

平寨水库夏季热分层期间水化学 及溶解无机碳变化

刘贤梅 周忠发 张昊天 但雨生 蒋翼¹

1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院/喀斯特研究院, 贵州 贵阳 550001;

2. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵州 贵阳 550001)

【摘要】: 为探究喀斯特地质环境下的水库水化学及溶解无机碳的空间特征, 选取了典型喀斯特地区贵州省黔中水利枢纽工程水源区平寨水库作为研究区, 于夏季热分层期间(2019年7月)对平寨水库进行分层采样, 对水体主要理化数据及溶解的无机碳同位素进行分析。结果表明: (1) 平寨水库在夏季存在明显的热分层现象: 表水层(0~10m)、温跃层(10~30m)、恒温层(30~60m)。水温随着深度的增加呈下降趋势, 最后趋于稳定($T_{(平均)}$: 25.62~12.43℃), 水体 pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)、叶绿素 a(Chl-a)等物理化学性质在垂向上也出现了明显的分层; (2) 平寨水库水化学类型为 $HCO_3^-+SO_4^{2-}-Ca$ 型, 其水体水化学主要受碳酸盐岩平衡体系控制; (3) 水体溶解无机碳(DIC)及其同位素组成($\delta^{13}C_{DIC}$)变化: DIC 浓度随水体深度增加而逐渐升高($DIC_{(平均)}$: 1.8~3.03 mg·L⁻¹), $\delta^{13}C_{DIC}$ 呈偏轻趋势($\delta^{13}C_{DIC(平均)}$: -6.23‰~-11.45‰)。分析认为, 太阳辐射、水生生物的分布状况及其光合作用和呼吸作用强度、有机质分解程度等在不同深度存在差异, 使水体理化性质和 DIC 出现了显著的分层, 进而影响 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的分馏。碳酸盐岩的溶解与沉淀对 DIC 含量及其稳定同位素分馏影响不大。

【关键词】: 溶解无机碳 稳定碳同位素 热分层 平寨水库

【中图分类号】: X832 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2021)04-0936-10

近年来, 水库逐渐成为许多城市的饮用水源, 也成为农业用水、水力发电、防洪防灾、生态养殖等方面的重要工程。筑坝拦截河流, 兴修水利已成为现代人类生活的重要工程之一。第一次全国水利普查对水库工程的数量进行了统计, 截至 2012 年, 中国的各类水库共 98002 座, 其中大型水库 756 座, 总库容 7499.85 亿 m³[1]。

筑坝拦截会引起河流水动力减缓等水文特征的变化, 同时水体水质^[2]、化学过程和生物过程也会发生相应的变化^[3]。其中, 热分层现象是河流筑坝形成水库之后的一个重要变化特征^[4,5], 光照的直接辐射和水体的自净能力差异使得水库的水域环境区别于河流^[6], 出现了季节性热分层现象。近年来, 水库热分层的相关问题已成为许多学者研究的热点^[7]。孙祥等^[8]研究发现, 天目湖沙河水库呈现出典型的亚热带单循环混合模式, 且其水质受到水温分层的影响明显; 夏品华等^[9]发现高原深水型水库红枫湖的水质在不同季节出现不同程度的恶化与水库的分层有着密切的联系; Macintyre 等^[10]研究发现热分层期间水体环境及藻类的活动主要受到表层和底层光照强度和营养物质丰富度差异的影响; Elçi^[11]研究发现, 土耳其 Tahtali 水库水质出现恶化主要是由水体

¹**作者简介:** 刘贤梅(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为自然资源保护与开发管理. E-mail: 504090614@qq.com
周忠发 E-mail: fa6897@163.com

基金项目: 国家自然科学基金委员会-贵州喀斯特科学研究中心项目(U1612441); 国家自然科学基金地区项目(41661088); 贵州省科学技术基金资助项目(黔科合平台人才[2016]5674)

分层引起的底层 DO 含量降低导致。

温室效应已经成为当今世界最重要的环境问题之一,而二氧化碳的含量占温室气体的 80%~85%,所以关于碳循环的研究已成为目前全球变暖的热点问题^[12]。水库作为重要的陆地水生生态系统的组成部分,其碳循环的研究对全面认识陆地水生生态系统具有重要的意义^[13]。水库水体中含有大量的含碳化合物,其中主要为溶解无机碳^[14],水体中的溶解无机碳含量及其同位素组成的变化反映了碳的地球化学行为和生物地球化学循环特征^[2]。程天雨等^[3]对江西万安水库的研究发现,研究区 DIC 含量基本上随深度的增加而增大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值趋于偏负;刘文等^[15]对广西五里峡水库的研究发现,水生生物的分布及其光合/呼吸作用、有机质的分解和矿化在夏季热分层期间对水库水体 DIC 含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 影响较大,而碳酸盐岩的溶蚀与再沉淀对其影响相对较小。上述研究多集中于地表水补给的水库,而平寨水库则是地下水与地表水共同补给的水库,在流域内除了明显的河流补给外,还发现了地下暗河,对于这类补给类型的水库,其 DIC 是否存在上述的变化规律,特别是在夏季热分层期间,其变化规律有何异同,是值得探讨的。黔中水利枢纽工程是国务院常务会议批准的贵州省建设的第一个大型跨地区、跨流域的长距离调水工程^[16],而平寨水库作为源头水库,其流域范围位于典型的喀斯特地区,溶蚀作用强烈,研究喀斯特地区水库的溶解无机碳的化学和同位素变化对深入了解水库内部碳的生物地球化学特征具有重要意义。本研究根据平寨水库夏季热分层期间水体的部分理化指标开展研究和探讨,以期深入研究喀斯特地区的水库碳循环规律及其在全球环境变化相关问题的影响研究方面提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

