

嘉陵江梯级水库水化学特征及 氮硅的时空分布研究

李斯奇¹, 崔高仰^{2,3}, 李亲凯¹, 黄俊^{2,3}, 陶月乐¹,
杨梦迪¹, 张俊¹, 李晓东^{1,*}

(1 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 2 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, 贵阳 550081; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 随着水电开发的迅速兴起, 河流筑坝拦截引起的生态环境效应已不容忽视。为探究筑坝拦截对流域内营养元素生物地球化学循环过程的影响, 本研究于2016年1月和7月对嘉陵江中下游4座梯级水库的入库、库内及出库水体进行采样, 分析了营养盐(TDN、NO₂⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、DSi)及水化学组成; 研究在大坝拦截作用下, 嘉陵江流域水库水体营养盐及主要阴、阳离子浓度的时空变化特征。结果发现, 沿程Na⁺、K⁺浓度上升的变化趋势表明从上游到下游人为因素的影响在不断加强。受降水稀释影响, TDN和DSi浓度枯水期(冬季)高于丰水期(夏季); 剖面水体氮和硅的浓度呈现出表层低、深层高的特征, 夏季尤为显著; NO₃⁻浓度与NH₄⁺和NO₂⁻浓度存在负相关关系。上述结果表明氮的转化在表层水体以藻类的吸收同化为主, 浅层水体以硝化反应为主, 深层水体以反硝化反应为主。

关键词: 嘉陵江; 水化学特征; 梯级水库; 氮硅时空分布; 无机氮转化

中图分类号: X524; P342 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2018)04-0321-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2018.46.119

河流扮演着由大陆向海洋输送物质的角色, 大量的生源要素(C、N、P、Si等)以溶解态或颗粒态的形式在河流的运输作用下, 经陆地运输至海洋^[1-2]。随着水利工程的建设力度逐渐增大, 自上世纪90年代起, 世界范围内河流型水利大坝的修建数量显著增加, 这对天然河流的状态产生了巨大的改变, 势必产生一系列的生态环境影响。一方面, 筑坝拦截直接导致河流流速变缓, 水体发生以温度为主导的垂直向分层结构, 并影响水库内部营养盐在生物作用下的循环机制, 使河流产生类似湖泊的特性; 另一方面, 水库又具有人为调控水位及底层泄水的特点。这一系列的改变必然导致水库内部营养元素特有的生物地球化学循环过程发生改变^[3]。由于水库对不同营养元素的拦截效率不同, 大坝拦截除了改变营养物质的绝对通量之外, 还会显著改变下游河流水体营养元素的组成比例, 而后者尤为重

要, 因为河流营养盐浓度及比例都将显著影响藻类等初级生产者的种群结构和数量, 进而影响下游湖泊和沿海水域的生态健康^[4]。例如, 由于铁门水库对多瑙河水体不同营养元素的差异拦截, 改变了输出水的营养盐比例, 进而导致黑海藻类结构由硅藻向非硅藻改变^[5-6]。尼罗河上的阿斯旺大坝建成后, 进入东地中海的硅通量大大减少^[7]。张恩仁等^[8]对三峡大坝的研究也得出类似的结论, 由于河流筑坝对N、P营养盐的拦截, 导致长江水体N、P营养盐的入海通量及N/P比值产生显著改变。

嘉陵江是长江上游的主要支流之一。随着河流水电开发规模的兴起和扩大, 嘉陵江中下游河段已建或在建水电站共计18座, 形成了以高密度、大规模、高产量、多用途为主要特征的梯级水库形态。与单一水库相比, 梯级水库由于水量、物质的上下承接关系, 表现出的生态环境影响更具累积效

收稿日期: 2018-01-31; 改回日期: 2018-05-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0601000); 国家自然科学基金项目(41373136)。

第一作者简介: 李斯奇(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事流域地球化学研究。E-mail: lisiqi@tju.edu.cn。

* 通讯作者: 李晓东(1973-), 男, 教授, 博士, 主要从事流域地球化学研究。E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn。

应^[9]。基于上述观点,本研究以具有高密度梯级水电开发为特点的嘉陵江中下游河段作为研究对象,分析入库、库内及出库水体 N、Si 营养盐形态和浓度的时空分布特征,探讨大坝拦截对流域内营养元素浓度的影响,力求阐明水库内部营养元素的迁移转化特征,希冀为深入讨论和研究大坝拦截对营养元素循环的影响提供数据支持,为该地区生态环境的综合治理提供有效参考。

1 研究区域概况

嘉陵江发源于陕西省秦岭代王山,流经甘肃、陕西、四川、重庆四省,干流全长 1 119 km,干流流域面积 3.92 万 km²,流域面积 16 万 km²,是流域面积最大的长江支流。嘉陵江中下游河段的主要支流有渠江和涪江,流域内径流由降雨补给,年平均降雨量约 976.59 mm^[10],呈现自流域东南向西北递减的趋势^[11],多年平均径流量为 698.8 亿 m³,年径流量 681 亿 m³,干流、涪江和渠江分别占全年径流量的 45%、25%和 30%。相对流域上游,下游的人口密集度、经济发达程度和工农业发展水平更高^[12-13]。随着嘉陵江水电工程的逐步开发,目前嘉陵江中下游河段已建、在建及规划建设的梯级水电枢纽共 18 座,即上盘石、水东坝、亭子口、苍溪、沙溪场、金银台、红岩子、新政、金溪场、马回、凤仪场、小龙门、青居、东西关、桐子壕、草街、利泽场和井口水电枢纽。其中亭子口和草街水电站的调节能力较强,对径流特征的影响较大^[14]。嘉陵江流域大部分地区属于亚热带湿润季风气候,降水充沛且集中在夏季,12 月至次年 3 月为枯水期,11 月和 4 月为平水期,5 月至 10 月为丰水期。

2 样品采集和分析

河水水样共采集 2 次,分别在枯水期(2016 年 1 月)及丰水期(2016 年 7 月),沿嘉陵江中下游干流采取亭子口水库(TZK)、新政水库(XZ)、东西关水库(DXG)、草街水库(CJ)的入库河流点、库区点以及出库河流点。其中入库和出库河流点只采表层水样,库区采样点用 5 L 的 Niskin 采样器采取分层水样,共计水样 40 个。嘉陵江中下游主要水系及干流采样点分布见图 1。

用 YSI 6920 型水质参数仪(美国金泉公司生产)现场测定酸碱度(pH)、水体温度、溶解氧(DO),采集的水样用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤

