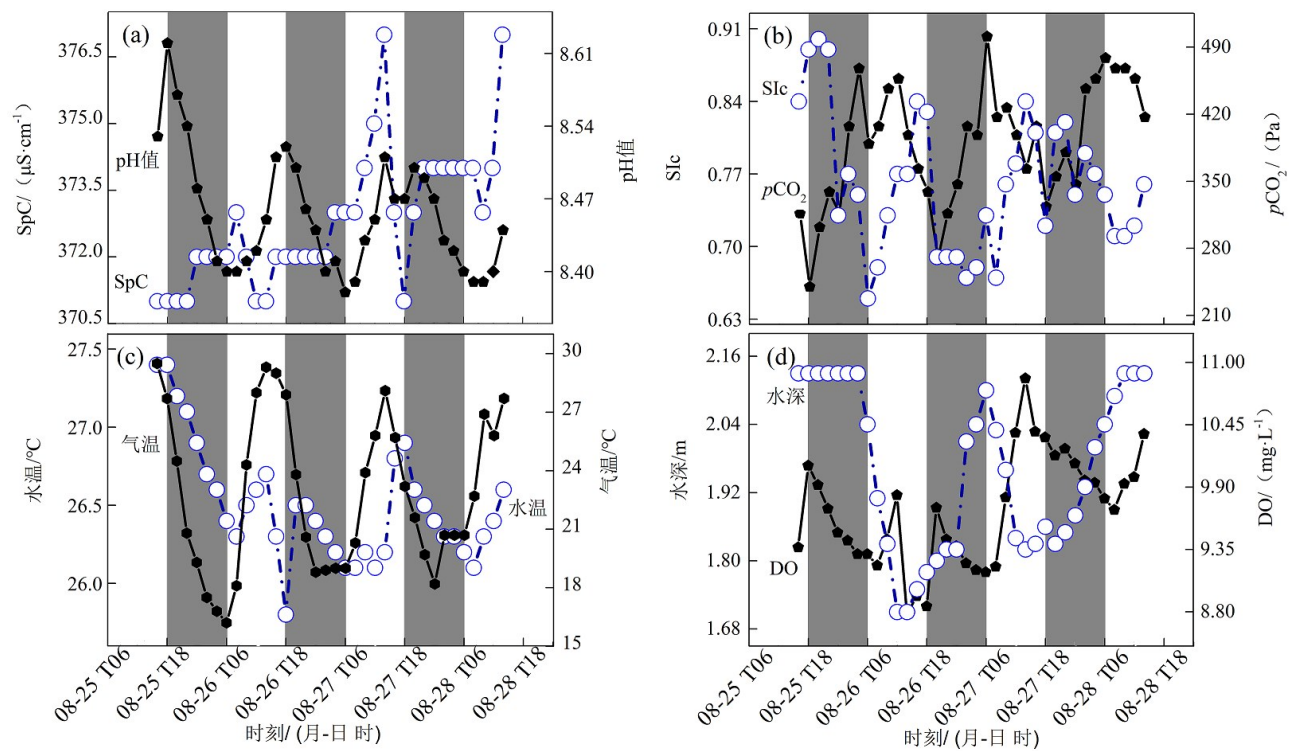


图3 夜郎湖水常规理化指标昼夜变化

Fig. 3 Diel variation of physical-chemistry parameters of the Yelanghu reservoir water

