

# 贵州草海水化学特征及离子来源分析

余伟<sup>1,2</sup> 杨海全<sup>1,\*</sup> 郭建阳<sup>1</sup> 唐续尹<sup>1,3</sup> 张征<sup>1,4</sup> 杨永琼<sup>2,\*</sup>

(1.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; 2.贵州师范大学 地理与环境科学学院,贵阳 550025; 3.中国科学院大学 北京 100049; 4.西安科技大学 测绘科学与技术学院 西安 710054)

**摘要:** 为明确草海水体化学的时空分布特征,揭示水-岩作用以及人类活动对水化学的影响,分别在枯水期和丰水期对草海湖水、河水及地下水进行系统采样,并通过 Piper、Gibbs 等水文地球化学方法分析水化学控制因素和主要离子来源。结果表明,草海水化学类型主要为  $\text{HCO}_3^-$ -Ca 和  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca-Mg 型。 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  为优势离子,分别占总阴离子、总阳离子的 48% 和 44%,有明显河水与地下水输入特征。草海水化学过程主要受方解石、白云石等碳酸盐类风化和人为活动影响,同时还伴随有蒸发盐岩和硫酸盐岩(石膏和硬石膏)的溶解。草海水体  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  主要来自方解石和白云石等碳酸盐矿物风化, $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于硫酸盐岩溶解, $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要受城市生活污水和农业面源污染影响。主成分分析显示碳酸盐岩、硫酸盐岩和硅酸盐岩等水-岩作用对草海水化学的贡献率约为 51%,城镇生活污水、蒸发作用及生物作用的贡献率约为 37%。

**关键词:** 水化学; 离子来源; 岩石风化; 人类活动; 草海

中图分类号: X142; X143 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)01-0032-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.090

水化学特征及其变化规律可以指示水体主要离子来源,反映流域人类活动对水环境的影响,对流域水资源开发利用和生态环境保护与防治等具有重要指示意义<sup>[1-2]</sup>。水化学特征的影响因素主要包括岩石风化、气候变化、人类活动及水生植物的生物地球化学过程<sup>[3-4]</sup>。近年来,我国学者对中国五大湖区湖泊水化学特征及其演化过程开展了大量研究。东部湖区鄱阳湖、太湖流域,其主要受岩石风化和蒸发沉淀作用影响<sup>[5-6]</sup>。东北湖区小兴凯湖以及松嫩平原 27 个典型湖泊,水体盐碱化特征明显,人类活动对湖泊水化学组成影响显著<sup>[7-8]</sup>。蒙新湖区呼伦湖、达里湖、乌梁素海以及巴丹吉林沙漠湖泊,水化学组成受蒸发浓缩和岩石风化共同作用影响<sup>[9-10]</sup>。青藏高原湖区拉果错湖、打加芒错湖以及青海湖,岩石风化作用强烈,蒸发浓缩作用明显<sup>[11-13]</sup>。云贵湖区滇池、夜郎湖,岩石风化显著,人类活动对水环境影响较大<sup>[14-15]</sup>。但目前针对高原淡水草型湖泊水化学特征的研究较少。

草海是我国三大高原湖泊之一,是一个典型的

高原喀斯特湿地生态系统。草海还是中国特有的黑颈鹤等珍稀鸟类主要栖息地<sup>[16]</sup>,生态环境脆弱<sup>[17]</sup>,对其水化学特征、地球化学物质循环等研究对草海的保护和治理具有重要指示意义。近年来,诸多学者对草海的研究主要集中在气候变化、重金属污染和营养盐等方面<sup>[18-20]</sup>,针对草海水文地球化学的系统研究比较少。因此,本文通过对草海流域进行系统采样分析,研究湖水、河水和地下水水化学组成的时空变化特征及主要离子来源,揭示草海水化学类型及其控制机制,以期丰富对高原淡水草型湖泊水化学特征的认识,同时为草海水资源保护与开发利用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

草海(26°47'~26°52'N,104°10'~104°20'E)位于贵州省西北部威宁县县城西南部,是长江水系金沙江支流横江洛泽河的源头湖泊,也是一个完整、典型的高原喀斯特湿地生态系统<sup>[17]</sup>。其在调节气

收稿日期: 2020-04-01; 改回日期: 2020-05-19

基金项目: 贵州省重大科技专项项目(黔科合重大专项[2016]3022); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]4Y015); 贵州省科学技术基金项目(黔科合基础[2018]1174、LH字[2017]7344)。

第一作者简介: 余伟(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为湖泊水环境。E-mail: yuwei@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者: 杨海全(1987-),男,工程师,研究方向为环境地球化学。E-mail: yanghaiquan@vip.skedu.cn.  
杨永琼(1984-),女,副教授,研究方向为水污染治理。E-mail: yyongqiong@163.com.

候、蓄水防洪、净化水源和保护生物多样性等方面发挥着不可替代的作用,具有独特的生态价值<sup>[21]</sup>。草海海拔 2 171.7 m 枯水期湖面面积为 19.8 km<sup>2</sup>,丰水期为 26.0 km<sup>2</sup>。平均水深约 1.4 m,最大水深 5.3 m,蓄水量约为 3.9×10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>。草海地区属亚热带高原季风气候,存在显著干湿季变化,水源补给主要为大气降水,其次为地下水,年平均降雨量 950.9 mm,其中 5~10 月为丰水期,占全年降雨量的 88%,11 月~次年 4 月为枯水期<sup>[20]</sup>。主要入湖河流有中河、东山河、卯家海子河等,这些河流多为季节性河流,丰水期流量较大,枯水期基本断流,唯一出水口位于西北方向。