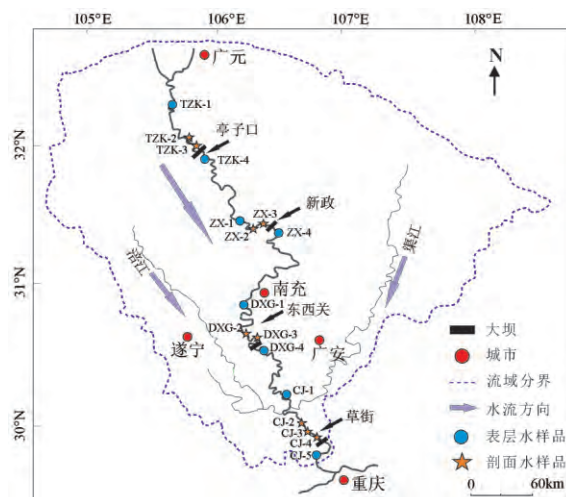


图 1 嘉陵江自然地理概况

Fig.1 Natural geography of Jialing River

并分装进入相应的容器,用于测定营养盐及阴阳离子浓度。营养盐(总溶解氮 TDN、NO₂⁻、NH₄⁺、DSi)浓度采用荷兰 SKALAR SAN++ 连续流动分析仪测定;阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)采用等离子体原子吸收光谱仪(ICP-OES)测定;阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻)采用离子色谱仪(ICS-90)测定,采用稀盐酸滴定碱度,结果以 HCO₃⁻ 离子浓度计算。测定结果误差低于 5%。

3 结果与讨论

3.1 水化学组成

嘉陵江流域采集水样测定的主要参数和水化学组成情况如表 1 所示。

枯水期阳离子浓度(TZ⁺ = K⁺ + Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺)为 1.54~2.78 mmol/L,均值为 2.22 mmol/L(毫克当量值范围 2.92~4.61 meq/L,均值为 4.02 meq/L),大于世界河流平均值(1.125 meq/L)^[15],略低于我国乌江流域(均值 = 4.14 meq/L)^[16]。阳离子中 Ca²⁺ 含量为 0.71~1.60 mmol/L,平均含量为 1.27 mmol/L, Mg²⁺ 含量为 0.42~0.63 mmol/L,平均含量为 0.51 mmol/L, Na⁺ 含量为 0.28~0.81 mmol/L,平均含量为 0.40 mmol/L, K⁺ 离子含量为 0.044~0.081 mmol/L,平均含量为 0.056 mmol/L。主要阳离子含量均值顺序为 Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 摩尔浓度之和的平均占比达到了 78.98%,这与研究区域碳酸盐岩风化占主导作用有关。丰水期阳离子浓度为 1.51~2.37 mmol/L,均值为 2.06 mmol/L,较枯水期低。Ca²⁺ 含量为 0.89~1.34 mmol/L,均值为 1.12 mmol/L, Mg²⁺ 含量为 0.33~

0.63 mmol/L,平均含量为0.50 mmol/L,Na⁺含量为

表1 嘉陵江流域丰水期与枯水期水化学组成

Table 1 Hydrochemical compositions of Jialing River samples in wet and dry seasons

月份	水样点	项目	DO /(mg/L)	温度 /°C	pH	/(mmol/L)										TDS /(g/L)	
						K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Sr		
1月	TZK	最大值	9.67	12.88	8.05	0.051	0.33	1.28	0.63	2.95	0.45	0.070	0.241	0.104	0.006	0	0.234
		最小值	7.27	10.42	7.81	0.044	0.28	0.71	0.51	2.74	0.39	0.064	0.113	0.096	0.004	8	0.130
		平均值	8.32	12.42	7.95	0.047	0.30	1.16	0.54	2.83	0.40	0.068	0.133	0.101	0.005	0	0.219
	XZ	最大值	9.77	13.86	8.18	0.053	0.34	1.60	0.54	2.80	0.40	0.073	0.136	0.104	0.004	9	0.232
		最小值	9.08	11.87	6.77	0.046	0.28	1.18	0.50	2.71	0.39	0.067	0.126	0.097	0.004	8	0.001
		平均值	9.50	12.59	7.76	0.050	0.32	1.27	0.53	2.77	0.40	0.071	0.131	0.100	0.004	8	0.185
	DXG	最大值	12.94	12.00	8.38	0.060	0.81	1.39	0.52	2.77	0.40	0.081	1.213	0.107	0.009	0	0.240
		最小值	9.33	11.07	7.88	0.046	0.30	1.06	0.42	2.35	0.37	0.069	0.122	0.082	0.004	0	0.126
		平均值	9.96	11.46	8.04	0.055	0.41	1.26	0.48	2.70	0.40	0.078	0.288	0.099	0.005	1	0.189
	CJ	最大值	12.37	12.53	8.47	0.081	0.59	1.44	0.52	2.85	0.46	0.116	0.356	0.112	0.005	1	0.266
		最小值	8.95	10.00	7.74	0.057	0.38	1.24	0.48	2.71	0.38	0.090	0.215	0.098	0.004	7	0.141
		平均值	9.63	10.93	7.94	0.070	0.52	1.37	0.50	2.81	0.45	0.110	0.308	0.108	0.005	0	0.238
7月	TZK	最大值	9.37	27.75	8.44	0.059	0.34	1.34	0.63	2.92	0.46	0.099	0.128	0.126	0.005	4	0.342
		最小值	5.12	8.72	7.04	0.044	0.25	0.89	0.33	1.81	0.38	0.048	0.112	0.070	0.003	1	0.291
		平均值	6.91	20.47	7.79	0.048	0.32	1.10	0.58	2.49	0.44	0.064	0.122	0.087	0.004	9	0.317
	XZ	最大值	8.07	26.58	7.88	0.055	0.35	1.19	0.61	2.70	0.44	0.064	0.153	0.103	0.005	0	0.325
		最小值	6.96	22.46	7.50	0.052	0.34	1.12	0.57	2.50	0.43	0.060	0.143	0.083	0.004	7	0.072
		平均值	7.35	25.42	7.67	0.054	0.34	1.14	0.59	2.60	0.44	0.061	0.148	0.088	0.004	9	0.268
	DXG	最大值	7.19	29.73	7.91	0.083	0.44	1.20	0.52	2.61	0.46	0.079	0.253	0.098	0.004	5	0.333
		最小值	5.42	25.81	7.52	0.075	0.41	1.13	0.48	2.46	0.42	0.068	0.222	0.088	0.004	3	0.300
		平均值	6.01	28.27	7.66	0.079	0.42	1.16	0.50	2.55	0.44	0.075	0.229	0.094	0.004	5	0.326
	CJ	最大值	8.66	28.03	7.72	0.084	0.42	1.18	0.47	2.31	0.40	0.087	0.237	0.133	0.004	1	0.308
		最小值	6.23	18.42	7.48	0.079	0.35	1.04	0.34	2.00	0.36	0.054	0.220	0.110	0.003	8	0.274
		平均值	6.57	27.00	7.54	0.082	0.36	1.09	0.36	2.05	0.37	0.080	0.228	0.121	0.003	9	0.298

