

# 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究

蒋颖魁<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>2</sup>, 陶发祥<sup>2</sup>

(1. 济南大学城市发展学院, 山东 济南 250022; 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, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 对乌江丰水期河水硫酸盐的硫同位素组成特征进行了研究。 $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度为 0.48 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-11.5\text{‰} \sim -8.3\text{‰}$ , 干流河水  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-6.7\text{‰} \sim -3.9\text{‰}$ 。河水的硫同位素组成主要受岩石风化及大气降水的影响, 具有明显的区域性分异特征: 上游碳酸盐岩地区河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高而  $\delta^{34}\text{S}$  值低,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于煤中黄铁矿的氧化、矿床硫化物的氧化和大气降水; 下游碳酸盐岩夹碎屑岩地区河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度低而  $\delta^{34}\text{S}$  值高,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于大气降水和石膏溶解, 煤中黄铁矿氧化生成的硫酸盐所占比重较低。乌江河水向贵州省外输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量为  $172 \times 10^{10} \text{g/a}$ , 丰水期占全年  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 72%。来自煤、硫化物、雨水和蒸发岩的硫对丰水期河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的平均贡献分别为: 50%、25%、20% 和 5%。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩的侵蚀速率为  $35.1 \text{ t/km}^2/\text{a}$  ( $17.5 \text{ mm/ka}$ ), 由此降低大气  $\text{CO}_2$  消耗速率  $3.66 \times 10^5 \text{ mol/km}^2/\text{a}$ 。

**关键词:** 河水; 硫同位素; 输出通量; 碳酸盐岩; 侵蚀; 乌江

**中图分类号:** P593; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2007)04-0558-08

## 1 研究区地质背景及环境现状

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心, 是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。贵州岩溶发育面积约 13 万  $\text{km}^2$ , 占全省总面积的 73.6%<sup>[1]</sup>。乌江是长江上游南岸的最大支流, 也是贵州省境内的第一大河, 在贵州境内干流长 874 km, 流域面积 66 830  $\text{km}^2$ , 多年平均流量 1 295  $\text{m}^3/\text{s}$ , 每年 5 月到 10 月为丰水期, 占全年总水量的 80%。乌江属典型的山区雨源型河流, 大气降水除蒸发外, 大部分形成地表径流, 另一部分则形成地下径流。在岩溶发育地区, 河流可以通过落水洞以伏流的形式转化为地下水, 地下水也可以通过泉眼或者暗河的形式排出补给地表径流, 雨水-地表水-地下水相互转化, 互为补给, 这种特征在丰水期尤为突出。乌江流域地层出露齐全, 除缺失部分泥盆, 石炭系外, 其它各系均有分布。其中以寒武系、二叠系、三叠系碳酸盐岩分布最广, 分布面积占流域总面积的 70%, 其余多为碎屑岩系。乌江上游位于云贵高原的东部, 二叠系、三叠系碳酸盐岩(灰岩、白云质灰岩、白云岩)及含煤岩组分布广泛。下游属云贵高原东部斜坡地带及川东南山地, 碳酸盐岩大片分布, 其次为页岩、砂页岩、粉砂岩。

贵州也是我国严重的酸雨区之一, 酸沉降的主要来源是化石燃料的燃烧、金属冶炼以及其它人类活动向大气排放的硫和氮的氧化物。酸沉降不仅可以导致土壤中营养元素如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  等的流失<sup>[2,3]</sup>, 对植被和生态造成破坏, 也会直接或间接进入河水从而对河流水化学产生深远影响<sup>[4,5]</sup>。乌江上游地区含煤岩组广泛分布, 是我国的主要产煤区之一, 且出产的多为含硫量超过 1% 的高硫煤; 另外, 这一地区也分布着大量的硫化物矿床, 煤中的还原态硫化物(主要是黄铁矿)和矿床硫化物经过氧化会产生大量的溶解态金属和硫酸, 在污染环境的同时会大大加速碳酸盐岩的化学侵蚀<sup>[6]</sup>。岩溶地区风化成土作用缓慢, 土层瘠薄, 而且一经流失就很难恢复, 具有突出的地球化学敏感性和生态环境脆弱性<sup>[1]</sup>。河水作为流域向外界进行物质输送的主要载体, 汇聚了流域的各种物质, 必将对酸沉降、酸性废水引起的流域环境变化有所反映。对乌江水系河水的水化学特征和

收稿日期: 2006-06-29; 修订日期: 2006-07-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2006CB403200); 中国科学院知识创新工程资助项目(KZCX3-SW-140); 国家自然科学基金资助项目(40672158)

作者简介: 蒋颖魁(1972-), 男, 天津人, 讲师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: jyk1030@163.com

硫酸盐的硫同位素组成进行研究, 不仅可以了解碳酸盐岩地区河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的形成机理及来源, 更重要的是可以了解各种来源对碳酸盐岩的侵蚀过程及速率, 加深对  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化的认识。碳酸盐岩受  $\text{H}_2\text{SO}_4$  侵蚀的同时会释放出  $\text{CO}_2$ , 成为大气  $\text{CO}_2$  的“源”, 但是这一过程目前并没有在全球  $\text{CO}_2$  循环模式中被加以考虑<sup>[7]</sup>, 因此, 对  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与流域化学侵蚀的认识也会影响到我们对全球碳循环通量和平衡计算的正确性。