草海地质构造上位于北东向北西向断裂、褶皱的交接复合部位。区域地层岩性以石炭系下统大塘组(C<sub>1d</sub>)及摆佐组(C<sub>1b</sub>)炭质页岩和灰岩为主,含少量二叠系上统峨眉山玄武岩(P<sub>3β</sub>)以及第四系全新统(Qh)泥炭层,且部分岩层中还夹有白云质灰岩、硅质岩、石英细砂岩和薄层无烟煤层(含石膏硫)<sup>[22-23]</sup>。盆地周围地形平缓开阔,地面起伏较小,属高原缓丘岩溶地貌。

## 1.2 样品采集与分析

分别于 2019 年 4 月(枯水期)和 2019 年 7 月(丰水期)对草海水体进行采样,共设 26 个采样点,其中湖水 17 个(L1-L17),入湖河流 5 个(R1-R5),

出湖河流 1 个(R6),地下水 3 个(W1-W3)(图 1)。水体温度(*t*)、溶解氧(DO)、pH 值、电导率(EC)等参数用多参数水质分析仪(YSI-6600 V2)现场测定。所有水样经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后分别装入离心管,并用封口膜(Parafilm)密封,其中用于阳离子分析的样品现场用硝酸(优级纯)酸化至 pH<2。所有样品低温保存。水体 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度用碱度滴定盒(MColorTest)滴定,分析误差<5%。水体阴离子(Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)浓度采用高效液相色谱仪(ICS90 型)测定,水体阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)浓度用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES, VISA-MPX 型)测定,最低检出限均为 0.01 mg/L。所有数据均采用 Excel2010(Microsoft Office)和 SPSS24.0 进行统计分析,数据结果用 Origin 2017 制图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水化学特征

草海枯水期与丰水期湖水平均温度分别为 20.5 °C 和 21.4 °C,略高于河水与地下水(表 1)。DO 浓度变化范围 2.9~17.7 mg/L,枯水期与丰水期平均值分别为 7.8 mg/L 和 13.3 mg/L,显著高于河水与地下水,尤其在丰水期,湖水 DO 平均浓度约为河水的 2 倍(5.4 mg/L),地下水的 5 倍(2.5 mg/L),

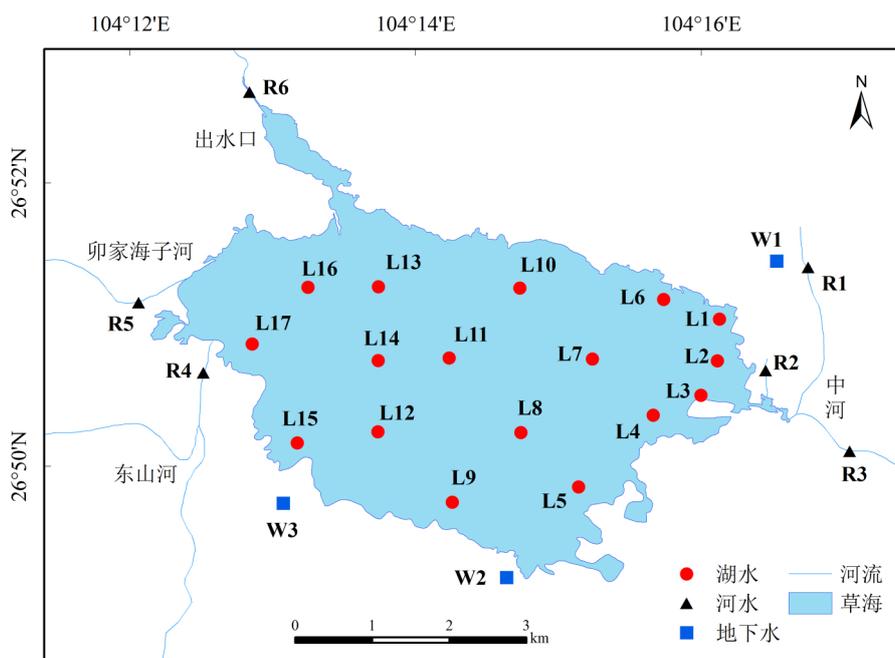


图 1 采样点分布图

表1 草海流域水体水质参数

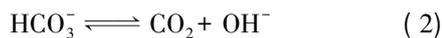
Table 1 Water quality parameters of lake water, river water and ground water in Lake Caohai

类型	水质参数	枯水期		丰水期	
		范围	均值	范围	均值
湖水	<i>t</i> /°C	18.1~21.9	20.5	20.0~22.5	21.4
	pH	7.6~9.2	8.4	8.1~10.3	9.2
	DO/(mg/L)	2.9~15.3	7.8	11.0~17.7	13.3
	EC/(mS/cm)	0.3~0.4	0.4	0.2~0.5	0.3
	TDS/(mg/L)	113.9~290.8	203.2	116.1~248.5	172.6
河水	<i>t</i> /°C	17.4~21.7	20.2	18.9~22.0	20.5
	pH	7.9~8.7	8.1	7.9~8.7	8.2
	DO/(mg/L)	2.9~10.3	5.7	5.1~5.8	5.4
	EC/(mS/cm)	0.2~0.7	0.5	0.2~0.7	0.5
	TDS/(mg/L)	153.9~490.3	316.6	158.6~505.8	323.6
地下水	<i>t</i> /°C	15.1~15.7	15.5	14.5~16.7	15.3
	pH	7.3~8.3	7.9	7.9~8.1	8.0
	DO/(mg/L)	3.0~5.8	4.0	1.4~4.5	2.5
	EC/(mS/cm)	0.6~1.0	0.8	0.3~1.2	0.8
	TDS/(mg/L)	394.8~749.0	550.9	227.3~850.4	522.2

注:总溶解性固体(TDS)指溶解于水中的主要离子之和。

呈现出湖水>河水>地下水,丰水期高于枯水期的特征。草海湖水EC在0.2~0.5 mS/cm,枯水期(0.4 mS/cm)略高于丰水期(0.3 mS/cm)。湖水TDS平均浓度分别为203.2 mg/L和172.6 mg/L,明显低于河水(320.1 mg/L)和地下水(536.6 mg/L)。水体EC、TDS总体呈现湖水<河水<地下水,枯水期高而丰水期低的特征。