0.25~0.44 mmol/L,平均含量为0.36 mmol/L,K⁺离子含量为0.044~0.084 mmol/L,平均含量为0.066 mmol/L。相对于1980年6月(丰水期)嘉陵江水体水化学的研究^[17],Ca²⁺含量几乎保持不变,Na⁺、K⁺均有增加,说明人为因素对嘉陵江流域的影响日益增强。

枯水期总溶解性阴离子浓度(TZ⁻=Cl⁻+SO₄²⁻+NO₃⁻+HCO₃⁻)为2.91~4.46 mmol/L,均值为3.49 mmol/L。丰水期总溶解性阴离子浓度为2.35~3.60 mmol/L,均值为3.10 mmol/L。枯水期的阴阳离子浓度均高于丰水期,可能是由于丰水期水量较大导致的稀释。同一个月份中阴离子的浓度比阳离子略小(TZ⁺>TZ⁻),说明水体中存在其他有机酸和电子配体^[18]。主要阴离子摩尔浓度均值顺序为HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻,结合阳离子摩尔浓度,综合所有采样点绘制出嘉陵江流域水化学 Piper 图(图2)。如图2所示,阳离子中Ca²⁺浓度占比集中在60%~70%之间,Mg²⁺的比重为30%~40%,Na⁺与K⁺离子之和的比重仅仅为10%左右。阴离子中HCO₃⁻为优势离子,浓度占比达到70%~80%,SO₄²⁻

的比重为20%~30%,Cl⁻的比重小于10%,主要离子组成与我国的乌江^[19]和位于南美洲北部的奥里诺科河^[20]类似,属于典型碳酸盐岩河流。嘉陵江流域水化学类型主要为HCO₃⁻-Ca²⁺型,局部地区为HCO₃⁻-Ca²⁺-Mg²⁺型。另外,嘉陵江流域Sr摩尔浓度在枯水期为3.95~8.98 μmol/L,均值为4.98 μmol/L,丰水期为3.13~5.40 μmol/L,均值为4.51 μmol/L,远远高于世界平均值0.89 μmol/L^[21],意味着研究区风化程度较高。

3.2 N、Si的沿程变化特征

N和Si作为重要的生源要素,溶解无机态N和Si是可以被生物直接吸收利用的形态,其绝对浓度和相对比例对于河流生态系统的演化以及流域生物种群结构的影响都具有重要意义。

枯水期(2016年1月)嘉陵江流域TDN的浓度为5.52~9.31 mg/L,平均值为6.96 mg/L。丰水期(2016年7月)TDN的浓度为3.58~7.87 mg/L,平均值为5.65 mg/L。丰水期TDN浓度明显低于枯水期,二者数值上的变化趋势相似,从上游至下游均呈现上升趋势。夏季温度较高,生物活动性较强,

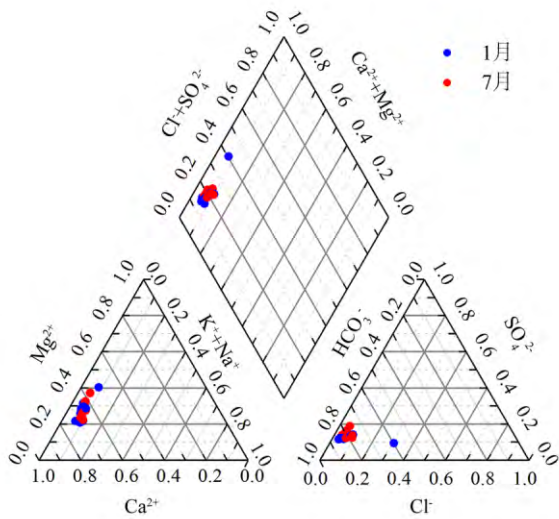


图2 嘉陵江流域阴阳离子 Piper 图

Fig.2 Piper plot of cations and anions of water samples in the Jialing River Basin

江流域丰水期的 TDN 浓度较低。嘉陵江流域下游的人口密集和经济发达程度和上游相比更高,生活污水、工业废水、农业面源污染较多^[22],所以 TDN 从上游到下游的沿程变化表现为逐渐升高。

枯水期(2016年1月)嘉陵江流域 DSi 的浓度为 4.94~6.70 mg/L,平均值为 6.15 mg/L。丰水期(2016年7月)DSi 的浓度为 2.17~3.80 mg/L,平均值为 2.90 mg/L。与 TDN 相似,丰水期 DSi 浓度也明显低于枯水期,主要是由于丰水期降雨的稀释作用。除草街水库外,水库库区水体的 DSi 含量相比入库水有明显降低。河流经大坝拦截后,流速减缓,悬浮物沉降导致水体透光度增加,藻类的光合作用显著增强,进而硅藻的繁殖得以促进,并在此过程中吸收大量的 DSi 来维持硅质细胞壁的生长^[23],使库区的硅浓度明显减少。夏季的温度更高,生物活性较强,故营养盐的生物吸收作用在夏