## 2 样品与分析

2002 年 7 月采集乌江水系丰水期干流及主要支流样品 35 个(图 1)。现场测定水温( $T$ )、电导( $EC$ )、pH 值、溶解氧( $\text{DO}$ ), 用盐酸滴定法分析水样碱度。水样采集后用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 留出 50 mL 测定阴离子, 其余水样加入饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液以抑制微生物活动。水样均用封口膜密封并在黑暗中保存。用于阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ )测定的样品加入超纯盐酸酸化至  $\text{pH} < 2$ , 用原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)测定阳离子含量。阴离子含量( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )用高效液相色谱(HPLC)测定。用于硫同位素测定的样品加入超纯盐酸调至  $\text{pH} < 2$ , 再加入过量 10%  $\text{BaCl}_2$  溶液放置过夜后用定量滤纸过滤, 并用 Milli-Q 水反复清洗沉淀, 以清除  $\text{Cl}^-$ 。将滤纸转移至瓷坩锅, 并在  $800^\circ\text{C}$  马弗炉中灼烧 1 h。将灼烧后的  $\text{BaSO}_4$  与  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$  混合(质量比 1:10:10)<sup>[8]</sup>, 在真空线上灼烧, 产生的  $\text{SO}_2$  纯化后在 MAT252 上测定硫同位素组成, 其结果用相对于国际标准 CDT(凯尼迪昂布洛铁陨石中的陨硫铁硫)值的千分差  $\delta$  值表示:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 10^3$$

式中  $R_{\text{sample}}$ 、 $R_{\text{standard}}$  分别为样品和标准的硫同位素比值。测试精度优于  $\pm 0.2\text{‰}$ 。

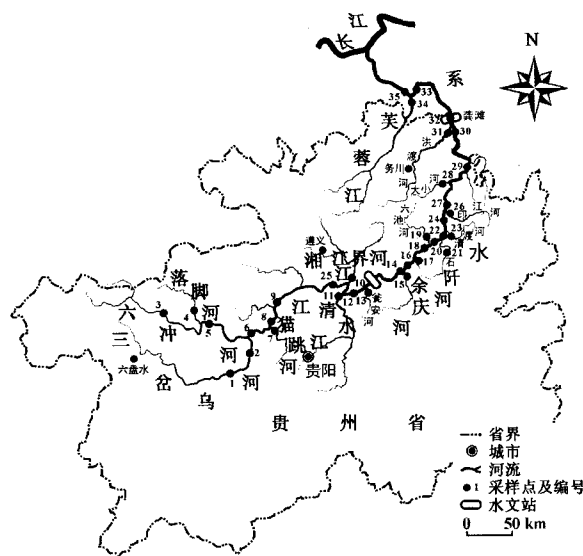


图 1 采样点分布图

Fig.1 Locations of sampling locations and samples

## 3 结果与讨论

### 3.1 河水化学特征

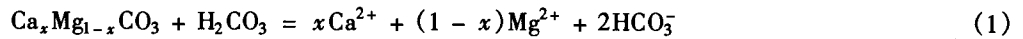
乌江河水 pH 值为 8.0~8.9。 $\text{HCO}_3^-$  平均占阴离子总量的 68% 以上,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  占阳离子总量的 90% 以上。 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度介于 0.13~0.79 mmol/L(表 1), 平均 0.48 mmol/L, 高于世界大河  $\text{SO}_4^{2-}$  的平均含量(0.39 mmol/L)<sup>[9]</sup>, 远高于长江水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均含量(0.21 mmol/L)但低于黄河水  $\text{SO}_4^{2-}$  平均含量(0.84 mmol/L)<sup>[10]</sup>。

表 1 乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与硫同位素组成分析结果

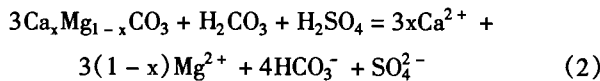
Table 1 Analytical results of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration and  $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$  of the Wujiang river water

样品号	含量 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\delta^{34}\text{S}$ /‰	样品号	含量 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\delta^{34}\text{S}$ /‰	样品号	含量 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\delta^{34}\text{S}$ /‰	样品号	含量 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	$\delta^{34}\text{S}$ /‰
1	0.62	-6.3	10	0.57	0.3	19	0.18	-2.2	28	0.19	-2.8
2	0.68	-7.3	11	0.50	-4.3	20	0.52	-5.0	29	0.42	-4.6
3	0.45	-1.0	12	0.63	-5.2	21	0.13	-0.9	30	0.45	-4.5
4	0.75	1.3	13	0.45	-1.6	22	0.51	-4.6	31	0.27	8.3
5	0.52	0.4	14	0.54	-6.4	23	0.13	4.0	32	0.44	-4.7
6	0.62	-6.5	15	0.16	1.1	24	0.56	-4.9	33	0.56	-4.8
7	0.79	-6.5	16	0.51	-5.1	25	0.64	-5.2	34	0.36	3.9
8	0.65	-6.7	17	0.13	1.1	26	0.32	-11.5	35	0.56	-4.9
9	0.65	-5.5	18	0.51	-5.1	27	0.54	-4.5			