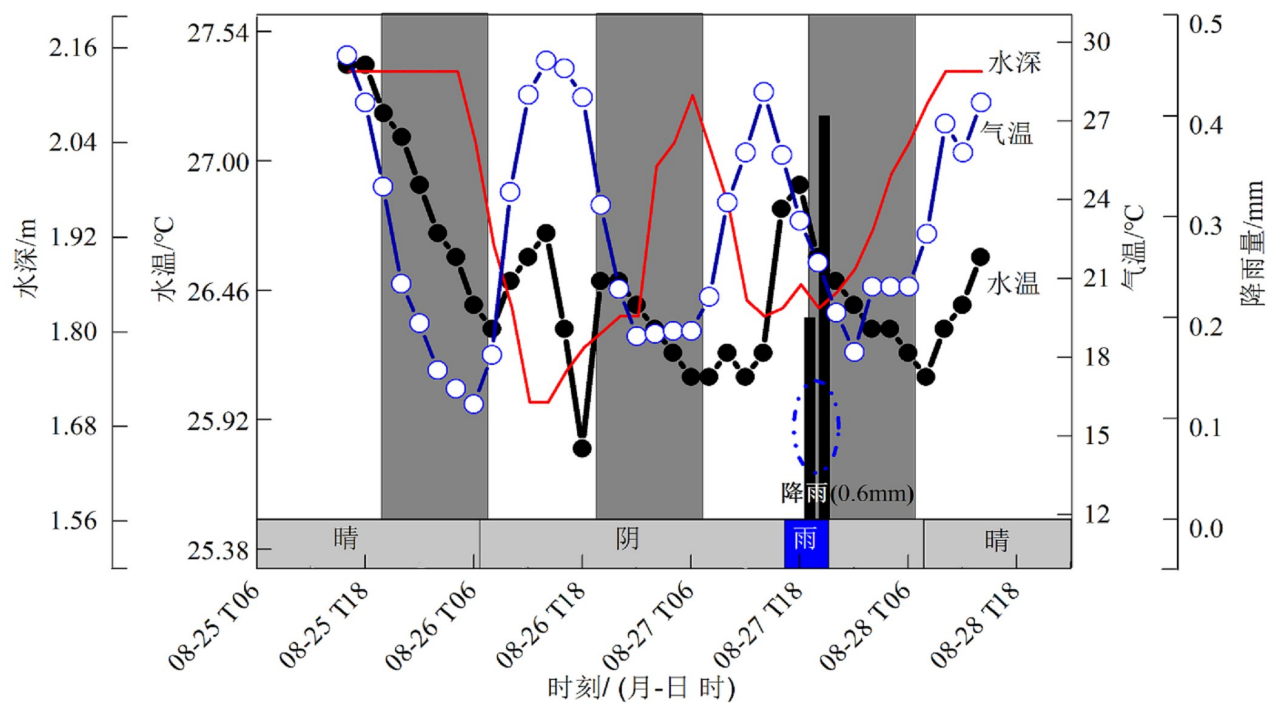


图4 夜郎湖水库气象和水文状况

Fig. 4 Meteorological and hydrologic condition of the Yelanghu reservoir

共出现2次较大幅度的下降,一般在1~2 h内完成,水位下降持续时间均12 h左右,下降深度分别达42和21 cm。综上,取样点水体不断与周围水体进行补充交换,导致水温的变化不完全服从气温变化规律(见图4),且在水温和气温的相关性分析中,两者未能通过显著性检验($P<0.05$),表明不稳定的气象条件和水文条件叠加,导致了水体离子指标受影响,波动不平稳,规律性差(见图2)。

表1 夜郎湖水库离子指标变异系数和波动幅度

Table 1 Variation coefficient and fluctuation range of hydro chemical indices of the Yelanghu reservoir

指标	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
平均值	2.48	9.15	52.49	11.98	5.95	94.28	14.33	118.10
标准差	0.21	0.54	0.91	0.19	0.20	2.92	0.46	10.22
变异系数 CV	0.09	0.06	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.09
波动幅度/%	26.84	19.86	6.49	6.14	13.62	9.55	13.54	28.57

注: 样本量 $n=36$; 波动幅度=(最大值-最小值)/最大值。

3.1.2 常规理化指标昼夜变化及水库水文地球化学特征影响因素 夜郎湖水库的常规理化指标较为不同,如水温、DO、pH值和SpC等显现出了明显的昼夜变化(见图3)。对各指标进行相关系分析(表2),发现水温与pH值和SIc呈显著正相关,与 $p\text{CO}_2$ 和SpC分别为显著和不显著负相关,说明温度变化可能引起水—气界面 CO_2 浓度变化,从而造成水体溶蚀沉淀方向的差异,具体表现为:夜间水温下降, CO_2 浓度上升造成水体pH值下降,方解石遭受溶蚀,从而引起SpC上升;而白天则发生相反的过程。这种温度变化对水库水化学具体影响程度,

水化学指标波动幅度和变异系数(CV)可以表征数据变化的绝对范围和离散程度。从表1可以看出,各指标变化的绝对范围较小,波动最大的为 HCO_3^- 和 K^+ ,分别为28.57%和26.84%。CV值和波动范围大体一致,最大的为 HCO_3^- 和 K^+ ,均为0.09,未超过0.1,因此夜郎湖水库各离子指标本身波动幅度小,值域趋于集中,这可能使各指标的微弱变化被放大,因而规律性较差。

可通过计算温度对亨利常数的影响来评估(莫雪等, 2014; 于正良等, 2015),其计算公式为:

$$F = \left[(K_h \max - K_h \min) / K_h \max \right] \div \left[(p\text{CO}_2 \max - p\text{CO}_2 \min) / p\text{CO}_2 \max \right] \quad (2)$$

式中: $K_h \max$ 、 $K_h \min$ 分别为当日温度最低、最高时的亨利常数; $p\text{CO}_2 \max$ 、 $p\text{CO}_2 \min$ 分别为当时最高、最低的 $p\text{CO}_2$ 值。

从表3可知,温度变化对 $p\text{CO}_2$ 的影响范围介于20.72%~24.83%,平均值为22.45%,表明水温确实影响了夜郎湖水库地球化学昼夜变化特征,但所占比例较小。前人研究表明,除温度变化外,生物作用也是影响水体水质变化的重要因素(Parker et al., 2005; Hayashi et al., 2012; Pu et al., 2017; 王奇岗等, 2019)。不同之处在于前者属于物理驱动,通过引起水—气界面 CO_2 和 O_2 浓度梯度的变化参与,表现为温度越高,水体的 CO_2 和 O_2 溶解能力越低;后者属于生物驱动,通过水生植物的光合作用与呼吸作用改变水中 CO_2 和 O_2 浓度,表现为白天水生植物利用光合作用吸收 CO_2 ,释放 O_2 ,夜晚呼吸作用吸收 O_2 ,释放 CO_2 。