对营养元素的吸收
季降雨较为频繁,并

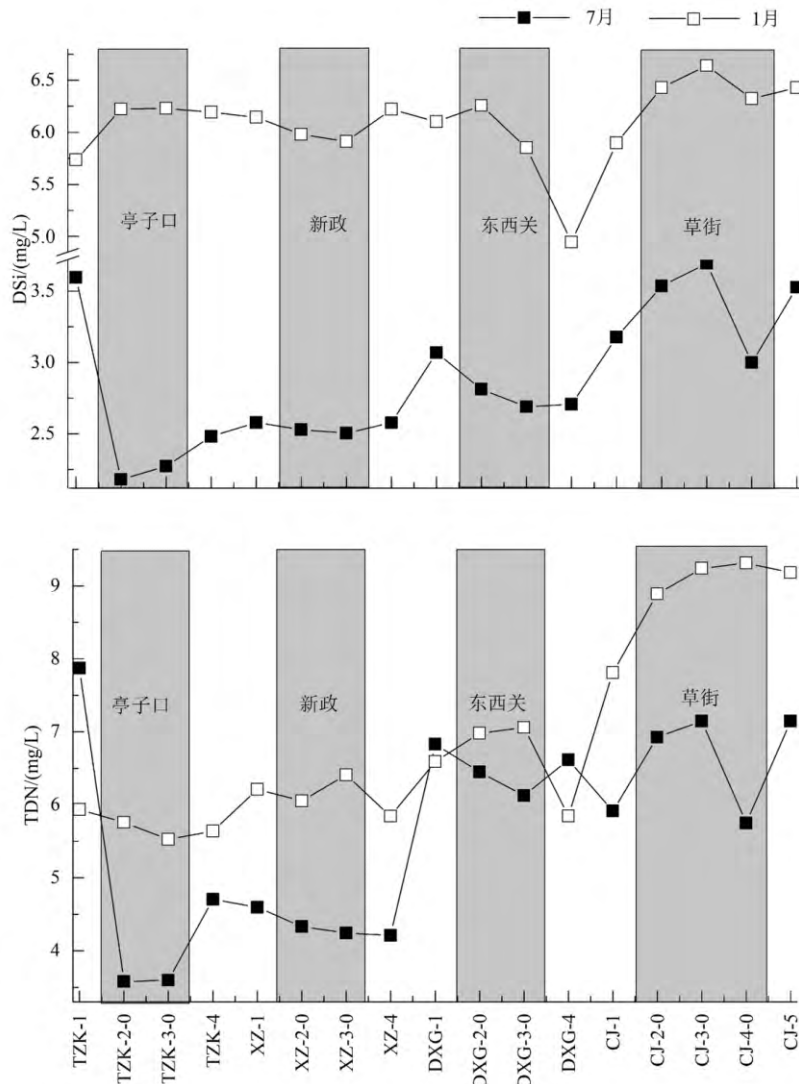


图3 嘉陵江水体 TDN、DSi 浓度的沿程变化

Fig.3 Concentration of TDN and DSi in Jialing River

季更加明显。对比四座不同类型的水库,亭子口水库是建库年龄最短的,仅有3年,草街水库次之(6年),而新政水库和东西关水库的建库年龄较长,已分别超过了10年和20年。从DSi的沿程变化看,对于最新修建的亭子口水库,库区水体的DSi浓度相比入库水有极显著减少,表现出了较高的DSi滞留效率,而其他水库并无这一特征。之所以表现出这种现象,主要是因为对于库龄短的水库,营养盐的沉积作用发生的时间较短,沉积物向水体中释放的营养盐也就相对较少,所以库区水体营养盐浓度较低;而对于库龄长的水库,往往富营养化水平高,且沉积物释放的营养盐增加,形成营养盐的“源”,导致库区水体营养盐浓度较高。故在本研究中表现出新建的亭子口水库的DSi滞留效率较高的特征。这与Humborg等^[24]在多瑙河铁门坝水库的研究结论是一致的,多瑙河铁门坝水库建成后,大坝拦截对硅的滞留效应导致硅通量大幅降低,而十余年之后对该水库沉积物的研究发现硅的滞留效应有了大幅度的减小^[25-26]。除了建库时长这一因素外,营养盐滞留效应的强弱很大程度上也与库容大小和水体滞留时间密切相关^[27]。对于嘉陵江干流的梯级水库,作为“龙头水库”的亭子口水库具有较大的水库容量,大约4.07亿m³,远超过新政水库(0.34亿m³)和东西关水库(0.16亿m³),亭子口水库的年调节方式也决定了该水库的水体具有较长的滞留时间,综合导致DSi的拦截效应显著。

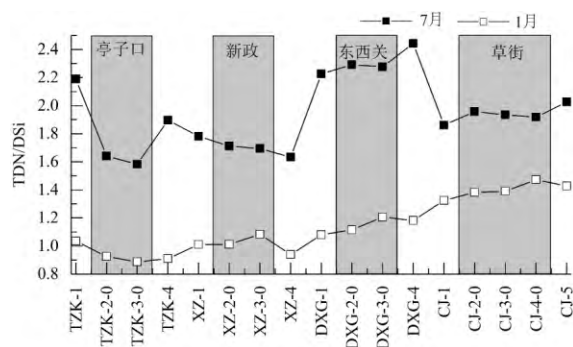


图4 嘉陵江水体TDN/DSi质量浓度比值的沿程变化
Fig.4 Variations of TDN/DSi Concentration Ratios in Jialing River

枯水期(2016年1月)嘉陵江流域TDN/DSi比值为0.88~1.47,平均值为1.14;丰水期(2016年7月)TDN/DSi比值为1.58~2.44,平均值为1.95。丰水期TDN/DSi比值明显高于枯水期,枯水期整体逐渐升高,丰水期变化规律不显著。已有研究发现,黄河下游流域的TDN/DSi比值大多时候保持在

2.32~2.56左右^[28-29];三峡水库的TDN/DSi比值大约为2.75^[30]。可见嘉陵江流域的TDN/DSi比值相对较低,硅元素可能会成为该流域的限制性因子。河流筑坝拦截对生源要素起到的拦截作用在国内外早已有了共识,拦截过程主要通过物理沉降和浮游生物的吸收得以实现。已有的研究表明,对于不同的营养元素,大坝的拦截效率也有所不同。一般来说,氮的拦截效率较低,磷的拦截更为有效^[9],对于不同的水库类型,硅的拦截效率差异较大,部分水库表现出较好的拦截效果,也有部分水库的拦截效应较弱^[27]。由嘉陵江中下游沿程的DSi时空变化图(图3)可以看出,DSi在进入库区之后逐渐减少,说明嘉陵江的梯级筑坝拦截对Si有较好的拦截效果。河流进入水库后,随流速减缓直接引起生源要素的物理沉降作用,这种沉降作用不仅直接改变了N、Si等营养元素的绝对通量,也对TDN/DSi的质量浓度比值产生了影响,导致枯水期库区的TDN/DSi质量浓度比值明显增高(图4)。对于亭子口水库,库容较大,水体滞留时间较长,其“水库效应”相对比较显著,库区采样点的TDN/DSi比值明显低于河流点。在夏季这一特点则更加显著,说明受温度控制的生物活动性直接影响藻类对营养元素的同化吸收作用强度,冬夏季TDN/DSi比值沿程均大致呈上升趋势,说明浮游植物对Si的吸收程度要高于N,这是由于嘉陵江流域的藻类群落主要以硅藻为主,这与前人在该地区的藻类种群结构的研究结果是一致的^[31-34]。另外,水体DSi的来源主要包括硅酸盐矿物的风化以及硅藻等生物体的分解。由于这两个过程较慢,Si被浮游植物吸收后水体Si得不到有效补充,而N可通过农业施肥、大气干湿沉降、牲畜排泄等人为源得到补充,进而导致TDN/DSi比值的增加。