图 2 显示了乌江河水中主要阴离子和阳离子的组成关系, 其中  $Ca^{2+} + Mg^{2+} = HCO_3^-$  等当量线反映了  $CO_2$  对碳酸盐岩风化的影响, 其反应式可以表示如下 ( $0 \leq x \leq 1$ ):



水平线, 即  $Ca^{2+} + Mg^{2+} = HCO_3^- + SO_4^{2-}$  等当量线反映了  $CO_2$  和  $H_2SO_4$  对碳酸盐岩风化的共同影响。对于乌江水系河水, 反应可表示为<sup>[11]</sup>:



乌江河水的数据点全部偏离  $Ca^{2+} + Mg^{2+} = HCO_3^-$  等当量线而落在  $Ca^{2+} + Mg^{2+} = HCO_3^- + SO_4^{2-}$  等当量线附近, 反映了  $SO_4^{2-}$  对主要阴阳离子平衡的贡献。乌江河水阴离子以  $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  为主、阳离子以  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  为主, 反映了不同来源  $H_2SO_4$  参与下的碳酸盐岩风化对水化学的控制作用。

### 3.2 硫同位素组成特征及来源判别

乌江河水硫酸盐硫同位素组成测试结果列于表 1。河水的  $\delta^{34}S$  值在  $-11.5\text{‰} \sim 8.3\text{‰}$  之间(图 3(a)), 干流  $\delta^{34}S$  值介于  $-6.7\text{‰} \sim -3.9\text{‰}$  之间, 与中国其它地区地表水相比<sup>[10,12]</sup>, 乌江水系河水硫酸盐以富集  $^{32}S$  为主要特征。加拿大马更些河水硫酸盐  $\delta^{34}S$  值变化很大且没有主要的  $\delta^{34}S$  值范围, 较大的  $\delta^{34}S$  值范围反映了不同河段输入的  $SO_4^{2-}$  可能来源于流经具有不同同位素组成特征的地质背景的支流(图 3(b))<sup>[13]</sup>; 与马更些河水相反, 亚马逊河水硫酸盐的  $\delta^{34}S$  值范围狭小, 硫酸盐主要来源于硫酸盐蒸发岩溶解和硫化物氧化(图 3(c))<sup>[14]</sup>。乌江丰水期河水  $\delta^{34}S$  值的频度分布特征介于马更些河和亚马逊河之间, 河水整体的  $\delta^{34}S$  值变化很大, 而干流  $\delta^{34}S$  值变化不到  $4\text{‰}$ 。乌江流经的范围较广, 支流河水中的硫酸盐主要获自有限蓄水地区的岩石或受小范围人为影响, 因而不同支流河水硫酸盐的  $\delta^{34}S$  值具有较大差异, 乌江河水  $\delta^{34}S$  值大的离散度正是反映了不同支流硫同位素组成的变化。干流河水的硫酸盐主要来自各支流的汇入, 其  $\delta^{34}S$  值是对全流域硫酸盐来源的整体反映。干流河水硫酸盐的硫同位素组成相对变化范围狭小, 显示河水硫酸盐的来源集中。

图 4 表明, 乌江干流河水  $SO_4^{2-}$  浓度具有从上游到下游逐渐降低的趋势, 且  $SO_4^{2-}$  含量和硫同位素组成具有明显的区域性分异特征。采样期间, 江界河上游(以下简称为上游)地区支流的  $SO_4^{2-}$  浓度较江界河下游(以下简称为下游)地区支流平均高  $0.4 \text{ mmol/L}$ , 而  $\delta^{34}S$  值平均低  $4.3\text{‰}$  (不包括 26 号采样点)。

$SO_4^{2-}$  浓度和硫同位素组成的区域性分异特征可能与上下游不同的地质背景特征和人类活动强度有关。上游地

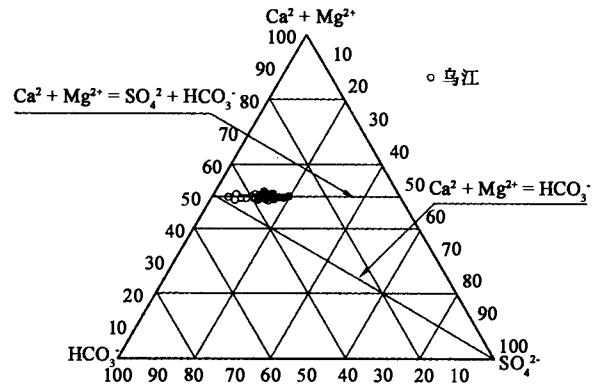


图 2 乌江水系河水主要阴、阳离子三角图

Fig.2 Ternary diagram showing major anion and cation compositions of Wujiang river water