平寨水库位于贵州省织金县和六枝特区的交界处,处于乌江上游三岔河流域的平寨河段上,是贵州省第一个跨流域、跨地区长距离调水的水利工程——黔中水利枢纽工程的核心水源区,该水库具有防洪、灌溉、饮用、发电及养殖等功能。平寨水库主要是由扈家河、水公河、张维河、白水河和纳雍河 5 条河流蓄水而成的山谷型水库,库区裸露地层主要为上二叠统大隆组(P_3d)和龙潭组(P_3l)的砂岩和泥岩,下三叠统大冶组(T_1d)、关岭组(T_1g)、夜郎组(T_1y)和永宁镇组(T_1yn)的白云岩和泥灰岩,是典型岩溶水库。水库总库容 10.89 亿 m^3 ,正常蓄水位为 1331m,其上游流域总面积 684.008 km^2 。流域内属于亚热带湿润型季风气候,四季分明,夏季高温多雨,冬季温和少雨,年均降水量 1300mm,主要集中在 5~8 月,年均温 11℃。

1.2 样品采集与实验

于 2019 年 7 月中旬,在平寨水库共设置 3 个垂直采样点,其中 NY 点位于纳雍河在水库的汇流区,SG 点位于扈家河、白水河和张维河 3 条河流的汇流区,PZ 点为平寨水库大坝前端。采样深度为 60m,每个采样点之间间隔 10m 进行一次采样,共 7 层,21 个样品。利用 GPS 测定各采样点的位置,采样当天天气阴,风速 0~1.8m/s。运用 Googleearth 和 ArcGIS10.1 绘制采样点分布图(图 1)。

现场利用产于德国 WTW 公司的 Multi3430 便携式多参数水质分析仪器进行测定各采样点的 DO(精度 $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、EC(精度 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、pH 值(精度 0.001pH 单位)、T(精度 0.01°C)。 HCO_3^- 浓度现场采用德国 Aquamerck 公司生产的碱度试剂盒进行测定(精度为 $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。阴、阳离子浓度在中科院地球化学研究所检测,其中阴离子采用 IS90 型离子色谱仪测定,阳离子采用 VBTAMPX 型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定。阴阳离子测试精度为 $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分析误差 $<5\%$ 。其样品均用 25mL 的高密度聚乙烯瓶采集,且在采集之前用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,其中用于阳离子测定的样品滴入 2 滴浓度为 50%的硝酸,使其 pH 值小于 2,并密封保存,阴离子样品直接装入瓶中密封保存。用于测定溶解的无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的水样加入 3~5 滴 HgCl_2 溶液,用于抑制微生物活性,不留气泡地储存在高密度聚乙烯瓶中,实验室测定方法是在已抽真空并放有小磁棒和 85%的浓硫酸的玻璃瓶中注入 20mL 水样,然后放置在 60°C 的水浴烧杯中加热,将得到的 CO_2 气体进行冷阱分离,收集纯 CO_2 气体,再将其导入 MAT-252 气体同位素质谱仪中进行 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的测定,测定值以千分比为单位(‰),分析误差 $<0.2\%$ 。Chl-a 采用分光光度计法进行测定。

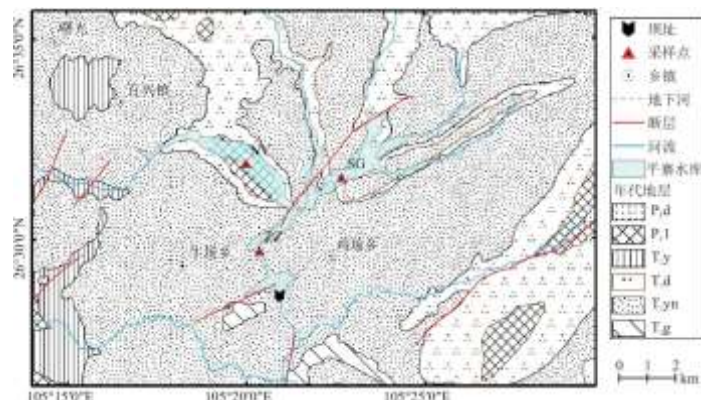


图 1 研究区水文地质略图及采样点分布

根据现场测定和室内试验所得的 pH 值、水温、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等参数，运用 Phreeqc 程序计算水体和空气中的二氧化碳分压 ($pCO_{2(w)}$ 和 $pCO_{2(a)}$) 以及方解石饱和度 (SIc)。数据处理主要运用 Origin2018 和 SPSS22 等软件进行。