表2 夜郎湖各理化指标相关关系

Table 2 Correlation between physicochemical indices of the Yelanghu Reservoir

指标	SpC	DO	pH值	水温	SIc	$p\text{CO}_2$
SpC	1	0.548**	-0.286	-0.518**	-0.045	0.422*
DO		1	0.237	0.178	0.324	-0.036
pH值			1	0.634**	0.784**	-0.814**
水温				1	0.475**	-0.533**
SIc					1	-0.296
$p\text{CO}_2$						1

注: **表示 $p<0.01$, *表示 $p<0.05$ 。

表3 温度变化对 $p\text{CO}_2$ 的影响

Table 3 Influence of temperature on CO_2 partial pressure

时间	$(K_h \max - K_h \min) / K_h \max$	$(p\text{CO}_2 \max - p\text{CO}_2 \min) / p\text{CO}_2 \max$	温度变化对 $p\text{CO}_2$ 变化的影响率/%
2018-08-26	0.087 989 161	0.424 560 063	20.72
2018-08-27	0.087 989 161	0.354 345 771	24.83
2018-08-28	0.108 749 062	0.498 812 766	21.80

DIC表示水体溶解无机碳浓度,一般受水-岩作用和生物过程影响(袁道先等,2016),在pH值介于7.8~8.8的水体中,碳酸化合物以 HCO_3^- 的形式存在(沈照理等,1993)。样点水体pH值变化范围为8.38~8.52,均值为8.44,因此DIC可用 HCO_3^- 浓度表示。正常情况下,在水量较大、水流平缓且没有外来物质输入条件下,水-岩作用不会造成DIC波动,故夜郎湖水库的DIC变化可能是生物作用的结果。白天,水生植物通过光合作用利用CA(碳酸酐酶)将 HCO_3^- 转化为 CO_2 (刘再华,2001;李强;2004;Shen et al., 2017),合成有机质和释放DO, HCO_3^- 浓度下降;夜晚,水生植物通过呼吸作用消耗有机质和DO,并将释放的 CO_2 重新转化为 HCO_3^- , HCO_3^- 浓度升高,所以 HCO_3^- 呈现出明显的昼夜变化规律。如前所述,受监测期内多变的水文条件和天气条件影响,夜郎湖水库的大部分离子指标波动较为混乱,但就 HCO_3^- 而言,在白天与夜晚交接处,可以明显看出 HCO_3^- 在白天降低,夜晚升高(见图2),表明生物作用是 HCO_3^- 变化的主要影响因素。

温度变化和生物作用对水化学影响程度可以根据主成分分析方法(PCA)获得。表4中,PC1中载荷较高的有pH值、水温、 $p\text{CO}_2$ 和SIc,指示了物理驱动的影响,其方差贡献率为21.66%,与3.1.2小节通过亨利常数计算得到的平均值(22.45%)基本一致(由于本文涉及其他因子对比,为保证数据

一致性,统一采用PCA值)。PC2载荷较高的有 HCO_3^- 、DO、SpC、SIc、气温等,反映了生物作用对水文地球化学的影响,其方差贡献率为17.28%。因而,物理作用要大于生物作用,这与其他学者的研究结论(Jiang et al.,2013;莫雪等,2014;于正良等,2015;张陶等,2016)不同,这可能与研究期间多阴天,生物作用较弱有关,也可能与夜郎湖水库属于人工水库,与人类活动的参与有一定联系。

在PCA结果中,物理因素和生物因素的累积方差贡献率共为38.94%,显示还有其他要素影响研究点的水化学特征。表4中PC3和PC4表现出了较高的方差贡献率,分别为14.08%和10.22%,其中PC3载荷较高的有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等,PC4中载荷较高的为水位、 K^+ 等。野外作业期间,发现常有村民在样点附近清洗衣物、游泳、放牧和钓鱼等,这些活动会造成大量的污染物进入水体,如洗涤剂和牲畜粪便等,PC3中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 属于典型的人类污染成分,广泛存在于洗涤剂、人体汗液和牲畜粪便等中(申献辰等,1994),因此PC3指示了人类活动的影响。而水库不定期放水使取样点水位发生涨落,因此PC4指示了水库蓄水与放水的影响。PC5和PC6方差贡献率较小,不具代表性,在此不讨论。

综上所述,温度变化、水生植物的生物作用、人类活动和水库的蓄水与放水均对夜郎湖水库水文地球化学具有一定的影响,但各因素所占的绝对比例较小,表明水库水体作为半人工半自然水体,同时受到多种环境要素的影响,影响因素具有多元性。

3.2 水体氢氧稳定同位素变化及其影响因素

3.2.1 水体氢氧稳定同位素昼夜变化 研究点水体的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围分别为-60.61‰~-57.17‰和-8.11‰~-8.85‰,平均值分别为-59.44‰和-8.46‰。一般情况下,白天温度上升,较轻的 ^{16}O 和 ^1H 受蒸发作用的影响,脱离水面使得水体偏重,而夜间温度回落,蒸发作用变小,则会相对富集轻的 ^{16}O 和 ^1H (Clark et al.,1997),因此 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在白天应为上升趋势,夜间为下降趋势。但在本研究期间, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 表现出白天偏轻,夜间偏重(图5-a),反映了温度在本次昼夜监测期间并非影响夜郎湖水库氢氧稳定同位素分馏的主要因素。