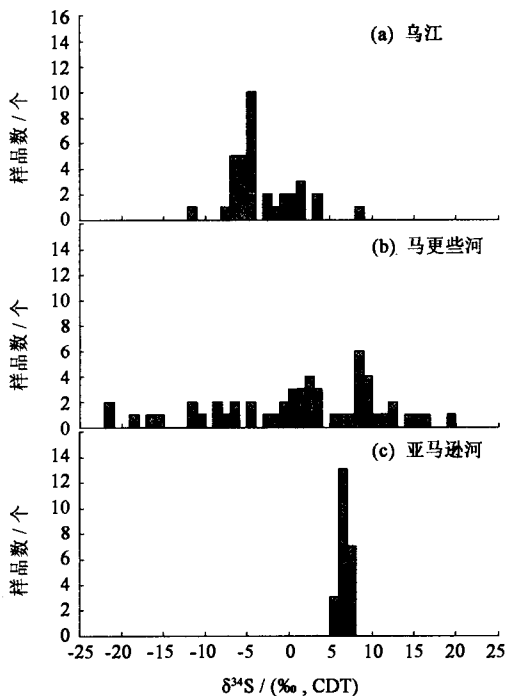


图 3 乌江、马更些河及亚马孙河溶解硫酸盐硫同位素组成直方图

Fig.3 Sulfur isotopic composition in dissolved sulfate in Wujiang river water compared with Mackenzie and Amazon river

区岩性以碳酸盐岩为主,含煤岩组分布广泛,贵州煤矿资源的 99% 即分布在这一区域。另外,在三岔河及湘江流域有大量黄铁矿分布。贵州几个大城市如贵阳、遵义、六盘水等均分布在这一地区,人口相对密集。下游地区岩性以碳酸盐岩夹碎屑岩为主,有石膏岩层出露,流域内没有大型工业城市,农业人口占绝大多数。郎赞超等<sup>[15]</sup>对贵阳市地下水的研究表明:地下水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度平均在 1.21 mmol/L 以上,远高于乌江河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度;除水-岩作用外,人类活动频繁的工业和商、住区内废污水的排放导致  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高于邻近区域。因此上游河水较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量很可能是水体溶解了大量硫化物氧化产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  以及人类活动排污的结果。不同来源  $\text{SO}_4^{2-}$  的硫同位素组成具有较大差异,导致了上下游河水硫同位素组成的区域性差异。对比干流和上下游支流的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,可以初步认为上游地区对乌江水系硫酸盐的贡献占据了较大的比重。

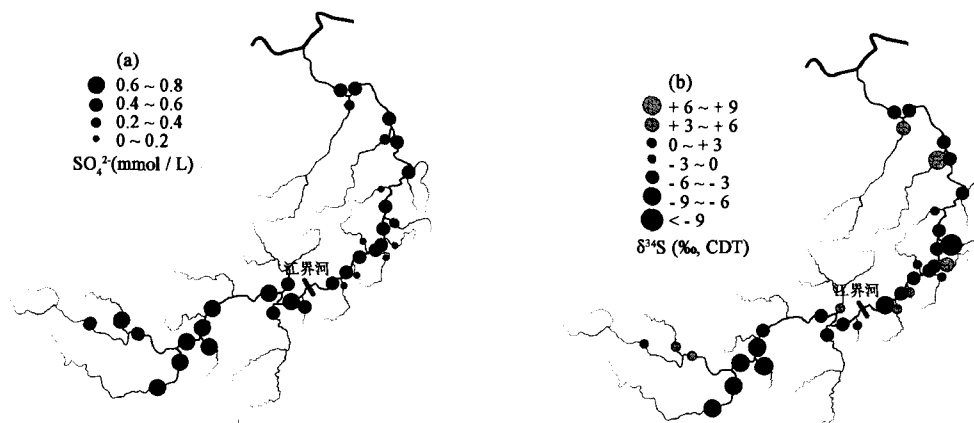


图 4 乌江水系河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度 (a) 和  $\delta^{34}\text{S}$  值 (b) 空间分布

Fig.4 Spatial distribution of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration (a) and  $\delta^{34}\text{S}$  (b) of Wujiang river water

河水中硫酸盐的来源通常包括蒸发岩溶解、硫化物氧化、大气降水(酸雨)以及人为输入。其中,人类活动主要通过废水和大气向河水输出硫酸盐。大气降水中的组分通常可分为海源与陆源输入两部分,对于远离海洋的地区,海源输入对大气降水组分的影响可以忽略不计<sup>[16,17]</sup>。贵州地处内陆,可以认为通过降水输入乌江的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于当地的人类活动。贵阳地区夏季大气降水的硫同位素组成主要在  $-4.9\text{‰} \sim -8.1\text{‰}$ <sup>[18,19]</sup>,涵盖了乌江干流硫同位素组成的取值范围。夏季贵阳大气降水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度平均为 0.09 mmol/L<sup>[20]</sup>,尽管降水来自贵阳市区,但仍远低于乌江河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,表明河水硫酸盐存在其它的重要来源。乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值具有显著的反相关关系( $r = -0.51, P = 0.002$ ),表明生物成因硫的贡献显著。