2 结果与分析

2.1 水库热分层现象

图 2 为平寨水库 2019 年 7 月 3 个采样点的水温垂向分布状况，从水体表层到底层，水温变化较大，从表层的 27.17°C 降低到底部的 12.17°C ，平均温度为 16.58°C 。表层水体由于太阳辐射的作用，水温较高，越往深层，水体接收到的太阳辐射越少，水温逐渐降低。根据水温铅直变化梯度规律 (0.5m/s)^[17]，大致可把 $0\sim 10\text{m}$ 作为表水层。一般来说，温度垂直梯度大于或等于 0.2°C/m 的水层，称为温跃层^[18]， $-10\sim -30\text{m}$ ，平均水温从 25.62°C 下降到了 14.17°C ，变化较大，为温跃层。 $-30\sim -60\text{m}$ ，水温相对恒定，基本保持在 12°C 上下，为恒温层。因此，平寨水库在 7 月时出现了明显的热分层现象，这种分层有效地限制了水体的垂向混合，进而影响水体理化性质的变化，同时水生生物的分布及新陈代谢的相关特征也受到影响。

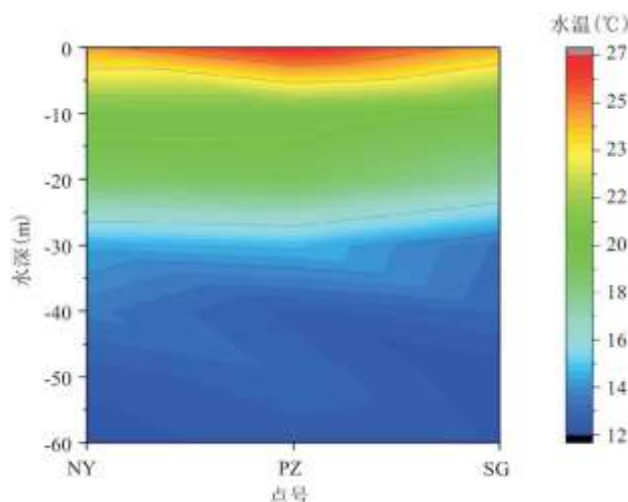


图 2 平寨水库水温垂向变化

2.2 水体理化性质空间分布

水化学数据表明, Ca^{2+} 占有所有样品中阳离子总质量的 58.79%~78.21%, Mg^{2+} 占 9.76%~16.81%, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 共占 12.03%~22.32%。 HCO_3^- 占有所有样品中阴离子总质量的 54.03%~69.87%, SO_4^{2-} 占 20.86%~35%, $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ 共占 7.14%~10.98%。所以, 平寨水库的主要离子有 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} (图 3)。根据以上数据, 结合舒卡列夫分类法^[19], 可以判断其水化学类型为 $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4 - \text{Ca}$ 型, 说明水库水体水化学受碳酸盐岩平衡体系控制。

水体 pH 值在 7.47~9.03 之间, 平均值为 7.88, 受碳酸盐岩的控制, 水体呈弱碱性。表层水体 pH 值平均值达 8.80, 垂直方向上随着水深的增加, pH 值不断下降, 并趋于稳定(图 4)。水平方向上, 表水层各采样点 pH 值相差不大, 从-10m 开始越往深层, SG 和 NY 基本稳定在 7.5 左右, 而 PZ 则继续降低, 最终在-30m 时趋于稳定, 保持在 7.0 附近。在垂直方向上的水体 DO 出现了明显的垂直分层现象(图 4), 表现为表层水最大, 达到 $11.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着水深的增加, DO 不断降低, 最终几乎达到稳定状态, 最小仅为 $2.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 变异系数 V_c 为 0.49, 水平方向上各采样点之间差异不大。电导率(EC)分布在 $302 \sim 446 \mu \text{ S} / \text{cm}$ 之间, 平均值为 $407 \mu \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 标准差差值为 $46.17 \mu \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, V_c 为 0.11。EC 波动较大, 在表层水体中最小, 越往深层值越大, 但在-20m 处 SG 和 PZ 均出现了轻微下降, SG 最低, PZ 次之, NY 变化不明显(图 4)。Chl-a 的含量在-10m 以下总体呈现降低的趋势, 但在表水层到-10m 之间略有差异, 表层水 NY 最高, SG 次之, PZ 最低, NY 在-10m 处出现了降低的趋势, 而 SG 和 PZ 则先增加后降低, V_c 为 0.84。