草海湖水pH值范围为7.6~10.3,枯水期(平均值8.4)低于丰水期(平均值9.2)。河水与地下水pH平均值分别为8.2和7.9,呈弱碱性。已有研究表明草海湖水基本为II~IV类水体<sup>[24]</sup>,水质较好。但是大部分湖水采样点pH值超过了9.0,尤其在丰水期,局部湖区水体pH值超过10.0(最高达10.3)。草海湖水pH值偏高的原因可能是草海水生植物(以沉水植物为主)丰富,水生植物强烈的光合作用消耗CO<sub>2</sub>,使平衡式(1)、(2)向右偏移:



水体中积累的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>使pH值升高<sup>[25-26]</sup>。湖区水体饱和或过饱和状态的DO含量(大于9.0 mg/L)以及HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度变化均证明了湖水光合作用较为强烈。因此草海湖水pH值偏高是水生植物发生强烈光合作用的结果,并非水质恶化所致。

草海湖水阴阳离子浓度呈HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>的变化规律(图2)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>为优势阴离子,枯水期与丰水期平均浓度为116.5 mg/L和61.0 mg/L,分别占阴离子总量的

55%和42%。Ca<sup>2+</sup>为优势阳离子,枯水期与丰水期平均浓度为32.4 mg/L和24.4 mg/L,分别占阳离子总量的45%和42%。河水与地下水优势阴、阳离子也是HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>,分别占阴离子、阳离子总量的51%和68%。丰水期河水与地下水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的平均浓度为22.9 mg/L,高于Cl<sup>-</sup>平均值(11.1 mg/L),离子特征表现为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>。草海出水口(R6)枯水期NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度(平均值0.2 mg/L)略低于丰水期(平均值0.4 mg/L),浓度特征与湖水(平均值0.4 mg/L)较为一致。草海总阴离子摩尔浓度(TZ<sup>-</sup>=Cl<sup>-</sup>+2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)与总阳离子摩尔浓度(TZ<sup>+</sup>=K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>+2Ca<sup>2+</sup>+2Mg<sup>2+</sup>)平衡较好(*r*=0.91, *p*<0.01),水体无机电荷平衡NICB [(TZ<sup>+</sup>-TZ<sup>-</sup>)/TZ<sup>+</sup>]平均值为-9.4%,阴阳离子电荷基本达到平衡。

## 2.2 水化学组成变化及控制因素

草海Piper图显示阴离子主要集中在SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>线靠近HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>端元,阳离子主要集中在Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>线靠近Ca<sup>2+</sup>端元,略偏向(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>)一侧(图3),说明草海水化学组成主要受碳酸盐岩风化控制。草海湖水Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>浓度明显高于入湖河水与地下水,这可能与湖面蒸发浓缩作用和水体的滞留效应有关。除SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>外,其他离子浓度丰水期明显低于枯水期,可能是丰水期降雨量增加产生的稀释作用所致,而丰水期SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度较高的原因可能是受农业活动影响,抵消甚至超过了降水的稀释效应<sup>[27]</sup>。