3.3 N、Si的剖面变化特征

根据N、Si营养盐浓度在库区剖面上的变化特征,从研究的四个水库中选取四个典型的剖面做深度变化图(图5)。在氮、硅营养盐浓度剖面的变化趋势上,对于总溶解态氮和硝态氮而言,硝态氮大约占总溶解态氮的70%以上,且在好氧条件下硝态氮占比更高,由于硝态氮是总溶解态氮的重要组成部分,在多数情况二者的变化趋势较一致。对于溶解硅而言,其在剖面上的变化趋势与TDN有所区别,这暗示氮和硅在库区水体内部的迁移转化机制不尽相同。比较不同的水库之间冬夏两季营养盐

在库区剖面上的变化,整体表现为冬季高于夏季的特征。在夏季,浅层水体营养盐浓度较低,深层水体浓度较高,亭子口和草街水库的氮、硅营养盐浓度变化趋势比较相似,而在新政和东西关水库,氮和硅的变化趋势却缺乏一致性。在冬季,对于各个水库,氮、硅营养盐浓度在剖面上的变化都没有明显的规律性,二者的变化趋势也都各不相同。

夏季,太阳辐射强度和气温都较高,在此影响下水体温度整体较高,表层水升温迅速,而底层水体相对滞后,垂直剖面上发生明显的分层,温度大

致上随深度的增加而降低^[35]。太阳光的大部分短波段光已经在上层水体被吸收,只有很少的长波光可以投射到下层水体^[36-37]。上层水体中的浮游植物在较好温度和光照条件下,光合作用的强度得到保证,生长状况良好,数量上比下层水体更高,对营养元素的同化吸收作用更强,所以由7月份营养盐浓度垂向变化(图5)可以看出,表层的NO₃⁻由于被浮游植物大量吸收,表现出较低的浓度。而随着水深的增加,水体溶解氧浓度逐渐降低,深层水体更加趋于厌氧的环境,为反硝化反应提供了良好的条