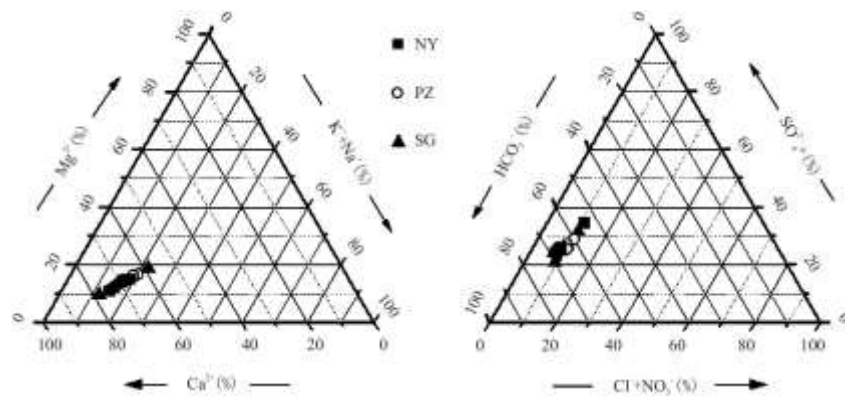


图 3 平寨水库水化学三角

表 1 平寨水库水体理化参数描述统计结果

项目	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数(V_c)
T($^{\circ}\text{C}$)	12.17	27.17	16.58	4.73	0.29
pH	7.50	9.03	7.88	0.41	0.05
DO($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.42	11.01	5.02	2.50	0.49
EC($\mu \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	302.00	446.00	407.38	46.17	0.11
Chl-a($\mu \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.17	15.08	5.14	4.32	0.84
TN($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.59	5.21	4.19	.532	0.13
TP($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01	0.10	0.04	0.02	0.53

$\text{HCO}_3^- (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.70	3.10	2.73	0.44	0.16
$\text{Ca}^{2+} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	49.5	77.0	68.90	9.03	0.13
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (\text{‰})$	-12.01	-5.56	-9.97	1.75	-0.18
$\text{pCO}_2 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	79.43	4466.84	2508.31	1203.33	0.48

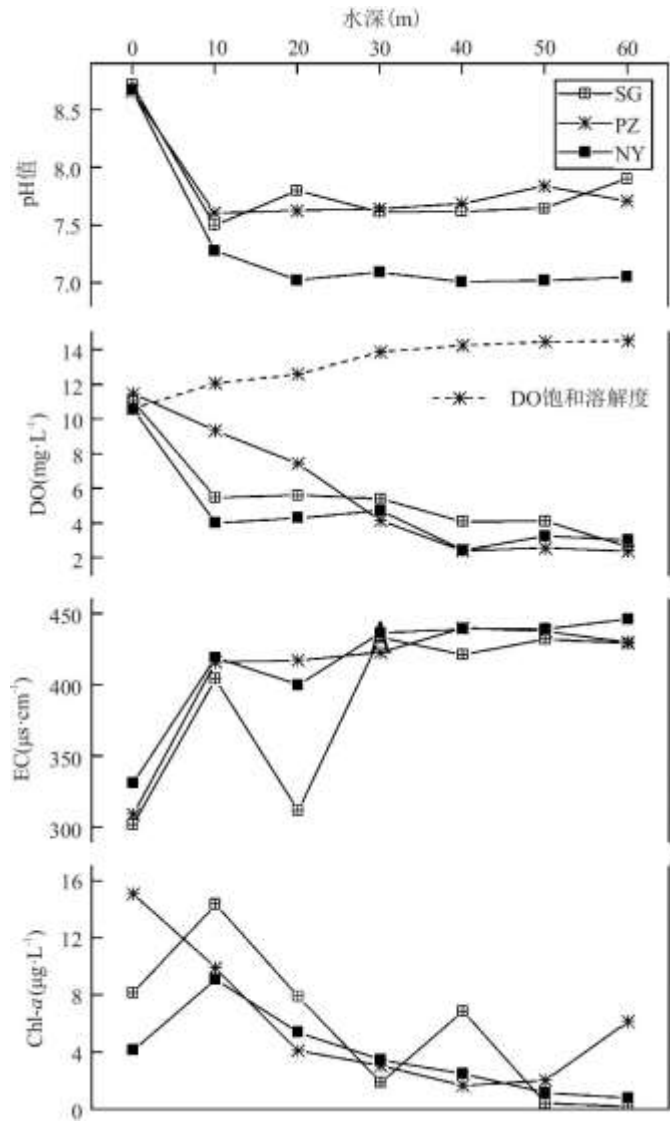


图4 平寨水库水体理化性质垂直分布图

2.3 溶解无机碳(DIC)及其同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)动态变化

研究区水体 pH 值在 7.47~9.03 之间, 此碳酸盐岩平衡体系控制下, 水体中 90%以上的 DIC 以 HCO_3^- 的形式存在^[20~22], 因此本文用 HCO_3^- 浓度表征 DIC 的含量。从图 5 可以看出, 从表层到深层, DIC 浓度整体呈上升趋势, 平均浓度从表层的 $1.8\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到了深层的 $3.06\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。但在不同的深度内变化趋势又有区别, 表层到-10m 之间变化最大, 变化速率达到了