一般水体氢氧同位素的变化除了温度变化等物理因素驱动,生物的光合作用和呼吸作用也是影响

表4 夜郎湖水库理化指标PCA结果

Table 4 Principal component analysis results of hydro geochemical indicators in the Yelanghu reservoir water

指标	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
SpC	-0.441	0.632	-0.068	0.251	-0.318	0.178
DO	0.158	0.641	-0.04	0.283	-0.278	0.433
pH值	0.954	0.067	-0.074	0.119	-0.043	0.046
水温	0.782	-0.042	0.061	-0.29	0.056	0.316
K^+	-0.159	-0.302	-0.305	0.729	0.116	0.027
Na^+	0.4	-0.463	-0.163	0.344	0.035	-0.096
Ca^{2+}	0.204	0.296	-0.031	0.008	0.822	0.005
Mg^{2+}	-0.229	0.218	-0.406	0.267	0.529	0.432
Cl^-	0.03	0.53	0.679	0.242	-0.056	0.198
SO_4^{2-}	0.026	0.217	0.886	0.164	0.183	0.059
NO_3^-	-0.197	-0.25	0.630	0.028	0.415	-0.146
HCO_3^-	-0.088	0.702	-0.386	-0.12	0.155	-0.405
SIc	0.738	0.505	-0.309	0.021	0.131	-0.152
气温	0.469	0.452	0.208	-0.029	-0.115	-0.525
$p\text{CO}_2$	-0.793	0.401	-0.126	-0.19	0.11	-0.224
水位	-0.066	0.048	-0.077	-0.731	0.081	0.464
方差贡献率/%	21.66	17.28	14.08	10.22	8.97	8.19
累计方差贡献率/%	21.66	38.93	53.01	63.24	72.21	80.40

其变化的重要原因 (Kroopnick et al., 1975)。但近年来的相关研究表明, 生物在进行光合作用时几乎不产生同位素分馏, 而在呼吸作用中, 则会优先利用轻的同位素, 使得重同位素相对富集 (Mader et al., 2017)。白天, 夜郎湖生物活动主要以光合作用为主, 呼吸作用微弱, 而夜间主要以呼吸作用为

主, 通过消耗大量的 O_2 , 从中利用更多的轻同位素 ^{16}O , 从而导致夜间水体 DO 浓度下降, $\delta^{18}O$ 偏负, 该现象在 DO 和 $\delta^{18}O$ 趋势图上有显著体现 (图 5-b)。因此, 在昼夜变化的短时间尺度上, 夜郎湖水库水体的氢氧稳定同位素变化主要受生物作用, 尤其是呼吸作用的影响。

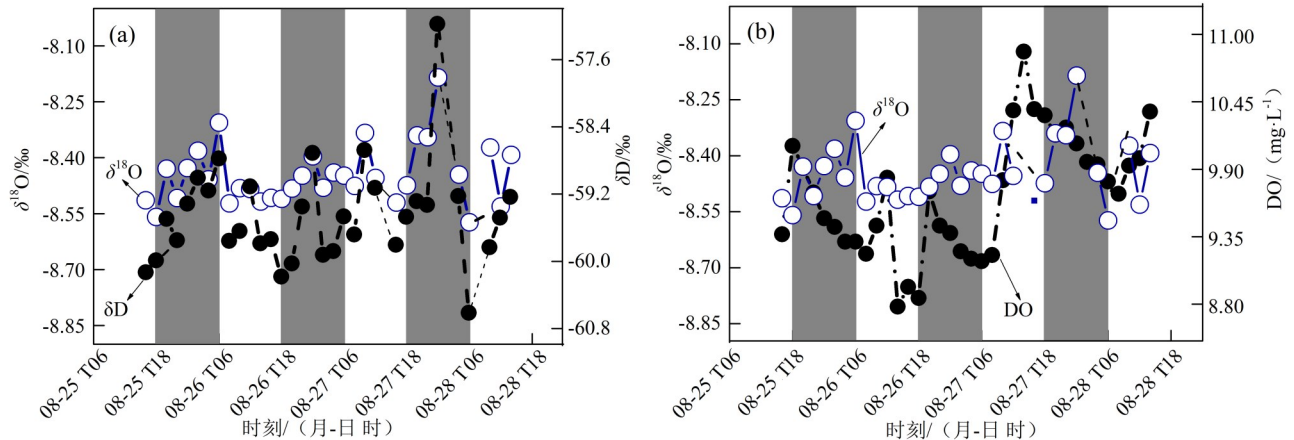


图5 $\delta^{18}O$ 与 δD 变化趋势 (a) 和 $\delta^{18}O$ 与 DO 变化趋势 (b)

Fig. 5 Variation trend of $\delta^{18}O$ - δD (a) and Variation trend of $\delta^{18}O$ -DO(b)

3.2.2 水体氢氧稳定同位素水线 建立水体 $\delta^{18}O$ 与 δD 的关系可以揭示水体来源及其运动过程。为此, 引入 Dansgard (1964) 建立的全球大气降水线 (GMWL) 和毛庆亚等 (2017) 建立贵州安顺大气降水线 (LWML), 其公式分别为:

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10(GMWL) \quad (3)$$

$$\delta D = 8.34\delta^{18}O + 13.49(LWML) \quad (4)$$

得到夜郎湖水库的水体蒸发线和 $\delta^{18}O$ - δD 关系方程 (图 6-a), 其公式为:

$$\delta D = 4.79\delta^{18}O + 19.06(PDSKL) \quad (5)$$

从公式 (3) — (5) 可知, 夜郎湖水库水体蒸发线的斜率和截距与 GMWL 和 LWML 均有较大差距, 其 $\delta^{18}O$ - δD 值均位于 GMWL 和 LWML 右下方 (图 6-a), 显示出夜郎湖水库水体 $\delta^{18}O$ 值较大气降水偏正、 δD 值偏负的现象, 说明可能受到了不平衡分馏的影响。过量氘 (d -excess= δD - $8\delta^{18}O$, 记为 d 值) 可反映水体与大气降水同位素之间的不平衡分馏程度 (毛庆亚等, 2017), 将本次监测获得的 d 值与对李维杰等 (2018) 研究获得的贵州安顺地区夏季降水 d 值进行对比 (图 6-b), 发现夜郎湖水库水体的 d 值为 8.21‰ , 而夏季大气降水 d 值为 9.64‰ , 前者显著偏低, 表明大气降水进入水库后必然受到了

不平衡分馏的影响。夜郎湖水库所在区域位于贵州省西部, 长江流域和珠江流域分水岭北侧, 海拔较高, 夏季时地面接受太阳辐射, 热容高于大气, 地表迅速增温。而含轻同位素的水分子 ($H^{16}O$) 相较于含重的同位素水分子 ($H^{18}O$) 具有更低的蒸气压和扩散系数 (Fritz et al., 1986), 故在蒸发过程中轻的水分子优先分离, 使得残余水体中富集重的水分子。与生物过程介导引起的氢氧同位素昼夜变化不同, 长时间尺度上夜郎湖水库的氢氧同位素变化受当地气候引起的蒸发效应影响, 这可能是由于研究区所处的地区海拔高, 紫外辐射强, 最重要的是具有明显的干湿季, 干湿季的相对湿度差所造成的分馏可能部分掩盖了短期生物过程引起的分馏, 因此本文蒸发效应的影响要远大于生物过程的影响, 但在短时间内该影响不显著。

4 结论

通过对贵州普定夜郎湖表层水体进行为期 3 d 的高分辨率昼夜监测, 探究了岩溶水库水文地球化学行为过程, 得出的主要结论为:

1) 受水—岩作用控制和含煤层基岩的影响, 夜郎湖水库水化学类型为 $Ca-HCO_3 \cdot SO_4$ 型。

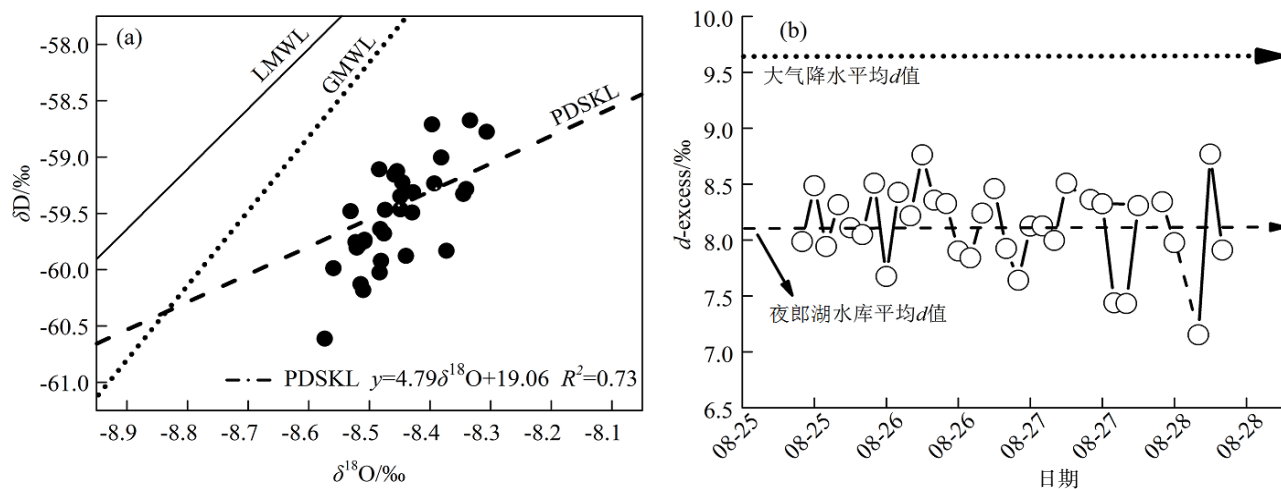


图6 夜郎湖水库 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 分布关系 (a) 和夜郎湖水库与大气降水的 d 值对比 (b)

Fig. 6 Cross plot of $\delta^{18}\text{O}$ versus δD value of the Yelanghu Reservoir water(a); Comparison of d -excess value between the Yelanghu Reservoir water and precipitation(b)