$\text{SO}_4^{2-}$  浓度倒数与  $\delta^{34}\text{S}$  值的关系显示,乌江上游河水  $\text{SO}_4^{2-}$  具有煤、矿床硫化物、降水三端元混合模型的特征(图 5)。上游支流具有负  $\delta^{34}\text{S}$  值的河水  $\text{SO}_4^{2-}$  明显受到煤中黄铁矿氧化的影响。黄铁矿在风化过程中被氧化为可溶性硫酸盐而进入水体,在低温( $\leq 50^\circ\text{C}$ )条件下,还原态硫化物的化学氧化作用并不伴随明显的同位素分馏<sup>[21]</sup>,因而生成的硫酸盐将继承原有的  $\delta^{34}\text{S}$  值。贵州煤具有含硫量高  $\delta^{34}\text{S}$  值低的特点<sup>[22]</sup>,高硫煤中的大部分硫可能来自细菌还原硫酸盐,与低硫煤相比更趋于负值<sup>[23]</sup>。因而,这一来源的特点是  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高而  $\delta^{34}\text{S}$  值低。对采自煤矿废水样品的分析也证实了这一点:  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度为

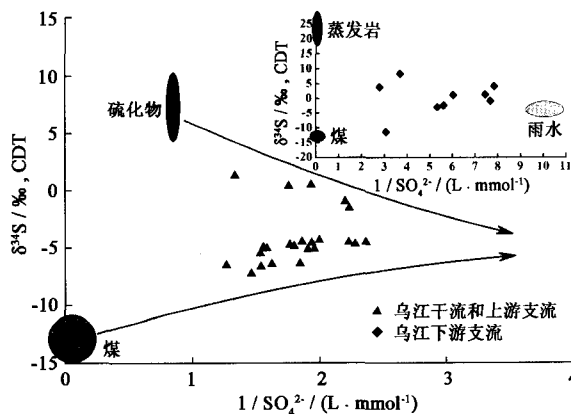


图 5  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度倒数与  $\delta^{34}\text{S}$  值散点图

Fig.5 Variation of sulfur isotopic composition with the reciprocal of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration

13.01 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-13.0 \pm 2.0\%$  ( $n=5$ ), 具有典型的生物成因硫特征。乌江上游分布有较多的硫化物矿床, 根据已有报道, 受其影响的水体一般都具有中等的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和正的  $\delta^{34}\text{S}$  值: 赫章铅锌矿坑水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 1.3 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  值为 8.0‰<sup>[24]</sup>; 杉树林铅锌矿下游河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 1.1 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}$  值为 10.6‰<sup>[25]</sup>; 三岔河二叠系黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值在 3.8‰~10.6‰<sup>[26]</sup>。乌江上游六冲河、落脚河以及湘江的河水都具有正的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 表明河水硫酸盐存在矿床硫化物氧化的来源。

地史上海相石膏层石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值在寒武纪出现最高值, 达到 32‰, 二叠-三叠纪石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值在 10‰~28‰ 发生变化<sup>[27]</sup>。海相碳酸盐岩中可能含有少量硫酸盐, 这部分硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值与同时代蒸发岩相同。乌江流域内以寒武系、二叠系、三叠系碳酸盐岩分布最广, 分布面积占流域总面积的 70%, 务川一带寒武系地层中有大量硬石膏产出,  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为 26.6‰<sup>[28]</sup>。乌江流域内的硫酸盐型泉水表明地下存在蒸发岩层, 其硫同位素组成在 23.2‰~26.3‰, 与该区海相蒸发岩硫酸盐的硫同位素组成 (23.7‰~29.6‰) 十分接近<sup>[29]</sup>。从图 5 可以看出, 乌江上游河水硫酸盐的蒸发岩贡献不明显, 而下游支流河水的  $\delta^{34}\text{S}$  值随  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加而升高, 可能反映了同时代海相蒸发盐对河水硫酸盐的贡献。由于流域下游的硫化物矿床分布稀少, 可忽略硫化物氧化对下游河水硫酸盐的贡献。采自印江河的 26 号样品具有全部样品中最低的  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $-11.5\%$ ), 说明下游河水同样受到煤中黄铁矿氧化的影响。从图 5 可知, 下游河水也具有三端元混合模型的特征, 即蒸发盐、煤和降水。

### 3.3 不同来源对乌江丰水期河水硫酸盐的贡献

乌江干流江界河和龚滩水文站年平均径流量分别为  $229 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$  和  $365 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$  (图 1, 龚滩为乌江出贵州省境处), 枯、丰水期流量分别占全年总流量的 20% 和 80%<sup>[30]</sup>。取干流 12 和 14 号采样点  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  平均值为江界河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值, 32 号采样点  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值为龚滩河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值。

江界河枯水期河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.78 mmol/L<sup>[31]</sup>, 丰水期为 0.59 mmol/L; 龚滩河水枯水期  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.70 mmol/L<sup>[31]</sup>, 丰水期为 0.44 mmol/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  输出通量计算结果列于表 2 (下游取江界河至龚滩河段)。乌江河水向贵州省外输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量为  $172 \times 10^{10} \text{ g/a}$ , 枯、丰水期分别占全年  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 28% 和 72%, 上游地区输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  占年输出总量的 80%。