$0.083\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{m})^{-1}$, 而 $-10 \sim -60\text{m}$ 之间仅为 $0.0086\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{m})^{-1}$, $-10 \sim -20\text{m}$ 之间略有下降。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 从表层到深水整体呈偏轻趋势, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC(平均)}}$ 从表层的 -6.23‰ 下降到深层的 -11.45‰ 。由于研究区以 C3 植被为主, 理论上碳酸参与碳酸盐岩溶蚀形成的地下水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 $-14\text{‰} \sim -11.5\text{‰}$ ^[23,24], 而地下水在补给水库的时候, 水库的 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值主要依赖于地下水的 DIC 和其同位素组成。表层水体相比理论值存在偏差, 可能是受到其他过程或机制的控制, 且研究区还受地表水的补给, 使得水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 除了受到 DIC 的影响之外, 还受到其他因素的影响。不同深度的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 也出现了差异, 表层到 -10m 变化速率达到了 $-0.38\text{‰} \cdot \text{m}^{-1}$, 而 $-10 \sim -60\text{m}$ 仅为 $-0.03\text{‰} \cdot \text{m}^{-1}$ 。对水体 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 进行相关分析, 二者整体呈显著负相关关系($r=-0.85, P<0.01$), 温跃层也出现显著负相关($r=-0.87, P<0.01$), 而恒温层无显著相关性($r=-0.16, P>0.05$), 表明在恒温层, 水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 除了受到 DIC 浓度的影响, 还受到其他复杂因子的控制。

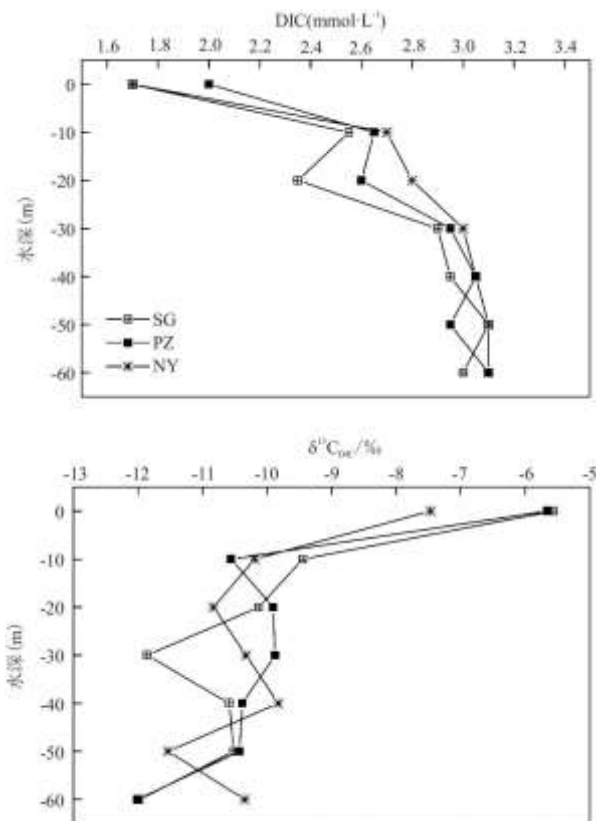


图 5 平寨水库 DIC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 分布

3 讨论

3.1 热分层下水体水化学参数特征分析

表层水体接收的太阳光照强, 浮游植物生物量大, 光合速率大于呼吸速率, 吸收 CO_2 多, pH 值升高。随着深度的增加, 光照强度减弱, 浮游植物光合速率小于呼吸速率, 消耗 CO_2 量减弱, 水体 pCO_2 增加, 导致 pH 值相应地减小。这与张倩^[25]关于万峰湖水库的研究结果一致。

水库水体的热分层现象会影响水生生物新陈代谢作用的强度和方向^[26,27]。饱和 DO 浓度公式为^[2]:

$$\ln(DO) = -139.3441 + [1.575701 \times 10^5 / (T + 273.15)] - [6.642308 \times 10^7 / (T + 273.15)^2] + [1.2438 \times 10^{10} / (T + 273.15)^3] - [8.621949 \times 10^{11} / (T + 273.15)^4]$$

式中：T 为水温。由计算结果绘制 DO 的饱和趋势线如图 4，表层水体 DO 处于过饱和状态。表水层接收的太阳辐射强，水温较高，浮游植物进行光合作用强烈，释放出的 O₂ 进入水体，使得水中 DO 浓度升高，甚至出现过饱和。随着水深的增加，进入温跃层，水温降低，浮游植物减少，使得光合作用强度大幅减弱，产生的氧气减少，DO 逐渐降低，在表层水体到-10m 之间开始出现不饱和状态。进入恒温层，水温基本恒定，被分解后的有机质及浮游植物死亡后的遗体沉降下来，进入水体底部，加之下层水体中累积的沉积物分解消耗水体中的溶解氧，使得下层水体 DO 浓度降低。当水体达到一定深度后，其底部沉积物长期积累，很难与浅层水体进行交换，使得 DO 在-40m 后基本趋于稳定。

EC 作为水质监测中的一项重要指标，能反映水体中的离子强度。平寨水库水体 EC 的变化趋势与离子变化特征相一致，且在-30m 处以后达到最高，这与王禹冰等^[28]对非岩溶区密云水库热分层时期的研究结果相一致。由于热分层的存在，使得水库底部与上层水交换较少，而研究区处于喀斯特地区，其基岩为可溶性岩石，离子以 Ca²⁺、HCO₃⁻和 SO₄²⁻为主，水溶作用使得水体中溶解了较多的离子，导致 EC 在水库深层浓度较高。但与非岩溶区泸沽湖^[29]相比，研究区 EC 浓度明显较高，可能是由于平寨水库处于岩溶区，且有地下暗河等地下水的补给，使得水体中离子浓度增加，引起 EC 浓度相应地增加。