2) 监测期间, 夜郎湖湖水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等离子指标昼夜波动不明显, 而水温、pH 值、DO、 SiC 等呈现出较强的规律性, 水温、pH 值、DO 和 SiC 表现为白天上升, 夜晚下降, $p\text{CO}_2$ 和 SpC 为白天下降, 夜晚上升。从昼夜变化的短时间尺度来看, 夜郎湖湖水氢氧稳定同位素表现出与 DO 一致的变化趋势, 即白天上升, 夜晚下降, 反映了生物作用尤其是呼吸作用的影响; 但夜郎湖湖水的 d 值显著低于当地大气降水的 d 值, 显示在长时间尺度上, 其变化主要受蒸发效应引起的不平衡分馏影响。

3) 通过亨利常数和主成分分析, 得到温度、生物作用、人类活动和夜郎湖水库的蓄水与放水对研究点水文地球化学特征变化的贡献率分别为 21.66%、17.28%、14.08% 和 10.22%, 显示其影响因素具有多元性。

鉴于实验条件限制, 本研究仅选取了水体常规理化指标进行分析, 并粗略评估出了影响典型人工水库理化性质变化的因素及其程度。后续的研究应注重水体碳同位素、微生物, 以及遥感技术等综合解译, 从而获得更准确的量化结果。

参考文献 (References):

陈贞龙. 2010. 黔西滇东地区煤层气富集规律及流体作用研究. 北京: 中国地质大学 (北京). [Chen Zhenlong. 2010. Study on the Law of Coalbed Gas Enrichment and Fluid Action in the

Eastern Yunnan-Western Guizhou Area. Beijing: China University of Geosciences (Beijing).]

Clark I D and Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York: CRC Press.

Dansgard W. 1964. Stable Isotopes in Precipitation. *Tellus*, 16(4): 436-468.

Fritz P and Fontes J C. 1986. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. New York: Elsevier.

Hayashi Masaki, Vogt Tobias, Mächler Lars and Schirmer Mario. 2012. Diurnal Fluctuations of Electrical Conductivity in a Pre-alpine River: Effects of Photosynthesis and Groundwater Exchange. *Journal of Hydrology*, 450: 93-104.

Jiang Y J, Hu Y J and Schirmer M. 2013. Biogeochemical Controls on Daily Cycling of Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of Dissolved Inorganic Carbon in a Karst Spring-Fed Pool. *Journal of Hydrology*, 478: 157-168.

Kroopnick P M. 1975. Respiration, Photosynthesis, and Oxygen Isotope Fractionation in Oceanic Surface Water. *Limnology and Oceanography*, 20(6): 988-992.

李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 刘文, 肖琼, 于爽, 张陶, 莫雪, 孙平安, 潘谋成. 2015. 岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素. *环境科学*, 36 (8): 2833-2842. [Li Jianhong, Pu Jjunbing, Yuan Daoxian, Liu Wen, Xiao Qiong, Yu Shi, Zhang Tao, Mo Xue, Sun Pingan and Pan Moucheng. 2015. Variations of Inorganic Carbon and its Impact Factors in Surface-Layer Waters in a Groundwater-Fed Reservoir in Karst Area, SW