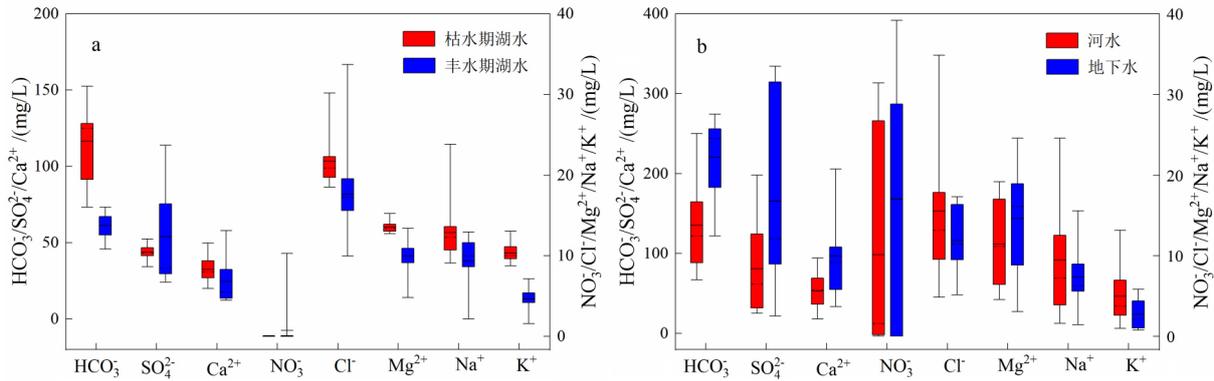


图 2 草海主要离子浓度箱图

Fig.2 Box plots of major ions concentration in Lake Caohai

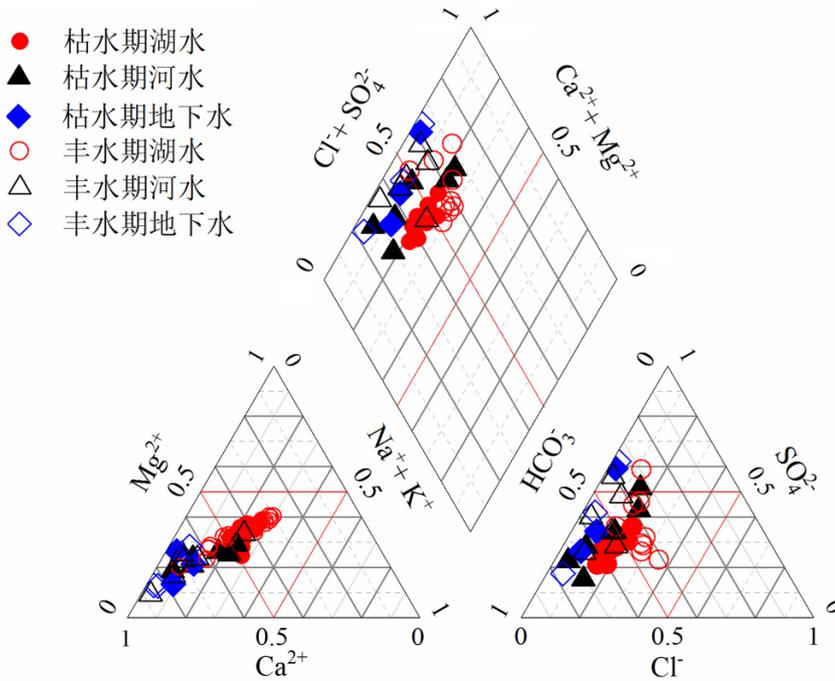


图 3 草海水体主要离子 Piper 图

Fig.3 Piper diagram for major ion compositions in waters of Lake Caohai

草海湖区离子浓度的时空差异显著,湖心水体阴阳离子浓度明显低于近岸区域,其高值多分布于中河入湖口和江家湾码头湖区(L6 附近),可能是受到湖水交换速度和湖岸区域强烈的人为活动影响所致。而丰水期湖心与近岸区域的离子浓度差异较枯水期小,这是因降雨量的增加而发生了稀释(除  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ )。根据舒卡列夫分类法<sup>[28]</sup>,草海湖水化学类型主要为  $\text{HCO}_3-\text{Ca}$  和  $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Mg}$  型水,河水与地下水主要为  $\text{HCO}_3-\text{Ca}$ 、 $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}$  和  $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Mg}$  型水。

水化学组成的自然控制因素一般包括降水作

用、岩石风化作用和蒸发结晶作用<sup>[29]</sup>。草海水体 TDS 浓度介于 100 ~ 1 000 mg/L 之间,  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  和  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  的摩尔比值范围分别为 0.06~0.5 和 0.04~0.6。所有样品均分布在 Gibbs 图中部,有明显偏下偏右倾向(图 4a、b),说明草海水化学主要受岩石风化控制,但也有向大气降水控制型过渡的趋势。而流域内蒸发作用不明显,这可能与该区域亚热带季风气候有关<sup>[30]</sup>。

研究区 2 ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) / ( $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ ) 比值范围为 2.4~37.1, 平均值 7.1(图 5a), 远高于地壳中硅酸盐岩的 2 ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) / ( $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ ) 背景值<sup>[31]</sup>(约为

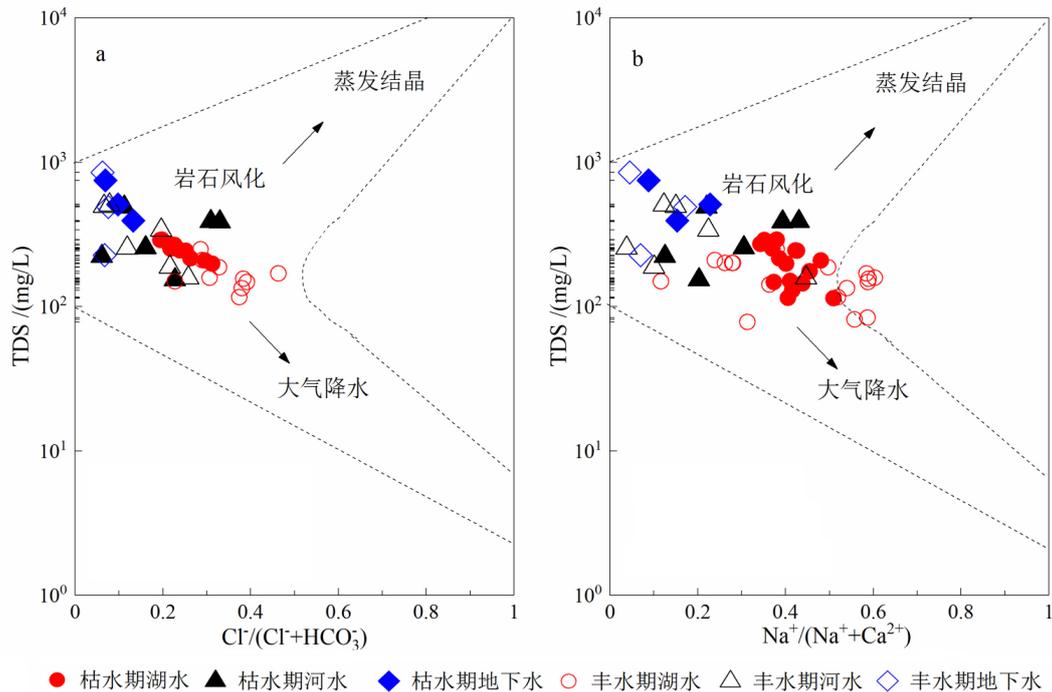


图4 草海水化学 Gibbs 图

Fig.4 Gibbs plots of waters in Lake Caohai

1) 甚至超过了受碳酸盐岩风化控制的印度河流域<sup>[32]</sup>(平均值 6.0), 进一步说明草海水化学主组分主要受碳酸盐岩风化控制, 硅酸盐岩影响较小, 这与该区域地层岩性构造基本吻合<sup>[23]</sup>。

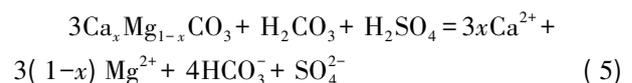
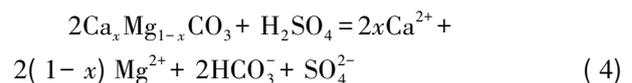
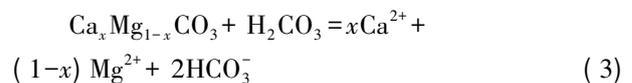
此外, 草海水化学组成还受到不同程度的人为活动影响, 丰水期部分样点(L9-L14)落在了 Gibbs 模型外(图 4b)。水化学组成受人为活动影响的特征主要表现为水体富含  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$ , 一般通过直接排放和大气输入两种途径输入水体<sup>[33]</sup>, 其中  $NO_3^-$  是反映人为活动的特征离子<sup>[5]</sup>。草海水体  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  平均浓度分别为 6.4 mg/L、10.3 mg/L、17.8 mg/L、4.6 mg/L 和 69.7 mg/L。  $NO_3^-$  浓度最大可达 39.2 mg/L, 存在明显人为活动特征。