Chl-a 是表征水体浮游植物总量的重要指标，其含量的高低对浮游植物的种类、数量有较好的指示作用。光照、水温、降水和氮、磷总量等因素制约着浮游植物的生长。平寨水库 3 个取样点中，随着水深的增加，Chl-a 含量呈现出降低的趋势，其原因可能是表层接收光照较多，温度较高，浮游植物生物量大，水体中 Chl-a 含量较高。进入水体深层，光照减弱，温度降低，不适宜浮游植物的生存，浮游植物的减少也造成 Chl-a 的降低。此外，图 4 可发现 Chl-a 含量在 SG 和 PZ 两点的-20m 处均比表层水高，原因可能是热分层的存在，“阻断”了底层 N、P 等营养盐的向上运输^[30,31]。而表水层 NY 比 SG 和 PZ 的 Chl-a 高，从 3 个采样点的 N、P 含量来看，NY 点最高，分别为 4.13mg · L⁻¹ 和 0.036mg · L⁻¹，引起浮游植物生物量相应地增多，且对比 3 个点的水体透明度，发现 NY 点最低，仅为 1.7m，可能也是由于浮游植物的分布差异引起。

3.2 热分层下 DIC 影响因素分析

喀斯特地区水体 DIC 的来源主要有 4 种：(1)CO₂ 的溶解：主要包括大气 CO₂、生物呼吸作用产生的 CO₂、土壤中 CO₂ 等的溶解；(2)碳酸盐岩溶蚀形成的 HCO₃⁻^[32,33]；(3)有机质的分解和重新矿化，包括光合作用生成的有机质、入库河流携带的有机质以及水库库底沉积物中有机质的分解和重新矿化；(4)入库河流水体中含有的 DIC。DIC 存在 CO₂、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H₂CO₃ 4 种碳的化合态，四者之间存在碳同位素分馏。

3.2.1 水-气 CO₂ 分压

水体 DIC 的变化与 CO₂ 的迁移和转化有密切的联系，水-气界面的 DIC 变化主要取决于水体 pCO₂^[15]。如图 6，表层水体的 pCO₂ 均高于大气 pCO₂，说明水体中的 CO₂ 会向空气中扩散，成为大气 CO₂ 源^[34]，可能是由于水库水体来源于河流，受到的碳酸盐岩溶蚀作用较强，形成高浓度的 DIC，造成 pCO₂ 较高。这与汪福顺等^[35]关于万安水库的 CO₂ 释放研究一致。从垂直方向看，3 个采样点 pCO₂ 均在-10m 以下出现了明显的升高，变化范围在 79.43~4466.84mg · L⁻¹ 之间，均值为 2508.31mg · L⁻¹，这可能与有机物的分解与沉降^[36]、水温、碳酸盐岩的溶蚀等有关。将 pCO₂ 与水温 and DO 进行相关分析，发现 pCO₂ 与水温呈负相关关系 (r=-0.618, P<0.05)，与 DO 呈负相关关系 (r=-0.695, P<0.01)，说明 pCO₂ 与水体热分层有关，在-10m 以下的水体，温度降低，溶解氧大幅减少，水生生

物也减少，光合作用强度降低，转化为呼吸作用的同时有机质发生分解，使 $p\text{CO}_2$ 增加，从而 DIC 也相应增加。同时，碳酸盐岩的溶解与 $p\text{CO}_2$ 密切相关， $p\text{CO}_2$ 与 Ca^{2+} 呈正相关关系 ($r=0.658, P<0.01$)、与 HCO_3^- 为正相关关系 ($r=0.662, P<0.01$)，说明碳酸盐岩的溶蚀促使 $p\text{CO}_2$ 的升高，从而引起水体 DIC 浓度的增加。而表层水体的 $p\text{CO}_2$ 相对较低，可能是因为表层水体浮游植物光合作用强烈，吸收了水体中的 CO_2 ，造成 $p\text{CO}_2$ 较低。