- China. *Environmental Science*, 36(8): 2833-2842.]
- 李强. 2004. 水生藻类碳酸酐酶 (CA) 对碳酸钙沉积速率控制的试验研究. 广西: 广西师范大学. [Li Qiang. 2004. An Experimental Study on the Effect of Aquatic Algae Carbonic Anhydrase on Calcite Precipitation. Guangxi: Guangxi Normal University.]
- 李维杰, 王健力, 王家录. 2018. 西南地区不同地形降水稳定同位素特征及其水汽来源. 长江流域资源与环境, 27 (5): 1132-1142. [Li Weijie, Wang Jianli and Wang Jialu. 2018. Characteristics of the Stable isotopes in Precipitation and the Source of Water Vapor in Different Terrain in the Southwest Region. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 27(5): 1132-1142.]
- Li Zhenwei and Xu Xiangli. 2017. Annual Runoff is Highly Linked to Precipitation Extremes in Karst Catchments of Southwest China. *Journal of Hydrometeorology*, 18(10):2745-2759.
- 林秋奇, 韩博平. 2001. 水库生态系统特征研究及其在水库水质管理中的应用. 生态学报, 26 (6): 1034-1040. [Lin Qiuqi and Han Boping. 2001. Reservoir Limnology and Its Application in Water Quality Management an Overview. *Acta Ecologica Sinica*, 26(6): 1034-1040.]
- 刘再华. 2001. 碳酸酐酶对碳酸盐岩溶解的催化作用及其在大气 CO₂ 沉降中的意义. 地球学报, 22 (5): 477-480. [Liu Zhaihua. 2001. The Role of Carbonic Anhydrase as an Activator in Carbonate Rock Dissolution and Its Significance in Atmospheric CO₂ Precipitation. *Acta Geoscientia Sinica*, 22(5): 477-480.]
- Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong and Wang Jinliang. 2007. Seasonal, Diurnal and Storm-scale Hydrochemical Variations of Typical Epikarst Springs in Subtropical Karst Areas of SW China: Soil CO₂ and Dilution Effects. *Journal of Hydrology*, 337 (1/2): 207-223.
- 吕迎春, 刘丛强, 王仕禄, 徐刚, 刘芳. 2007. 贵州喀斯特水库红枫湖、百花湖 p(CO₂) 季节变化研究. 环境科学, (12): 2674-2681. [Lyu Yingchun, Liu Congqiang, Wang Shiliu, Xu Gang and Liu Fang. 2007. Seasonal Variability of p(CO₂) in the Two Karst Reservoirs, Hongfeng and Baihua Lakes in Guizhou Province, China. *Environmental Science*, (12): 2674-2681.]
- Mader Michael, Schmidt Christian, Van Geldern Robert and Barth Johannes A C. 2017. Dissolved Oxygen in Water and its Stable Isotope Effects: A Review. *Chemical Geology*, 473: 10-21.
- 毛庆亚, 王健力, 王家录, 李文. 2017. 贵州安顺与重庆北碚大气降水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 特征分析. 西南大学学报 (自然科学版), 39 (2): 114-120. [Mao Qingya, Wang Jianli, Wang Jialu and Li Wen. 2017. Analysis of the Characteristics of δD and $\delta^{18}O$ in the Meteoric Precipitation in Anshun, Guizhou Province and Chongqing Beibei. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 39(2): 114-120.]
- 莫雪, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 张陶, 周建超, 杨会, 唐伟. 2014. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素. 第四纪研究, 34 (4): 873-880. [Mo Xue, Pu Junbing, Yuan Daoxian, Zhang Cheng, He Shiyi, Yu Shi, Liu Wen, Zhang Tao, Zhou Jianchao, Yang Hui and Tang Wei. 2014. Diurnal Variation of Dissolved Inorganic Carbon in Surface Streams in Typical Subtropical Karst Areas and its Influencing Factors. *Quaternary Research*, 34(4): 873-880.]
- Nimick D A, Gammons C H and Parker S R. 2011. Diel Biogeochemical Processes and their Effect on the Aqueous Chemistry of Streams: A Review. *Chemical Geology*, 283(1/2): 3-17.
- Parker Stephen R, Poulson Simon R, Gammons Christopher H and DeGrandpre Michael D. 2005. Biogeochemical Controls on Diel Cycling of Stable Isotopes of Dissolved O₂ and Dissolved inorganic Carbon in the Big Hole River, Montana. *Environmental Science & Technology*, 39(18): 7134-7140.
- Pu Junbing, Li Jianhong, Mitra B Khadka, Jonathan B Martin, Zhang Tao, Yu Shi and Yuan Daoxian. 2017. In-Stream Metabolism and Atmospheric Carbon Sequestration in a Groundwater-fed Karst Stream. *Science of the Total Environment*, 579: 1343-1355.
- Shen Tianming, Li Wei, Pan Weizhi, Lin Shengyan, Zhu Min and Yu Longjiang. 2017. Role of Bacterial Carbonic Anhydrase during CO₂ Capture in the CO₂-H₂O-Carbonate System. *Biochemical Engineering Journal*, 123: 66-74.
- 申献辰. 1994. 天然水化学. 北京: 中国环境科学出版社. [Shen Xianchen. 1994. *Natural Water Chemistry*. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐荣. 1993. 水文地球化学基础. 北京: 地质出版社. [Shen Zhaoli, Zhu Wanhua and Zhong Zuoshen. 1993. *Basic Hydrogeochemistry*. Beijing: Geology Press.]
- 唐黎, 李秋华, 陈椽, 王龙, 何应, 陈峰峰, 高永春, 骆兰. 2017. 贵州普定水库沉积物重金属分布及污染特征. 中国环境科学, 37 (12): 4710-4721. [Tang Li, Li Qiuhua, Chen Chuan, Wang Long, He Ying, Chen fengfeng, Gao Yongchun and Luo Lan. 2017. Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sediments of Puding Reservoir, Guizhou Province. *Chinese Environmental Science*, 37(12): 4710-4721.]
- 王安华, 牟军, 黄道光, 石磊. 2010. 贵州安顺旧州晚二叠世龙潭期沉积特征及地质意义. 贵州地质, 27 (4): 241-244. [Wang