表 2 乌江  $\text{SO}_4^{2-}$  年输出通量

Table 2 Annual transported flux of  $\text{SO}_4^{2-}$  of the Wujiang river

时间 通量单位	Wujiang river		
	枯水期 /( $10^{10} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ )	丰水期 /( $10^{10} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ )	全年 /( $10^{10} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ )
上游	34	104	138
下游	15	19	34
龚滩	49	123	172

不同来源  $\text{SO}_4^{2-}$  对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为:

$$\delta^{34}S_r = \sum_{i=1}^n \left( \frac{m_i}{m_r} \times \delta^{34}S_i \right) \quad (3)$$

式中  $m$  代表  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量;  $i$  代表端元;  $r$  代表河水,  $m_i/m_r$  即为各端元对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  贡献的百分比。

乌江属典型的山区雨源型河流, 丰水期地表径流主要由雨水补给。尽管存在少量地下水补给, 但由于丰水期河水-地下水-雨水三水转换迅速, 因此, 为简化计算过程, 假设河水全部由雨水补给。雨水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值采用 Xiao and Liu<sup>[19]</sup> 发表的 2001 年贵阳市大气降水数据, 由于乌江流域大部分为农村或无人居住地区,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度应小于城市地区降水, 因此剔除具有高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度 ( $>0.2 \text{ mmol/L}$ ) 的数据, 雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度  $C_R = 0.09 \text{ mmol/L}$ ,  $\delta^{34}S_R = -6.3\%$ 。Han and Liu<sup>[20]</sup> 所测贵阳市 1999-2001 年夏季大气降水  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度也是 0.09 mmol/L, 因此, 这一  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度取值计算的结果很可能代表了降水对乌江  $\text{SO}_4^{2-}$  的最大贡献。根据乌江流域岩石的年龄分布以及前人的研究<sup>[27-29]</sup>, 我们估计乌江流域海相蒸发盐的硫同位素平均组成大致为 25‰。煤矿废水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}S_c = -13.0\%$ ; 硫化物矿坑水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}S_s = 8.0\%$ <sup>[24]</sup>; 江界河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}S_j = -5.8\%$ ; 龚滩河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}S_g = -4.7\%$ 。由于上游和下游河水  $\text{SO}_4^{2-}$  具有不同来源, 因此分别计算各来源贡献。

上游丰水期河水的年均径流量为  $183 \times 10^8 \text{ m}^3$ , 根据降水的  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度 0.09 mmol/L, 可计算出降水输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  为  $15.8 \times 10^{10} \text{ g/a}$ , 占上游  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 15%。河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于煤、硫化物和降水, 如果

降水对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为  $a$ , 煤为  $b$ , 则矿床硫化物的贡献为  $(1-a-b)$ 。各来源对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为

$$\delta^{34}S_J = \delta^{34}S_R \times a + \delta^{34}S_c \times b + \delta^{34}S_s \times (1-c-b) \quad (4)$$

式中  $c=15\%$ , 计算可得  $b=55\%$ 。即上游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 15% 来源于降水, 55% 来源于煤, 30% 来源于矿床硫化物氧化。

对于下游河水, 首先按以下公式计算这一区域向乌江干流输入  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}S_d$  值:

$$\delta^{34}S_C \times F_C = \delta^{34}S_J \times F_J + \delta^{34}S_d \times F_d \quad (5)$$

式中  $F_C$ 、 $F_J$ 、 $F_d$  分别代表龚滩、江界河以及下游地区汇入干流河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量(表 2)。计算结果  $\delta^{34}S_d = 1.3\text{‰}$ 。这一地区丰水期河水的年均径流量为  $109 \times 10^8 \text{ m}^3$ , 降水输入的  $\text{SO}_4^{2-}$  为  $9.4 \times 10^{10} \text{ g/a}$ , 占下游  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 49%。河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于降水、蒸发盐和煤, 如果降水对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献为  $x$ , 蒸发盐的贡献为  $y$ , 则煤的贡献为  $(1-x-y)$ 。各来源对河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献可用下列公式进行计算:

$$\delta^{34}S_d = \delta^{34}S_R \times x + \delta^{34}S_e \times y + \delta^{34}S_c \times (1-x-y) \quad (6)$$

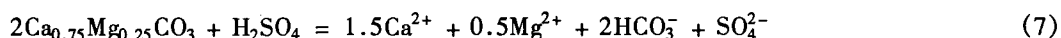
式中  $x=49\%$ , 计算可得  $y=32\%$ 。即下游河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 49% 来源于降水, 29% 来源于蒸发岩溶解, 22% 来源于煤。

由此可见, 江界河上游和下游不同来源硫酸盐对河水的贡献存在着很大的差别, 上游碳酸盐岩地区由于广泛分布含煤地层和硫化物矿床, 河水硫酸盐主要来源于流域岩石的风化, 降水所占比重相对较少。而下游碳酸盐岩夹碎屑岩地区河水硫酸盐则主要来源于雨水, 同时受到硫酸盐蒸发岩溶解和煤中黄铁矿氧化的影响。