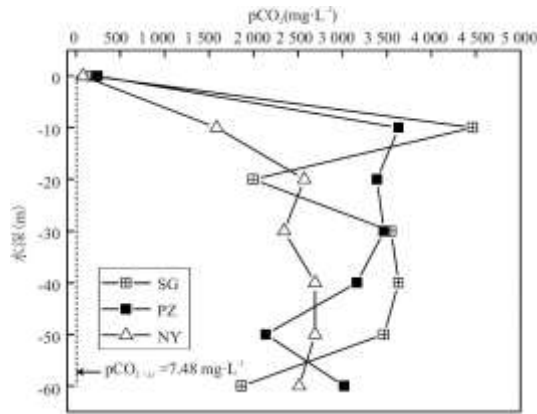


图 6 $p\text{CO}_2$ 分布图

3.2.2 碳酸盐岩体系

SIc 方解石饱和指数 (SIc, Saturation Index of calcite) 反映了水体对基岩溶蚀能力的强弱。图 7 可以看出，表层水体 SIc 处于过饱和状态，碳酸盐岩发生沉淀，引起 DIC 含量减少， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏负。-10m 以下，SIc 几乎仍处于饱和状态，但饱和状态明显减弱，接近平衡，碳酸盐岩未发生沉淀，但图 5 表明 DIC 在 -10m 以下仍在增加，而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 却偏轻，这与吴飞红等^[2]、刘文等^[15]对地下水补给的大龙洞水库和五里峡水库的研究结果一致，表明在热分层效应下，碳酸盐岩的溶解与沉淀对水体碳酸盐平衡体系的影响较小或者溶解无机碳的分馏作用不明显。与万安水库^[3]相比，平寨水库 DIC 浓度整体较高，且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值在表水层明显偏正，可能是由于平寨水库处于典型的岩溶区，且有地下水补给，碳酸盐岩溶蚀能力强，形成了较多 DIC，同时使得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。

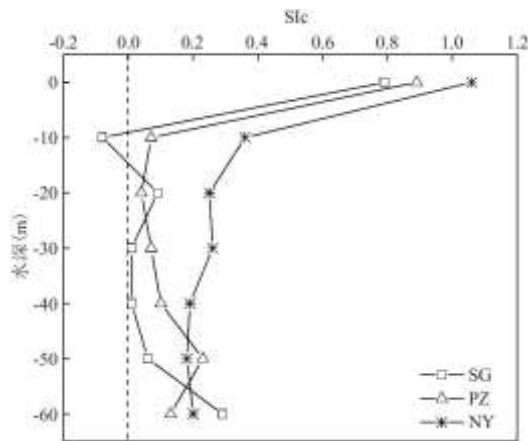


图 7 平寨水库 SIc 分布

3.2.3 水生生物新陈代谢与有机物分解

图 8 可以看出, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 DO 在表水层和温跃层存在正相关关系 ($r=0.873, P<0.01$), 而在恒温层则无相关关系 ($r=0.201, P>0.05$)。表水层和温跃层接收的太阳辐射较强, 浮游植物进行光合作用强烈, 对 DIC 的利用量大, 产生的 DO 多, 造成水体中剩余的 DIC 含量相对较少。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏重。恒温层光合作用急剧减弱, 呼吸作用相对增强, DIC 的利用量减少, 呼吸作用产生有机质分解、 CO_2 溶解进入水体, 同时上层光合作用产生的富轻碳同位素的有机质不断向下运移, 并伴随着有机质的分解, 使得库底恒温层 DIC 含量增大, 释放出轻同位素的 DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏轻。在 $-10\sim-20\text{m}$ 之间, DIC 含量存在减少的现象, 可能是因为库底累积的有机物的扩散效应有限, 使得靠近底层的水体 DIC 含量较高。同时该深度范围内的水生生物量大大减少, 光合作用和呼吸作用也减少, 产生有机质分解的量对整个水体的影响也很小。

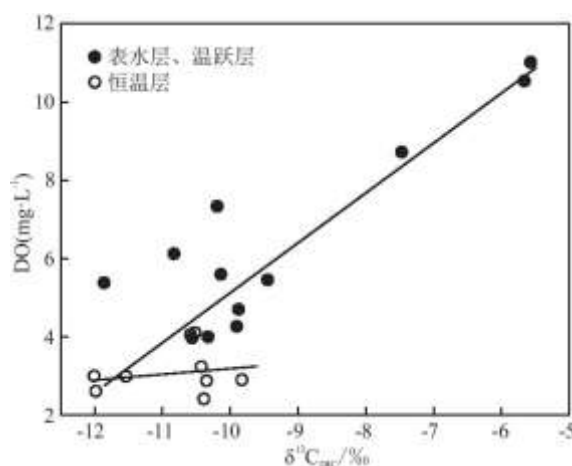


图 8 DO 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相关性

4 结论

(1) 平寨水库夏季出现明显的热分层现象, 水温随着深度的增加而减小, 大致可分为表水层 ($0\sim-10\text{m}$)、温跃层 ($-10\sim-30\text{m}$)、恒温层 ($-30\sim-60\text{m}$)。热分层的出现引起 pH、DO、EC、Chl-a、DIC 等水质理化性质也出现了相应的分层结构。

(2) 热分层下 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值垂向变化特征相反, 即 DIC 含量随水深的增加而增大, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 则随水深增加而变轻。表水层主要受到水生生物光合作用的影响, 使 DIC 含量降低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重; 温跃层水生生物呼吸作用和有机质分解增强, 使 DIC 含量增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏轻; 恒温层由于浅层水体向下运移并长期累积, 且热分层期间与浅层水体混合较少, 使得其 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相对稳定。

(3) 平寨水库热分层期间引起水体 DIC 浓度及其同位素分馏发生变化的因子主要是水生生物的光合/呼吸作用及有机质的分解, 而碳酸盐岩的溶解与沉淀对其影响不明显。

参考文献:

- [1] 孙振刚, 张岚, 段中德. 我国水库工程数量及分布[J]. 中国水利, 2013(7):10-11.
- [2] 吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 等. 夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3209-3217.
- [3] 程天雨, 周涛, 秦勇, 等. 河道型水库溶解无机碳同位素组成特征与来源——以万安水库为例[J]. 生态学杂志, 2018, 37(3):

661-666.