- Anhua, Mou Jun, Huang Daoguang and Shi Lei. 2010. Sedimentary Characteristics and Geological Significance of Longtan Period in Late Permian in Jiuzhou, Anshun, Guizhou. *Guizhou Geology*, 27(4): 241-244.]
- 王奇岗, 肖琼, 赵海娟, 王健力, 郭永丽, 张清华. 2019. 高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析. *环境科学*, 40 (3): 1-22. [Wang Qigang, Xiao Qiong, Zhao Haijuan, Wang Jianli, Guo Yongli and Zhang Qinghua. 2019. Biongeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River under the High Resolution Monitoring. *Environmental Science*, 40(3): 1-22.]
- 杨明德. 1998. 喀斯特流域水文地貌系统. 北京: 地质出版社. [Yang Mingde. 1998. Hydrogeomorphic System of Karst Watershed. Beijing: Geology Press.]
- 于正良, 杨平恒, 赵瑞一, 李林立, 张琳, 童小容, 罗刚. 2015. 春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响. *环境科学*, 36 (4): 1263-1269. [Yu Zengliang, Yang Pingheng, Zhao Ruiyi, Li Linli, Zhang Lin, Tong Xiaorong and Luo Gang. 2015. Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics: An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season. *Environmental Science*, 36(4): 1263-1269.]
- Yuan D X. 1997. Sensitivity of Karst Process to Environmental Change along the Papi Transect. *Quaternary International*, 37: 105-113.
- 袁道先, 蒋勇军, 沈立成, 蒲俊兵, 肖琼. 2016. 现代岩溶学. 北京: 科学出版社. [Yuan Daoxian, Jiang Yongjun, Shen Licheng, Pu Junbing and Xiao Qiong. 2016. *Modern Karst Science*. Beijing: Science Press.]
- 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟. 2014. 亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究. *环境科学*, 35 (8): 2944-2951. [Zhang Tao, Pu Junbing, Yuan Daoxian, Zhang Cheng, He Shiyi, Yu Shi, Liu Wen, Mo Xue, Zhou Jianchao, Yang Hui and Tang Wei. 2014. Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China. *Environmental Science*, 35(8): 2944-2951.]
- 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 李建鸿. 2016. 广西官村岩溶溪流中生物地球化学控制的 DIC 和 NO_3^- 昼夜变化研究. *地质学报*, 90 (8): 1965-1977. [Zhang Tao, Pu Junbing, Yuan Daoxian and Li Jianhong. 2016. Biogeochemical Controls on Daily Cycling of DIC and NO_3^- of Guancun Karst Stream in Guanxi. *Acta Geologica Sinica*, 90(8): 1965-1977.]
- Zhang Cheng, Wang Jinliang and Yan Jun. 2016. Diel Cycling and Flux of HCO_3^- in a Typical Karst Spring-fed Stream of Southwestern China. *Acta Carsologica*, 45(2): 107-122.
- 普定县人民政府. 2017. 气候与健康旅游. (2016-07-22) [2017-05-08]. http://www.aspd.gov.cn/zjpd/pdxq/201705/t20170525_27725437.html. [People's Government of Puding County. 2017. (2016-07-22). [2017-05-08]. Climate and Health Tourism. http://www.aspd.gov.cn/zjpd/pdxq/201705/t20170525_27725437.html.]
- 赵宗权, 曹玉平, 焦树林, 袁热林, 邓飞艳, 张倩. 2018. 龙滩水库表层水体 CO_2 分压和水化学特征. *湿地科学*, 16 (6): 793-800. [Zhao Zongquan, Cao Yuping, Jiao Shulin, Yuan Relin, Deng Feiyan and Zhang Qian. 2018. Characteristics of CO_2 Partial Pressure and Hydrochemistry in Surface Water of Longtan Reservoir. *Wetland Science*, 16(6): 793-800.]

Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in the Surface Water of the Yelanghu Reservoir in Puding, Guizhou Province

Wang Jialu^{1,2}, Ren Juan¹, Wang Yong¹, Li Weijie¹, Lou Zhao² and Chen Jia³

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment/School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, China)

Abstract: A karst reservoir is a type of semi-natural and semi-artificial water body. Owing to the dual regulation of fragile geological background of the karst and human activities, the geochemical indexes of karst water body differ considerably. To understand the variation processes of hydrochemistry of the Yelanghu karst reservoirs, which are located in Puding in Guizhou Province, the diel cycles of geochemistry of their surface water were measured for three days and nights. The results indicate that: 1) the ion indices of the reservoir water did not exhibit obvious diel variations due to variable weather and hydrological conditions, whereas regular indices of water temperature, Dissolved Oxygen (DO), pH, and partial pressure of CO₂ exhibited apparent diurnal fluctuations. Under the control of water-rock interactions and the effect of the coal-bearing bedrock, the water chemical type of the Yelanghu Reservoir is Ca-HCO₃·SO₄. 2) By calculating the thermodynamic parameters and analyzing the principal components, it is found that these parameters are controlled by temperature, biological effects, and human activities, as well as storage and discharge of the reservoir, of which their contribution rates are 21.66%, 17.28%, 14.08%, and 10.22%, respectively, indicating that the influencing factors of hydrochemistry of the reservoirs are multivariate. 3) During the study period, the variation ranges of the Yelanghu Reservoir water's δD and $\delta^{18}O$ values were -60.61‰~-57.17‰ and -8.11‰~-8.85‰, respectively, and the mean values were -59.44‰ and -8.46‰, respectively. The δD and $\delta^{18}O$ values were smaller during the day and larger at night. During the day, the biological activity in the reservoir is primarily photosynthesis with weak respiration; whereas at night, it is primarily respiration, which consumes a large amount of O₂ to obtain more light isotope ¹⁶O, thereby resulting in a decrease in DO concentration in the water at night and a negative ¹⁸O. However, a comparison of the *d*-excess value of the reservoir water with the local atmospheric precipitation shows that the *d*-excess value of the former (8.21‰) is significantly lower than that of the latter (9.64‰), indicating the main effect of unbalanced fractionation caused by evaporation over a long period of time.

Keywords: surface lake water; water chemistry; stable isotopes of Hydrogen and Oxygen; diel variation; the Yelanghu Reservoir; Guizhou