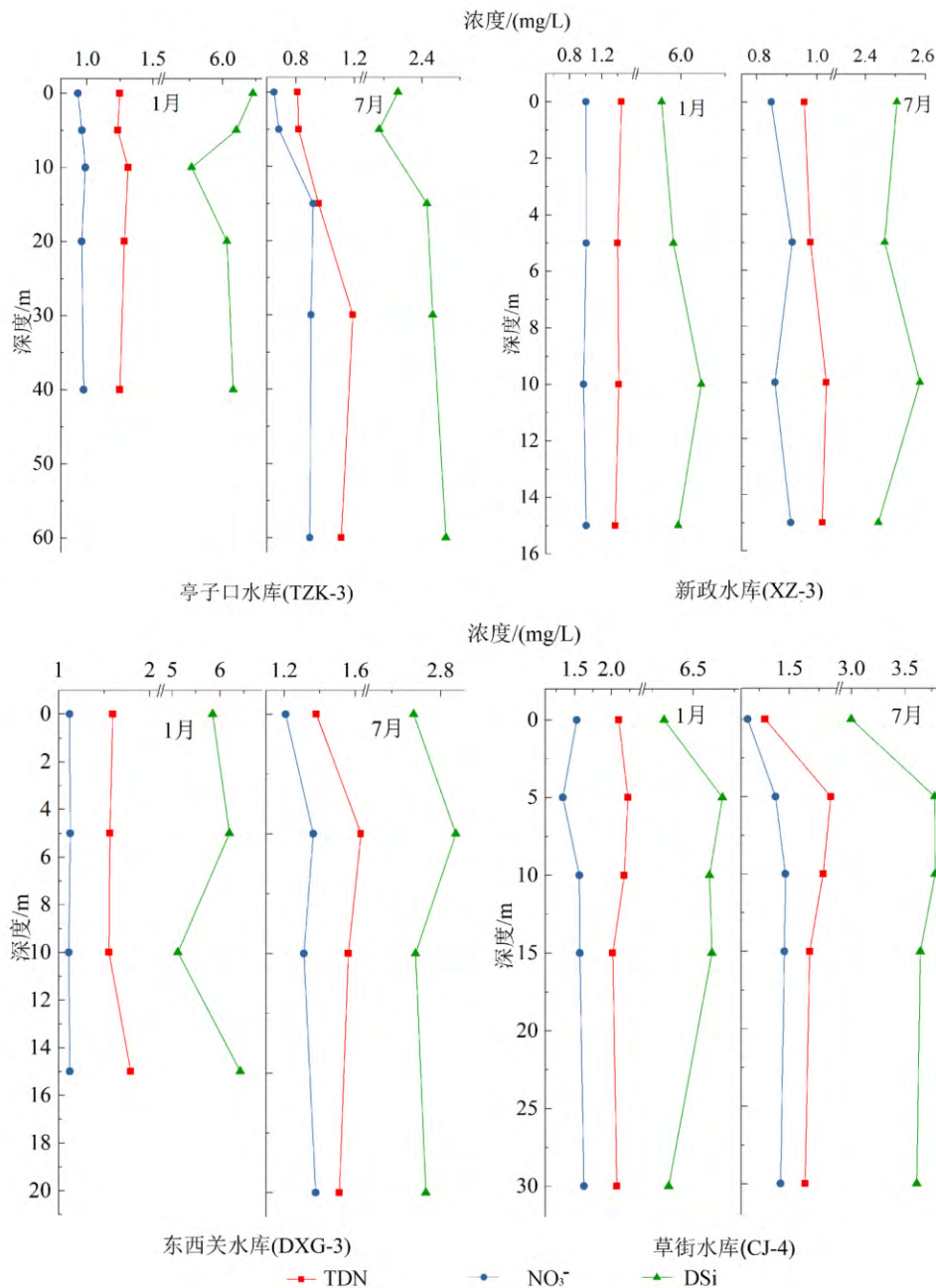


图5 库区水体营养盐浓度的垂向变化

Fig.5 Vertical changes of nutrient concentration in the reservoir

件,所以 NO_3^- 浓度较低,如图5所示,7月份各水库深层水体的 NO_3^- 浓度都有不同程度的下降。除了剖面上的差异, NO_3^- 浓度也表现出了一定的季节性差异。夏季在降雨稀释的作用下,整体上 NO_3^- 浓度较低。同时,由于夏季温度较高,生物活动性强,而 NO_3^- 浓度直接受生物活动影响,虽然整体上夏季和冬季的 NO_3^- 浓度大致趋势相当,但是夏季相比冬季波动较大。对于不同类型的水库, NO_3^- 浓度剖面上的变化也存在明显的差异。亭子口水库和草街水库的调节方式分别属于年调节型和周调节型,且水库较深,库容较大,而新政水库和东西关水库属于日调节型水库,水库深度较浅,库容相对较小。通过水库的库容体积和平均流量可粗略定性判断每个水库的水力停留时间。经计算,亭子口水库的水力停留时间最久,草街水库次之,大约是亭子口水库的20%,其他两个水库明显较短。所以亭子口水库的“水库效应”最明显,上述 NO_3^- 浓度的剖面变化规律在亭子口水库和草街水库有较显著的体现。

DSi浓度在剖面上的变化规律与 NO_3^- 有一定的相似性。夏季,表层水体在硅藻吸收的作用下,DSi的浓度较低,而随着深度增加,藻类生物对DSi的吸收逐渐减少,而随着沉淀在深层水体中的硅藻壳的分解,下层水体的DSi浓度整体较高。在冬季,由于生物活动性弱,不能很好的体现出这种规律。这种规律在水力停留时间较长的草街水库更加明显,而对于“水库效应”同样很明显的亭子口水库,其浅层水体(0~5 m)并不符合上述规律,这大概和嘉陵江流域水体藻类植物群落的结构分布有关。相关研究表明嘉陵江流域自上游至下游硅藻的比例逐渐增加,蓝藻和绿藻所占比例呈现减少趋势^[28],所以亭子口水库的表层水体中主要以绿藻和蓝藻对氮元素的同化吸收为主,硅藻对硅元素的同化吸收效应不占主导因素,故表层水体的DSi浓度偏高。

3.4 水库内部无机氮的转化过程

图6反映了冬夏两季库区水体的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的相关性关系。由该图可以看出,冬季的 NH_4^+-N 浓度较低, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的分布相对较为集中, NH_4^+-N 浓度集中在0.005~0.030 mg/L之间, NO_3^--N 浓度集中在0.90~1.65 mg/L之间,二者的数值不具有明显的相关性特征。在夏季 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度的波动范围更大, NH_4^+-N 浓度相对较高,但库区内部的 NH_4^+-N 与 NO_3^--N 浓度具

有较好的负相关性,说明在水库内部环境可能存在 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 的硝化过程或 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ 的硝态氮异化成铵还原过程,这是氮元素在氧化条件和还原条件参与的氮元素迁移转化的重要过程。而硝态氮异化还原成铵这一过程发生较少,而反硝化反应作为硝酸盐异化还原的另一过程,往往更容易发生^[38]。图7反映了夏季库区水体的 NO_2^--N 与 NO_3^--N 浓度的相对关系,二者表现出了一定的负相关性,这与硝化过程和反硝化过程产生的结果是一致的。

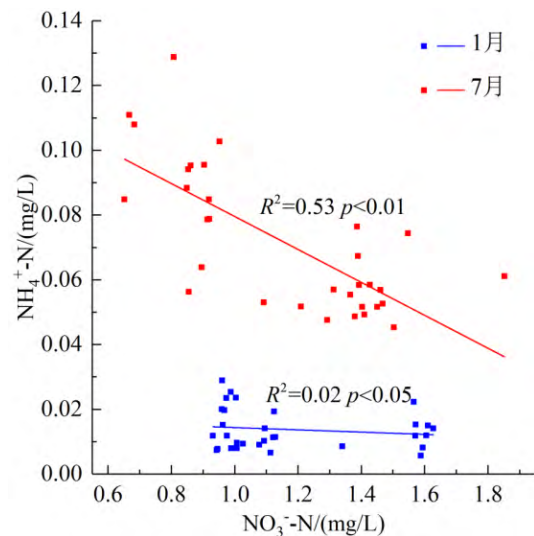


图6 库区 NH_4^+-N 与 NO_3^--N 浓度的相关关系图

Fig.6 Relationship between NH_4^+-N and NO_3^--N concentrations in the reservoir

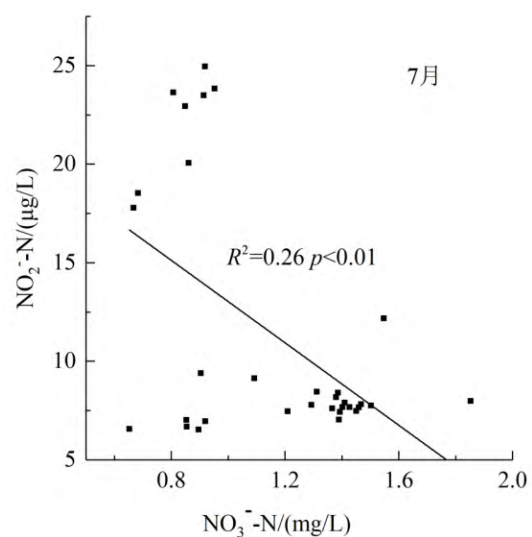


图7 库区水体 NO_2^--N 与 NO_3^--N 浓度的相关关系图

Fig.7 Relationship between NO_2^--N and NO_3^--N concentrations in the reservoir

已有的研究表明,温度和 pH 是影响硝化反应速率的重要影响因素^[39-40]。对于 pH 而言,由嘉陵江流域的相关理化性质(表 1)可知,冬季 pH 的平均值略高于夏季,但整体上差距并不显著,冬季和夏季 pH 的浮动范围分别为 6.8~8.5 和 7.0~8.4,都在亚硝化细菌适宜生长的 pH 范围内(7.0~8.5)。这表明冬季和夏季 pH 的不同并不是导致嘉陵江库区水体硝化过程季节性差异的决定性因素。另一方面,对于温度而言,由于较高的温度为亚硝化细菌提供了良好的生存条件,亚硝化反应的反应速率随温度的升高而升高,在低浓度 NH_4^+ 的条件下这种趋势更明显。显然,夏季库区水体的温度明显高于冬季,所以在季节性温度差异的影响下,夏季库区水体发生硝化反应的条件相比冬季更适宜, NH_4^+ 和 NO_3^- 表现出较好的负相关性。