综合以上计算结果, 贵州境内丰水期乌江河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 61 万 t 来自煤中黄铁矿的氧化, 31 万 t 来自矿床硫化物的氧化, 25 万 t 来自降水, 6 万 t 来自蒸发岩溶解, 它们分别占丰水期乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 50%、25%、20% 和 5%。煤中黄铁矿氧化是河水  $\text{SO}_4^{2-}$  最主要的来源。

### 3.4 不同来源 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 对乌江流域碳酸盐岩的侵蚀

大气降水、煤中黄铁矿以及矿床硫化物氧化产生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将参与碳酸盐岩的风化。乌江河水溶解的碳酸盐岩化学式平均为  $(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{CO}_3^{[11]}$ , 因此,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解碳酸盐岩的反应可以表示为



乌江贵州境内流域面积为  $66830 \text{ km}^2$ , 如果以  $2 \text{ g/cm}^3$  作为碳酸盐岩的平均密度, 可以计算不同来源  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩的侵蚀速率(表 3)。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩的侵蚀速率总共达到了  $35.1 \text{ t/km}^2/\text{a}$  ( $17.5 \text{ mm/ka}$ ), 根据反应式(1)计算可知, 由此降低的大气  $\text{CO}_2$  的消耗速率为  $3.66 \times 10^5 \text{ mol/km}^2/\text{a}$ , 正如 Han 和 Liu<sup>[11]</sup>所指出的:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的输入虽然加剧了流域的化学侵蚀, 但同时也大大降低了流域侵蚀对大气  $\text{CO}_2$  的消耗速率。  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与碳酸盐岩风化将释放出  $\text{CO}_2$ , 使其成为大气  $\text{CO}_2$  的一个潜在的重要来源。因此, 对  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与流域化学侵蚀的认识正确与否会影响到我们对全球碳循环源与汇估算的正确性。

表 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩侵蚀速率

Table 3 Carbonate weathering rate by sulfuric acid

硫酸来源	碳酸盐岩 /( $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ )	侵蚀速率 /( $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$ )
煤	18.3	9.1
降水	7.5	3.8
硫化物	9.3	4.6

## 4 结 论

丰水期乌江水系河水阴离子以  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  为主、阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主, 反映了不同来源  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与下的碳酸盐岩风化对水化学的控制作用。河水  $\text{SO}_4^{2-}$  以富集  $^{32}\text{S}$  为主要特征, 硫同位素组成主要受流域岩石风化及大气降水的影响, 且具有明显的区域性差异。碳酸盐岩地区(江界河上游)支流河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  具有相对较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和低  $\delta^{34}\text{S}$  值的特点, 河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于煤中黄铁矿的氧化、矿床硫化物的氧化以及大气降水; 碳酸盐岩夹碎屑岩地区(江界河下游)支流河水具有的低  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和高  $\delta^{34}\text{S}$  值的特点, 河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于大气降水、其次是硫酸盐蒸发岩溶解, 煤中黄铁矿氧化生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  所占比重较低。  $\text{SO}_4^{2-}$  的输出通量

证明干流河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于碳酸盐岩地区。

研究表明, 乌江河水向贵州省外输出的  $\text{SO}_4^{2-}$  的通量为  $172 \times 10^{10} \text{g/a}$ , 枯、丰水期分别占全年  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 28% 和 72%。贵州境内丰水期乌江河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  有 61 万 t 来自煤中黄铁矿的氧化, 31 万 t 来自硫化物氧化, 25 万 t 来自降水, 6 万 t 来自硫酸盐蒸发岩溶解, 分别占丰水期乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  输出总量的 50%、25%、20% 和 5%。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  对碳酸盐岩的侵蚀速率为  $35.1 \text{ t/km}^2/\text{a}$  ( $17.5 \text{ mm/ka}$ ), 降低大气  $\text{CO}_2$  消耗速率  $3.66 \times 10^5 \text{ mol/km}^2/\text{a}$ 。同时, 碳酸盐岩在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  参与下的风化使其成为大气  $\text{CO}_2$  的一个重要来源, 在对全球碳循环的认识中应充分考虑这一影响。

致谢: 对中国科学院地球化学研究所环境室赵志琦研究员、李军研究员、李思亮研究员、郎赞超研究员、耿龙年工程师、安宁工程师、Sivaji 博士在样品分析及文章撰写过程中给予的帮助表示衷心感谢!