草海地处亚热带季风气候区, 丰水期极端降雨对草海水化学组成具有一定影响。流域内  $Na^+/Cl^-$  (0.87) 与世界海水的  $Na^+/Cl^-$  (0.86) 均值较为接近, 但  $K^+/Cl^-$  (0.31) 与世界海水的  $K^+/Cl^-$  (0.02) 均值差异较大, 说明流域溶质不仅来源于海相输入, 更多的来源于人类活动<sup>[4]</sup>。而草海属于内陆湖, 且流域内  $K^+$ 、 $Na^+$  浓度较低(分别占总阴阳离子的 2% 和 5%), 同样也说明了海相输入对草海水化学组成的影响有限<sup>[34]</sup>。综上所述, 草海流域人为活动主要

为生活、生产污水、农业灌溉退水等直接排放。

### 2.3 主要离子来源

通常岩溶地区水体  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  浓度主要源于碳酸盐岩中方解石( $CaCO_3$ ) 和白云石( $CaMg(CO_3)_2$ ) 的风化溶解, 其  $2(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  比值应为 1<sup>[35]</sup>。但草海绝大部分样点的  $2(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$  值大于 1(图 5b, 平均值为 1.6), 说明  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  还受其他因素影响。草海水体  $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  与  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  基本达到平衡(图 5c), 且  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  之间显著正相关(表 2)。流域内碳酸盐矿物风化的控制机制主要为<sup>[36]</sup>:



这说明流域内碳酸盐岩风化过程中还伴随有硫酸盐矿物的溶解,  $H_2SO_4$  参与下的方解石、白云石等碳酸盐类风化是草海地区水化学的主控因素<sup>[22]</sup>。草海水体  $Ca^{2+}$  浓度高于  $Mg^{2+}$ , 且水体中硫酸根硫同位素多为负值<sup>[23]</sup>, 故推断该硫酸盐矿物主要为石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) 和硬石膏( $CaSO_4$ )。而流域内  $SO_4^{2-}$

表 2 草海主要离子相关性分析

Table 2 Correlation coefficient of major ions in Lake Caohai

指标	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>
Cl <sup>-</sup>	1								
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.25	1							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.61**	0.45**	1						
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.14	0.63**	0.28	1					
K <sup>+</sup>	0.76**	-0.28*	-0.51**	0.01	1				
Na <sup>+</sup>	0.84**	-0.06	-0.56**	0.13	0.74**	1			
Ca <sup>2+</sup>	-0.24	0.82**	0.48**	0.75**	-0.17	-0.02	1		
Mg <sup>2+</sup>	0.38**	0.66**	-0.12	0.62**	0.41**	0.60**	0.53**	1	
SiO <sub>2</sub>	-0.38**	0.64**	0.54**	0.69**	-0.45**	-0.14	0.69**	0.30*	1

注: \* 在 0.05 级别(双尾) 相关性显著, \*\*在 0.01 级别(双尾) 相关性极显著。

与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 显著正相关( $r=0.45$ ,  $p<0.01$ ), 且农耕时期(丰水期) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的平均浓度(75.6 mg/L) 显著高于枯水期(63.8 mg/L), 说明 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还受人为活动影响, 但其并非主要离子来源。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要源于工业废水和农业生产<sup>[37-38]</sup>, Cl<sup>-</sup> 主要源于蒸发盐岩溶解和城镇生活污水<sup>[39]</sup>。一般来说, 化肥(氮肥) 具有较高的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 值, 而城镇生活污水则 Cl<sup>-</sup> 含量很高, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 值则较低<sup>[40]</sup>, 因此可用 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 来指示人为活动对水化学的影响。草海湖水具有较高 Cl<sup>-</sup> 浓度和较低 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 值(图 5d), 说明其主要受城镇生活污水影响。入湖河水与地下水季节性差异显著, 枯水期与湖水相似, 主要受城镇生活污水影响。丰水期 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> 值较高, 这与化肥的端元特征相近。此外, 草海流域丰水期农业活动频繁, 但该区域工业并不发达, 因此农业活动是草海入湖河水与地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的主要来源。

K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 主要来自石盐(蒸发盐岩) 和硅酸盐岩风化, K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 的摩尔比值能揭示其来源<sup>[41]</sup>。当蒸发盐岩溶解起主导作用时, 溶液中(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>)/Cl<sup>-</sup> 比值约为 1, 而硅酸盐岩风化的该比值大于 1<sup>[1]</sup>。草海水体(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>)/Cl<sup>-</sup> 比值主要集中在比值线( $y=x$ ) 附近略偏向(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>) 一侧(图 5e), 同时受蒸发盐岩和硅酸盐岩风化影响, 且硅酸盐岩作用相对较强。丰水期温度较高, 湖水(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>)/Cl<sup>-</sup> 平均值为 1.0, 蒸发作用明显。该结果与 Gibbs 图解略有偏差, 这可能与 Gibbs 模型对草海这种类型的小型湖泊水体的不适用性有关<sup>[23]</sup>。草海各类水体中 Cl<sup>-</sup> 浓度较高(平均值 17.8 mg/L), 其主要受

人为活动(城镇生活污水) 影响。Pearson 分析显示, K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 之间显著正相关, 但与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之间显著负相关, 说明这些离子主要来自城镇生活污水输入, 其次为蒸发盐岩和硅酸盐岩风化, 而农业活动(钾肥) 的影响较为微弱。