由于硝化反应的第二阶段反应速率明显相对更快^[40-41],因此在该反应过程中, NH_4^+ 、 NO_2^- 浓度表现为降低的趋势, NO_3^- 表现为上升的趋势。故可通过嘉陵江库区水体 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 三者浓度的共变关系初步判断硝化反应实现的可能性。图 8 反映了夏季各水库 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 三态氮的变化关系。由该图可以看出,不论哪个水库,表层至 5 m 的水体的三态氮的浓度都呈现出一致的变化趋势,这主要是由于表层水体中藻类对氮类营养物质吸收强度较高的原因。随着深度的增加,藻类吸收对营养盐的影响逐渐减弱,在 5~30 m 这一深度大多表现为 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度具有相反的变化趋势,这主要是硝化作用使 NH_4^+ 向 NO_3^- 转移的结果。硝化反应过程中需要消耗大量的氧,参与反应的化能自养硝化细菌又是严格好氧细菌^[42],反应发生在溶氧较高的水体中。在该深度下溶氧还保持在相对较高的水平,所以硝化作用占主导因素。与硝化作用相反,反硝化作用需要厌氧微生物的参与,更多发生在深层水体和沉积物-上覆水厌氧界面。随着深度继续增加,溶氧相对较低,为反硝化作用提供了良好的厌氧条件,所以 30 m 以下的水体反硝化作用成为主导因素,表现为 NO_3^- 和 NO_2^- 均呈现下降的趋势,即氮的去除过程。与此同时, NH_4^+ 浓度在此深度大多也表现出降低的趋势,指示了厌氧氨氧化的可能性。由于四座水库类型不同,上述无机氮的转化过程在不同的水库也有所不同。前文已经提及,亭子口水水库库容体积最大,平均流量最小,水力停留时间最长,其“湖沼化特征”和“水库效应”在四座水

库中最突出。该水库剖面上的温度和溶解氧的分层现象也最明显,导致无机氮的迁移转化规律有最明显的体现。

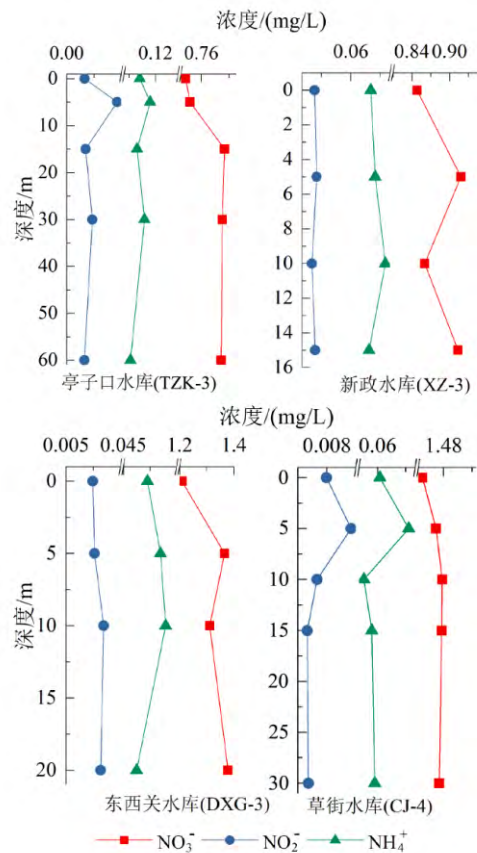


图 8 夏季库区水体 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 浓度的变化关系图
Fig.8 Relationship among NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ concentrations in the reservoir in summer

4 结论

通过对嘉陵江梯级水库水化学组成和营养盐浓度分析,得到以下结论:

1) 嘉陵江流域水体的水化学类型主要为 HCO_3^- - Ca^{2+} 型,局部地区为 HCO_3^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} 型。通过 K^+ 和 NO_3^- , Na^+ 和 Cl^- 的变化趋势对比,表明从上游到下游人为因素的影响在不断加强。

2) 沿程的 TDN 浓度上升显著,DSi 浓度表现为缓慢上升的趋势,这主要是受下游人为排放增加的影响。由于降雨的稀释作用,TDN 和 DSi 浓度均表现出枯水期高于丰水期的特征。冬夏两季,沿程的 TDN/DSi 比值都呈现上升趋势。大坝拦截影响水体 N、Si 浓度及比值,将对下游水生态环境产生深远影响。

3) 库区水体剖面上的营养盐变化趋势明显,氮和硅都呈现出表层浓度低、深层浓度高的特征,夏季这一特征更加显著。从夏季嘉陵江流域各水库剖面水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的变化关