#### 参考文献:

- [1] 万国江. 碳酸盐岩与环境(卷一)[M]. 北京:地震出版社, 1995. 1-90.
- [2] Driscoll C T, Driscoll K M, Mitchell M J, *et al.* Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State[J]. Environmental Pollution, 2003, 123:327-336.
- [3] Prietzel J, Mayer B, Legge A H. Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada) [J]. Environmental Pollution, 2004, 132:129-144.
- [4] Novák M, Kirchner J W, Groscheová H, *et al.* Sulfur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of  $\text{SO}_x$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64:367-383.
- [5] Alewell C, Mitchell M J, Likens G E, *et al.* Sources of stream sulfate at the Hubbard brook Experimental Forest: long-term analyses using stable isotopes[J]. Biogeochemistry, 1999, 44:281-299.
- [6] Jurjovec J, Ptacek C J, Blowes D W. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66:1511-1523.
- [7] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric  $\text{CO}_2$  fluxes: evidence from major ions,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  in rivers of the Canadian Cordillera[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69:5441-5458.
- [8] Yanagisawa F, Sakai H. Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55:985-987.
- [9] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159:3-30.
- [10] 洪业汤, 顾爱良, 王宏卫, 等. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起[J]. 第四纪研究, 1995, 20(1):360-366.
- [11] Han G L, 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, 204:1-21.
- [12] 储雪蕾. 北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学[J]. 第四纪研究, 2000, 20(1):87-97.
- [13] Hitchon B, Krouse H R. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada - III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972, 36:1337-1357.
- [14] Longinelli A, Edmond J M. Isotope Geochemistry of the Amazon basin: a reconnaissance[J]. Journal of Geophysical Research, 1983, 88:3703-3717.
- [15] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表地下水化学组成: 喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展, 2005, 16(6):826-832.
- [16] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon. I-precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge[J]. Journal of Geophysical Research, 1981, 86:9844-9858.
- [17] 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.
- [18] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 等. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展-国家重点实验室通讯, 1994, 4(6): 741

- 745.

- [19] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, Southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5121 - 5130.
- [20] Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1-3):165 - 174.
- [21] Ivanov M V, Grinenko V A. *The Global Biogeochemical Sulphur Cycle*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1983. 1 - 470.
- [22] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 等. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素的分馏[J]. *中国科学 B*, 1992(8):868 - 873.
- [23] 倪建宇, 洪业汤. 贵州晚二叠世煤中硫同位素的组成特征[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(2):63 - 69.
- [24] 吴攀. 碳酸盐岩地区矿山环境地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2002.
- [25] Zhang G P, Liu C Q, Yang Y G, *et al.* Characterization of heavy metals and sulphur isotope in water and sediments of a mine-tailing area rich in carbonate[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2004, 155:51 - 62.
- [26] 夏学惠. 贵州三岔河硫铁矿矿床中假象黄铁矿的发现及其成因意义[J]. *化工地质*, 1994, 16(1):22 - 28.
- [27] Krouse H R, Grinenko V A. *Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1991, 1 - 440.
- [28] 刘平. 我国主要汞矿床的辰砂硫同位素组成[J]. *矿床地质*, 1992, 11(3):213 - 219.
- [29] 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志[M]. 北京:地震出版社, 1996. 1 - 508.
- [30] 张明波, 张新田, 余开金. 乌江流域水文气象特征分析[J]. *水文*, 1999(6):53 - 56.
- [31] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(6):623 - 628.

## Sulfur isotope composition characters of Wujiang river water in Guizhou province\*

JIANG Ying-kui<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>2</sup>, TAO Fa-xiang<sup>2</sup>

(1. *School of City Development, Jinan University, Jinan 250022, China;*

2. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

**Abstract:** The sulfur isotopic ( $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ ) composition of the water in Wujiang river and its catchment area was measured during high-flow period. The average  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration is 0.48 mmol/L. The river water  $\delta^{34}\text{S}$  values range from  $-11.5\text{‰}$  to  $8.3\text{‰}$ , whereas the  $\delta^{34}\text{S}$  values of mainstream show only a narrow range and exhibit negative values from  $-6.7\text{‰}$  to  $-3.9\text{‰}$ . The isotopic composition of surface water allows distinguishing the contribution due to the weathering rock and atmospheric precipitation, and the spatial variation in  $\delta^{34}\text{S}$  over the catchment area is obvious. The average  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration is higher in the upper part of the river than in the lower regions, while the average  $\delta^{34}\text{S}$  value is lower. The upper river shows a three end-member mixing between rainwater  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  from oxidation of pyrite in coal and the sulfide deposits. In the lower reaches, the samples lie mainly on the isotopic mixing trend between the evaporitic  $\text{SO}_4^{2-}$  and rainwater  $\text{SO}_4^{2-}$ , the contribution of  $\text{SO}_4^{2-}$  from oxidation of pyrite is less. The  $\text{SO}_4^{2-}$  export flux of Wujiang river is  $172 \times 10^{10}$  g/a, of which the high-flow period export flux accounts for 80%. The relative contributions from the oxidation of pyrite in coal, the oxidation of sulfides deposits, the rainwater  $\text{SO}_4^{2-}$  and the evaporitic  $\text{SO}_4^{2-}$  are 50%, 25%, 20% and 5%, respectively. The erosion rate of carbonate by sulfuric acid is  $35.1 \text{ t/km}^2/\text{a}$  ( $17.5 \text{ mm/ka}$ ) and the consumption rate reducing  $\text{CO}_2$  is  $3.66 \times 10^5 \text{ mol/km}^2/\text{a}$  approximately.

**Key words:** river water; sulfur isotope; export flux; carbonate; erosion; Wujiang river

\* The study is financially supported by the National Key Project for Basic Research and Development Program of China(No.2006CB403200) and the National Natural Science Foundation of China(No.40372108).