Si/(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 比值可以表征水化学受硅酸盐岩风化和生物作用的影响程度, 如东西伯利亚沼泽地中一些小流域, 其 Si/(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 比值很低(0.2~0.5), 生物作用较强; 赣南流域 Si/(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 比值较高(平均值 1.3), 硅酸盐岩作用强烈<sup>[42]</sup>。草海作为典型的草型湖泊, 湖区水生植物繁茂, 生物量较大, SiO<sub>2</sub> 浓度最大值为 2.8 mg/L, 湖水的 Si/(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 范围为 0.01~3.7, 平均值 0.4, 生物作用较显著。入湖河水(平均值 5.0 mg/L) 与地下水(平均值 8.7 mg/L) SiO<sub>2</sub> 浓度较高, Si/(K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>) 平均值分别为 0.9 和 1.7, 说明该水体中硅酸盐岩风化对水化学的贡献显著高于生物作用。

## 2.4 主要端元贡献分析

多元统计分析可以揭示水化学组分之间的内在联系, 指示各端元对变量的相对方差贡献率<sup>[43]</sup>。在草海水化学主成分分析(PCA) 过程中, 采用方差最大正交旋转法(湖水 4 次, 河水与地下水 3 次) 将因子的最高载荷变量降到最低, 使因子载荷值向两极端趋近, 最终确定了影响草海湖水的 3 个主因子, 河水与地下水的 2 个主因子(表 3)。分析中 KMO 系数分别为 0.59 和 0.61, 大于 0.5; Bartlett 球体检验均小于 0.01。所有因子的提取率(方差) 大于 0.6, 且旋转后各主因子的特征值大于 1, 累计方差贡献率大于 80%, 为此满足运算要求, 基本可以代表全部样品。

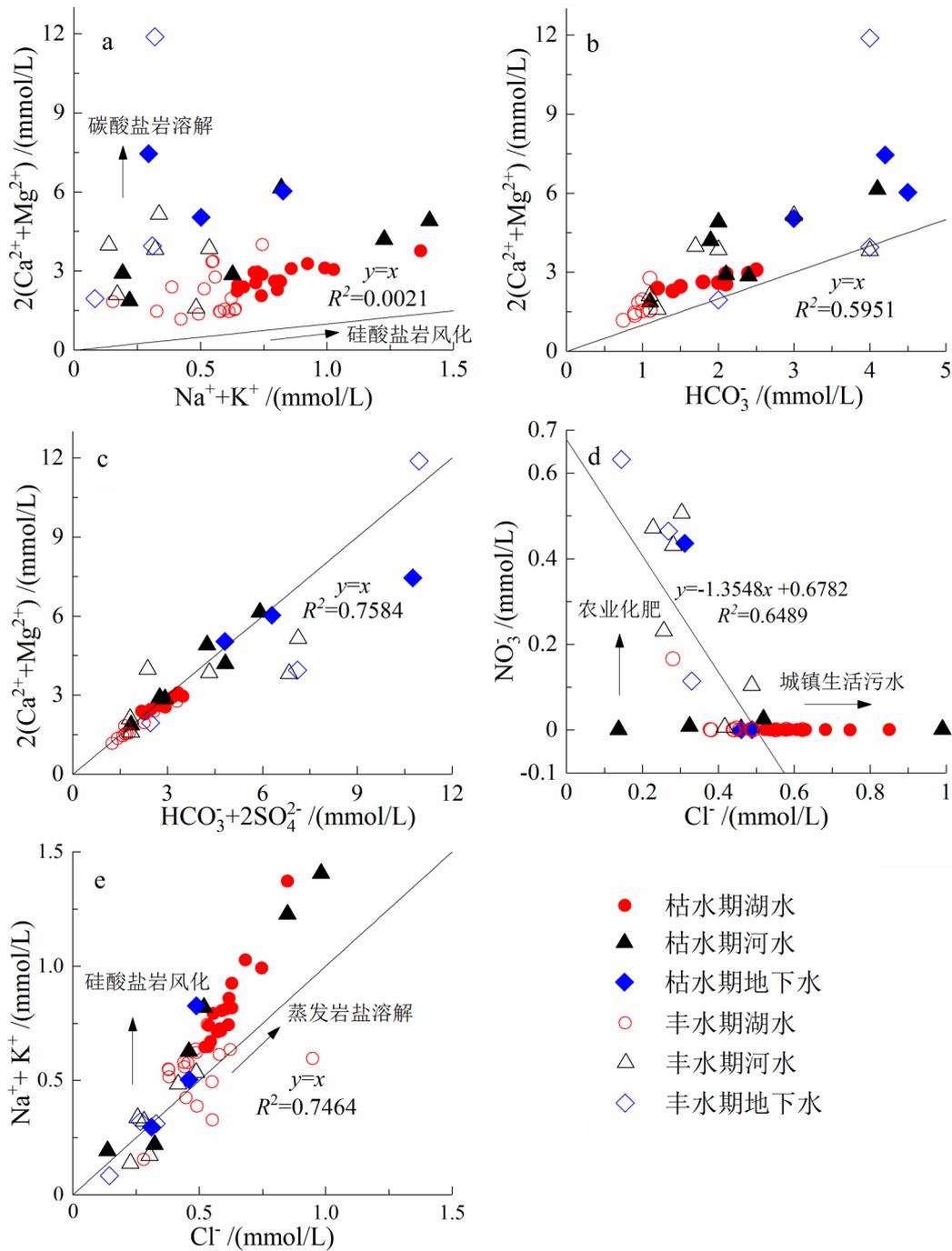


图5 草海不同离子浓度关系图

Fig.5 Plots of the relationship between different ions of waters in Lake Caohai

草海湖水 3 类主因子的累计贡献率达 88% , 其中因子 1 占 37% , 因子 2 占 33% , 因子 3 占 18%。根据草海离子来源分析结果 , 因子 1 与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  相关性较强 , 可指示城镇生产污水、蒸发盐岩和生物作用对草海水化学的影响。因子 2 与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  相关性较强 , 可指示方解石、白云石等碳酸盐类的风化溶解。因子 3 与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_2$