系,可以初步推断出在水库内部,无机氮在表层水体参与的转化过程主要以藻类的吸收同化为主,浅层水体以硝化反应为主,深层水体以反硝化反应为主。

参 考 文 献

- [1] Mybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. [J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 401-450.
- [2] Howarth R W, Billen G, Swaney D P, et al. Riverine inputs of nitrogen to the North Atlantic Ocean: Fluxes and human influences [J]. *Biogeochemistry*, 1996, 35: 75-139.
- [3] Ver L M B, Mackenzie F T, Lerman A. Biogeochemical responses of the carbon cycle to natural and human perturbations: Past, present, and future [J]. *American Journal of Science*, 1999, 299(7-9): 762-801.
- [4] Cappellen P V, Maavara T. Rivers in the anthropocene: Global scale modifications of riverine nutrient fluxes by damming [J]. *Ecology & Hydrobiology*, 2016, 16(2): 106-111.
- [5] Humborg C, Conley D J, Rahm L, et al. Silicon retention in River Basins: Far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments [J]. *Ambio A Journal of the Human Environment*, 2000, 29(1): 45-50.
- [6] North R L, Johansson J, Vandergucht D M, et al. Evidence for internal phosphorus loading in a large prairie reservoir (Lake Diefenbaker, Saskatchewan) [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2015, 41: 91-99.
- [7] Turley C M. The changing Mediterranean Sea—A sensitive ecosystem? [J]. *Progress in Oceanography*, 1999, 44: 387-400.
- [8] 张恩仁,张经. 三峡水库对长江 N、P 营养盐截留效应的模型分析 [J]. *湖泊科学*, 2003, 15(1): 41-48.
- [9] 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.
- [10] 杜华明,延军平,杨登兴,等. 嘉陵江流域降水变化及旱涝多时间尺度分析 [J]. *自然资源学报*, 2015, 30(5): 836-845.
- [11] 白桦,穆兴民,高鹏,等. 嘉陵江流域降水及径流演变规律分析 [J]. *水土保持研究*, 2012, 19(1): 102-106.
- [12] 李铁松,张桥英. 嘉陵江的起源及流域自然环境研究 [J]. *西华师范大学学报(自然科学版)*, 1999, 20(2): 105-108.
- [13] 罗君,白永平. 嘉陵江流域经济空间分异研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 2010, 19(4): 364.
- [14] 刘扬扬,李斐,许秀贞. 嘉陵江中下游干流水电开发对水文情势的影响 [J]. *人民长江*, 2014, 45(5): 10-15.
- [15] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 5(1): 207-223.
- [16] Han G, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1): 1-21.
- [17] Hu M, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*, 1982, 298(5874): 550-553.
- [18] Dalai T K, Krishnaswami S, Sarin M M. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: Chemical weathering, its temperature dependence and CO_2 consumption in the Himalaya [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(19): 3397-3416.
- [19] Li C, Ji H. Chemical weathering and the role of sulfuric and nitric acids in carbonate weathering: Isotopes (^{13}C , ^{15}N , ^{34}S , and ^{18}O) and chemical constraints [J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2016, 121(5): 1288-1305.
- [20] Laraque A, Moquet J S, Alkattan R, et al. Seasonal variability of total dissolved fluxes and origin of major dissolved elements within a large tropical river: The Orinoco, Venezuela [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2013, 44(1): 4-17.
- [21] Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1989, 92(1): 11-26.
- [22] 刘腊美,龙天渝,李崇明,等. 嘉陵江流域非点源溶解态氮污染负荷模拟研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 808-813.
- [23] 余立华,李道季,方涛,等. 三峡水库蓄水前后长江口水域夏季硅酸盐、溶解无机氮分布及硅氮比值的变化 [J]. *生态学报*, 2006, 26(9): 2817-2826.
- [24] Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A, et al. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure [J]. *Nature*, 1997, 386(6623): 385-388.
- [25] Teodoru C, Dimopoulos A, Wehrli B. Biogenic silica accumulation in the sediments of Iron Gate I Reservoir on the Danube River [J]. *Aquatic Sciences*, 2006, 68(4): 469-481.
- [26] Friedl G, Teodoru C, Wehrli B. Is the Iron Gate I reservoir on the Danube River a sink for dissolved silica? [J]. *Biogeochemistry*, 2004, 68(1): 21-32.
- [27] Humborg C, Blomqvist S, Avsan E, et al. Hydrological alterations with river damming in northern Sweden: Implications for weathering and river biogeochemistry [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(3): 12-11.
- [28] Zhang J, Huang W W, Létolle R, et al. Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—Weathering processes and chemical fluxes [J]. *Journal of Hydrology*, 1995, 168(1-4): 173-203.
- [29] 张晓晓,姚庆祯,陈洪涛,等. 黄河下游营养盐浓度季节变化及其入海通量研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2010, 40(7):

82-88.

- [30] 梁顺田. 三峡库区典型支流水体碳酸盐体系的变化及其影响因素研究[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2017.
- [31] 曾婷. 重庆长江嘉陵江浮游藻类分布特征及水质状况研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [32] 马永红, 曾焯, 任丽萍, 等. 嘉陵江四川段藻类植物群落结构及水质评价[J]. 应用生态学报, 2012, 23(9): 2573-2579.
- [33] 杨帆. 嘉陵江出口段浮游藻类组成及变化[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [34] Deng H P, Chen F, Wang M S. Community structure of diatom in Nanchong Section of Jialing River and Analysis of its water environment [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2008, 32(4): 586-591.
- [35] 朱伯芳. 库水温度估算[J]. 水利学报, 1985(2): 14-23.
- [36] Wetzel R G. Limnology: Lake and river ecosystems [J]. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 2001, 21(2): 1-9.
- [37] 刘流, 刘德富, 肖尚斌, 等. 水温分层对三峡水库香溪河库湾春季水华的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 3046-3050.
- [38] 贺纪正, 张丽梅. 土壤氮素转化的关键微生物过程及机制[J]. 微生物学通报, 2013, 40(1): 98-108.
- [39] Rutter M, Nedwell D B. Influence of changing temperature on growth rate and competition between two psychrotolerant Antarctic bacteria: Competition and survival in non-steady-state temperature environments [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1994, 60(6): 1993-2002.
- [40] Benoff S, Cooper G W, Hurley I, et al. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentrations near k_m : Effects of pH and temperature [J]. *Water Research*, 1994, 28(12): 2561-2566.
- [41] Nedwell D B, Rutter M. Influence of temperature on growth rate and competition between two psychrotolerant Antarctic bacteria: Low temperature diminishes affinity for substrate uptake [M] // *Applied & Environmental Microbiology*, 1994, 60(6): 1984-1992.
- [42] 李思亮, 刘丛强, 肖化云. 地表环境氮循环过程中微生物作用及同位素分馏研究综述[J]. 地球与环境, 2002, 30(4): 40-45.

Hydrochemical Characteristics and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Silicon in Cascade Reservoirs of the Jialing River

LI Siqu¹, CUI Gaoyang^{2,3}, LI Qinkai¹, HUANG Jun^{2,3}, TAO Yuele¹,
YANG Mengdi¹, ZHANG Jun¹, LI Xiaodong¹

(1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the rapidly rising of hydropower development, the ecological environment effect resulted from river damming needs attention. To explore the impacts of dam interception on the biogeochemical cycling of nutrients in the Jialing River, the water samples (inflow, outflow, and stratified water) in four representative cascade reservoirs, located in the middle and lower reaches of Jialing River, were collected in January (winter, dry season) and July (summer, wet season), 2016, respectively, while the hydrochemical compositions and concentrations of nutrients (total dissolved nitrogen as TDN, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , and dissolved silicon as DSi) were analyzed. The results showed that the concentrations of Na^+ and K^+ were increasing from upstream to downstream due to the influences of human activities. Meanwhile, the concentrations of TDN and DSi were higher in dry season (winter) than those in wet season (summer) because of the dilution by precipitation. For the stratified waters, the contents of nitrogen and silicon were higher in surface water and lower in deep layer, particularly in summer, and the negative correlations between NO_3^- and NH_4^+ , NO_2^- were found, which both suggesting the nitrogen transformations in the studied cascade reservoirs would mainly manifest as assimilation of the algae in surface water, nitrification in shallow water, and denitrification in deep water.

Key words: Jialing River; hydrochemical characteristics; cascade reservoirs; spatial-temporal distribution of nitrogen and silicon; transformation of inorganic nitrogen