[4]王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化[J]. 湖泊科学, 2005(1):54-60.

[5]BONNET M P,POULIN M,DEVAUX J.Numerical modeling of thermal stratification in a lake reservoir.Methodology and case study[J].Aquatic Sciences,2000,62(2):105-124.

[6]吴莉莉, 王惠民, 吴时强. 水库的水温分层及其改善措施[J]. 水电站设计, 2007, 85(3):97-100.

[7]曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 等. 我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性[J]. 环境科学, 2016, 37(4):1337-1344.

[8]孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 等. 天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(6):2632-2640.

[9]夏品华, 林陶, 李存雄, 等. 贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应[J]. 中国环境科学, 2011, 31(9):1477-1485.

[10]MACINTYRE S, FLYNN K M, JELLISON R, et al. Boundary mixing and nutrient fluxes in Mono Lake, California[J]. Limnology and Oceanography, 1999, 44(3):512-529.

[11]ELCI S. Effects of thermal stratification and mixing on reservoir water quality[J]. Limnology, 2008, 9(2):135-142.

[12]赵梦, 焦树林, 梁虹, 等. 万峰湖水库回水区二氧化碳分压及扩散通量特征时空变化[J]. 环境化学, 2019, 38(6):1307-1317.

[13]刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(4):384-396.

[14]郭兴森, 吕迎春, 孙志高, 等. 黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究[J]. 环境科学, 2015, 36(2):457-463.

[15]刘文, 蒲俊兵, 于爽, 等. 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8):2959-2966.

[16]张勇荣, 周忠发, 蒋翼, 等. 筑坝河流不同尺度土地利用结构对库区水质的影响——以平寨水库为例[J]. 水利水电技术, 2019, 50(4):138-145.

[17]白杨, 张运林, 周永强, 等. 千岛湖水温垂直分层的空间分布及其影响因素[J]. 海洋与湖沼, 2016, 47(5):906-914.

[18]王银珠, 濮培民. 抚仙湖水温跃层的初步研究[J]. 海洋湖沼通报, 1982(4):1-9.

[19]张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等. 水文地质学基础[M]. 北京地质出版社, 2010, 67-69.

[20]林佳, 苏玉萍, 钟厚璋, 等. 一座富营养化水库——福建山仔水库夏季热分层期间浮游植物垂向分布[J]. 湖泊科学,

2010, 22 (2) :244-250.

[21]LI X Q, HAN G L, LIU M, et al. Hydrochemistry and dissolved inorganic carbon (DIC) cycling in a tropical agricultural river, Mun River Basin, northeast thailand[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(18).

[22]DAS A, KRISHNASWAMI S, BHATTACHARYA S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 236 (1-2) :419-429.

[23]LI X D, LIU C Q, HARUE M, et al. The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on Karst groundwater quality: A case study of the Shuicheng Basin, SW China [J]. Applied Geochemistry, 2010, 25(12) :1924-1936.

[24]ZHANG J, QUAY P D, WILBUR D O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(1) :107-114.

[25]张倩, 焦树林, 梁虹, 等. 喀斯特地区水库回水区夏季水体二氧化碳分压变化特征及交换通量研究[J]. 水文, 2018, 38(1) : 28-34.

[26]KNOLL L B, VANNI M J, RENWICK W H, et al. Temperate reservoirs are large carbon sinks and small CO₂ sources: Results from high-resolution carbon budgets[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2013, 27(1) :52-64.

[27]董春颖, 虞左明, 吴志旭, 等. 千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究[J]. 环境科学, 2013, 34(7) :2574-2581.

[28]王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 等. 水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征[J]. 环境科学, 2019, 40(6) :2745-2752.

[29]文新宇, 张虎才, 常凤琴, 等. 泸沽湖水体垂直断面季节性分层[J]. 地球科学进展, 2016, 31(8) :858-869.

[30]周宏. 杭州西湖水体中叶绿素 a 含量与水质的关系[J]. 浙江大学学报(理学版), 2001(4) :439-442.

[31]仝路路, 郭传波, 王瑞, 等. 多重人类活动干扰下赣江流域水环境和鱼类资源的研究现状分析[J]. 长江流域资源与环境, 2019, 28(12) :2879-2892.

[32]LI S L, LIU C Q, LI J, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints[J]. Chemical Geology, 2010, 277(3-4) : 301-309.

[33]VERMA M P, VAN G R, CARVALHO M C, et al. Interlaboratory test for stable carbon isotope analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) in geothermal fluids[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2020, 34(9) :e8685.

[34]覃小群, 蒋忠诚, 张连凯, 等. 珠江流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化对大气 CO₂ 汇的效应[J]. 地质通报, 2015, 34(9) :1749-1757.

[35]汪福顺, 王宝利, 吴学谦, 等. 中国南方河道型水库 CO₂ 释放研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(1):40-47, 1.

[36]曹玉平, 袁热林, 焦树林, 等. 光照水库夏季分层期间二氧化碳分压分布特征[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(6):15-21.