相关性较强 , 可指示石膏、硬石膏等硫酸盐岩和硅酸盐岩风化。

河水与地下水累计贡献率为 80% , 其中因子 1 占 41% 因子 2 占 39%。根据草海离子来源分析结果 , 因子 1 与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$  相关性较强 , 可指示碳酸盐岩、硫酸盐岩和硅酸盐岩等水-岩

表 3 草海水化学主成分分析

Table 3 The principle component analysis of hydrochemistry in Lake Caohai

指标	湖水			方差	河水与地下水		方差
	因子 1	因子 2	因子 3		因子 1	因子 2	
Cl <sup>-</sup>	0.79	0.43	-0.30	0.90	0.02	0.96	0.93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.11	0.09	0.96	0.94	0.90	-0.09	0.81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.94	-0.004	-0.08	0.88	0.18	-0.68	0.62
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.22	0.95	-0.01	0.95	0.89	0.04	0.79
K <sup>+</sup>	0.43	0.80	-0.35	0.94	-0.07	0.95	0.91
Na <sup>+</sup>	0.86	0.26	0.11	0.81	0.20	0.96	0.96
Ca <sup>2+</sup>	-0.12	0.86	0.45	0.95	0.85	-0.01	0.73
Mg <sup>2+</sup>	0.67	0.67	0.25	0.95	0.84	0.44	0.90
SiO <sub>2</sub>	-0.59	-0.02	0.48	0.68	0.75	-0.32	0.66
特征值	3.29	2.97	1.64	-	3.66	3.52	-
贡献率/%	37	33	18	-	41	39	-
累计贡献率/%	37	70	88	-	41	80	-

作用对水化学的影响。因子 2 与 Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 相关性较强,可指示蒸发盐岩,城镇生产污水和农业生产等人为活动影响。总体上,草海水化学主要受水-岩作用和人为活动影响,且有明显河水与地下水输入特征。

### 3 结论

1) 草海湖水 pH 值较高,均值大于 8.0,呈弱碱性。丰水期大部分湖水 pH 值超标(大于 9.0),主要是受水生植物光合作用影响,并非水质恶化的结果。

2) 草海水化学类型主要为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca-Mg 型。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 为优势离子,分别占总阴离子、总阳离子的 48% 和 44%。

3) 草海水化学组成主要受碳酸盐岩风化和城镇生活污水排放、农业面源污染等人为活动控制。碳酸盐岩风化的贡献率约为 33%,硫酸盐岩和硅酸盐岩溶解贡献约 18%,城镇生活污水、蒸发盐岩及生物作用约为 37%。水体 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 主要源于碳酸盐岩风化; K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 主要受城镇生活污水影响; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来自硫酸盐岩溶解; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来源于农业活动中化肥(氮肥)的迁移。

### 参 考 文 献

- [1] 唐金平,张强,胡漾,等. 湟江冲积扇地下水化学特征及控制因素分析[J]. 环境科学,2019,40(7): 3089-3098.
- [2] 赵胜男,史小红,崔英,等. 内蒙古达里诺尔湖湖泊水体与入湖河水水化学特征及控制因素[J]. 环境化学,2016,35(9): 1865-1875.
- [3] Markich S J, Brown P L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia[J]. Science of the Total Environment, 1998, 217(3): 201-230.
- [4] 蒋保刚,闫正,宋献方,等. 汉江上游金水河流域河水的化学特征[J]. 环境化学,2013,32(6): 980-986.
- [5] 胡春华,周文斌,夏思奇. 鄱阳湖流域水化学主离子特征及其来源分析[J]. 环境化学,2011,30(9): 1620-1626.
- [6] Luo L C, Qin B Q, Song Y Z, et al. Seasonal and regional variations in precipitation chemistry in the Lake Taihu Basin, China[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(12): 2674-2679.
- [7] 于珊珊. 小兴凯湖水质变化及驱动力因子分析[D]. 长春: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2015.
- [8] 姚书春,薛滨,吕宪国,等. 松嫩平原湖泊水化学特征研究[J]. 湿地科学,2010,8(2): 169-175.
- [9] 吴用,史小红,赵胜男,等. 内蒙古高原 3 大典型湖泊水化学特征及其控制因素分析[J]. 生态环境学报,2015,24(7): 1202-1208.
- [10] 赵军峰,李勋贵. 巴丹吉林沙漠湖泊水离子空间复杂性分析[J]. 湖泊科学,2018,30(3): 680-692.
- [11] 饶娇萍,贾沁贤,刘喜方,等. 西藏得不日错一拉果错湖链形态、水文与水化学特性[J]. 地球学报,2019,40(5): 737-746.
- [12] 王鹏,尚英男,沈立成,等. 青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化[J]. 环境科学,2013,34(3): 874-881.
- [13] Cui B L, Li X Y, Wei X H. Isotope and hydrochemistry reveal evolutionary processes of lake water in Qinghai Lake[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2016, 42(3): 580-587.

- [14] 冯泽波,史正涛,苏斌,等. 滇池主要入湖河流化学特征及其环境意义[J]. 水生态学杂志,2019,40(3): 18-24.
- [15] 王家录,任娟,王勇,等. 贵州夜郎湖表层水体地球化学昼夜变化及其影响因素[J]. 热带地理,2020,40(2): 335-345.
- [16] 赵斌,朱四喜,杨秀琴,等. 草海湖沉积物中重金属污染现状及生态风险评价[J]. 环境科学研究,2019,32(2): 235-245.
- [17] 秦趣,陈忠全,姚世美. 贵州威宁草海湿地生态安全评价[J]. 水生态学杂志,2018,39(2): 27-33.
- [18] Zhu Z J, Chen J A, Zeng Y. Abnormal positive  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbonate in Lake Caohai, Southwest China, and their possible relation to lower temperature[J]. Quaternary International, 2013, 286(1): 85-93.
- [19] Sun R G, Yang J, Xia P H, et al. Contamination features and ecological risks of heavy metals in the farmland along shoreline of Caohai plateau wetland, China[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126828.
- [20] 杨海全,陈敬安,刘文,等. 草海沉积物营养元素分布特征与控制因素[J]. 地球与环境,2016,44(3): 297-303.
- [21] 彭益书,付培,杨瑞东. 草海湿地生态系统健康评价[J]. 地球与环境,2014,42(1): 68-81.
- [22] 卓勇. 贵州草海地区岩溶地下水化学特征及其指示意义[D]. 成都: 成都理工大学,2017.
- [23] 曹星星. 基于水化学与稳定同位素的岩溶湿地流域地球化学过程研究[D]. 贵阳: 贵州大学,2016.
- [24] 周晨,喻理飞,蔡国俊,等. 草海高原湿地湖泊水质时空变化及水质分区研究[J]. 水生态学杂志,2016,37(1): 24-30.
- [25] 莫美仙,张世涛,叶许春,等. 云南高原湖泊滇池和星云湖 pH 值特征及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报,2007,26(增刊): 269-273.
- [26] 崔松林,贾晓宇,武雨欣,等. 影响碳酸盐水体 pH 因素的实验研究[J]. 水产学杂志,2014,27(6): 17-21.
- [27] 王雨山,韩双宝,邓启军,等. 马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素[J]. 环境科学,2018,39(9): 4132-4141.
- [28] 魏振枢. 环境水化学[M]. 北京: 化学工业出版社教材出版中心,2001: 82-84.
- [29] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159(1-4): 3-30.
- [30] 闻欣然,王天阳,李凤全,等. 金华江城区段河流水化学变化及其控制因素[J]. 地球与环境,2018,46(2): 146-155.
- [31] 鞠建廷,朱立平,汪勇,等. 藏南普莫雍错流域水体离子组成与空间分布及其环境意义[J]. 湖泊科学,2008,20(5): 591-599.
- [32] Ahmad T, Khanna P, Chakrapani G J, et al. Geochemical characteristics of water and sediment of the Indus river, Trans-Himalaya, India: Constraints on weathering and erosion[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 1998, 16(2-3): 333-346.
- [33] 韩贵琳,刘丛强. 贵州乌江水系的水文地球化学研究[J]. 中国岩溶,2000,19(1): 37-45.
- [34] Négrel P, Allègre C J, Dupré B, et al. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 120(1-2): 59-76.
- [35] 江峰,李强,吉勤克补子,等. 贵州省岩溶地区饮用天然矿泉水化学特征及其宏量组分来源分析[J]. 贵州地质,2019,36(2): 173-179.
- [36] 韩贵琳,刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征[J]. 地球科学进展,2005,20(4): 394-406.
- [37] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. Chemical Geology, 1986, 59(1-4): 87-102.
- [38] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J]. 地球化学,2004,33(2): 165-170.
- [39] 赵晓韵,李金娟,孙哲,等. 贵州典型酸雨城市大气降水化学组成特征[J]. 地球与环境,2014,42(3): 316-321.
- [40] Widory D, Petelet-Giraud E, Négrel P, et al. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 539-548.
- [41] Magaritz M, Nadler A, Koyumdjisky H, et al. The use of Na/Cl ratios to trace solute sources in a semiarid zone[J]. Water Resources Research, 1981, 17(3): 602-608.
- [42] Huh Y, Panteleyev G, Babich D, et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: II. Tributaries of the Lena, Omoloy, Yana, Indigirka, Kolyma, and Anadyr draining the collisional/accretionary zone of the Verkhoyansk and Cherskiy ranges[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(12): 2053-2075.
- [43] 张旺,王殿武,雷坤,等. 黄河中下游丰水期水化学特征及影响因素[J]. 水土保持研究,2020,27(1): 380-386+393.

## Hydrochemical Characteristics and Major Ion Sources of Lake Caohai in Guizhou Province

YU Wei<sup>1,2</sup>, YANG Haiquan<sup>1</sup>, GUO Jianyang<sup>1</sup>, TANG Xuyin<sup>1,3</sup>,  
ZHANG Zheng<sup>1,4</sup>, YANG Yongqiong<sup>2</sup>

( 1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550081, China; 2. Guizhou Normal University School of Geography and Environmental Science, Guiyang 550025, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Xi'an University of Science and Technology, School of Surveying and Mapping Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** In order to clarify the temporal and spatial variation in the hydrochemistry of Lake Caohai, and to reveal the influence of water-rock interactions and the impact of human activities on the hydrochemistry, different water bodies, including Lake Caohai, rivers and ground water, were systematically sampled during the dry and wet seasons, and were subjected to the analysis of the controlling hydrochemical factors and main ion sources by methods such as Piper and Gibbs. The results indicate the hydrochemical types of Lake Caohai are mainly  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  and  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ , and  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , which account for 48% and 44% of total anion and total cation, respectively, are the dominant ions. The water of Lake Caohai has obvious characteristics of river and groundwater input. The hydrochemical process of Lake Caohai is mainly affected by the weathering of carbonate rocks, such as calcite and dolomite and so on, and the human activities. It's also affected by the dissolution of evaporate and sulfate minerals (gypsum and anhydrite). Overall,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in lake water of Caohai are mainly from the weathering of carbonate rocks such as calcite and dolomite;  $\text{SO}_4^{2-}$  is mainly derived from the dissolution of sulfate rocks; and  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  are mainly affected by the urban sewage and agricultural effluent. According to the principal component analysis, carbonate-sulfate and silicate rocks contribute about 51% to the hydrochemistry of Lake Caohai, while, urban sewage, evaporation and biological effects contribute another 37%.

**Key words:** hydrochemistry; ion sources; rock weathering; human activity; Lake Caohai