

# 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成研究

蒋颖魁<sup>1,2\*</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 陶发祥<sup>1</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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 对枯水期乌江及其主要支流河水的硫同位素组成进行了研究。河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值在  $-15.7\text{‰}$  ~  $18.9\text{‰}$  之间, 干流  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-3.7\text{‰}$  ~  $0.0\text{‰}$  之间。主要支流河水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和  $\delta^{34}\text{S}$  值具有明显的区域性差异: 上游碳酸盐岩地区支流河水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高而  $\delta^{34}\text{S}$  值较低, 河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于煤中还原态硫的氧化、矿床硫化物氧化和大气降水; 下游碳酸盐岩夹碎屑岩地区支流河水则相反, 具有较低  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和较高  $\delta^{34}\text{S}$  值, 河水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于硫酸盐蒸发岩溶解、大气降水以及煤中还原态硫的氧化。干流的硫同位素组成显示枯水期河水中的硫酸盐主要来源于碳酸盐岩地区。

**关键词:** 硫同位素; 枯水期; 乌江水系

中图分类号: P593; X142

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2006)-0623-06

## Sulfur isotopic compositions of Wujiang River water in Guizhou Province during low-flow period

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

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The sulfur isotopic composition of the Wujiang River water and its catchment area water has been measured during low-flow period. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of the river water range from  $-15.7\text{‰}$  to  $18.9\text{‰}$ , whereas the  $\delta^{34}\text{S}$  values of the mainstream show only a narrow range and exhibit negative values from  $-3.7\text{‰}$  to  $0.0\text{‰}$ . Spatial variation in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration and  $\delta^{34}\text{S}$  of the tributaries over the catchment area is obvious. The upper part of the Wujiang River catchment is dominated by carbonate rocks and coal-bearing formations. The tributaries with depleted  $^{34}\text{S}$  in this area have high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations and dominantly originate from rainwater  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  from oxidation of sulfur in coal and sulfides deposits. Samples from the tributaries of the lower part, which is dominated by carbonate rocks interbedded with elastic rocks, have relatively enriched  $^{34}\text{S}$  and lower  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations.  $\text{SO}_4^{2-}$  in these waters appears to result from solution of gypsum, rainwater  $\text{SO}_4^{2-}$  and oxidation of sulfur in coal. The sulfur isotopic composition of the mainstream indicates that most of the  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Wujiang River water is from the upper part.

**Key words:** sulfur isotope; low-flow period; Wujiang River water system

## 0 引言

利用硫同位素可以判别流域生态系统中硫的来源及迁移转化途径, 国外自 20 世纪 60 年代开始河流体系的硫同位素地球化学研究<sup>[1-9]</sup>。国内对地表

水体的硫同位素地球化学进行了初步研究, 如洪业汤等<sup>[10-11]</sup>对中国大气降水、黄河和长江的硫同位素组成进行了研究, 指出中国大气降水和地表水硫同位素组成具有区域分异的格局。储雪蕾<sup>[12]</sup>指出北京地区地表水的硫同位素季节性差异可能主要受生物成因硫排放的控制。

收稿日期(Received): 2006-01-23; 改回日期(Revised): 2006-05-12; 接受日期(Accepted): 2006-05-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB403200); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140); 国家自然科学基金(40372108)

作者简介: 蒋颖魁(1972-), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。

\* 通讯作者(Corresponding author): JIANG Ying-kui, E-mail: jyk1030@163.com, Tel: +86-851-5890193

乌江流域属典型的喀斯特地貌,也是我国严重的酸雨区之一。酸性降水可以导致土壤中营养元素如  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  和  $K^+$  等的流失<sup>[13-14]</sup>,最终也会直接或间接进入河水从而影响河流水化学;硫化物氧化产生的  $H_2SO_4$  以及大气酸雨沉降可能加速流域碳酸盐岩的化学侵蚀。这些都会导致严重的环境问题,而喀斯特环境的脆弱性决定了它一旦受到破坏将很难恢复。本项研究工作拟对喀斯特地区乌江水系河水的硫同位素组成特征进行研究,旨在探讨碳酸盐岩地区河水中  $SO_4^{2-}$  的来源及形成机理,加深对  $H_2SO_4$  参与碳酸盐岩风化的认识,为地表水资源及其环境保护提供科学依据。

### 1 研究区概况

贵州省处于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,也是我国碳酸盐岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。乌江发源于贵州西部高原乌蒙山脉东麓,地跨滇黔鄂渝四省市,是长江上游南岸的最大支流,也是贵州省境内的第一大河。乌江在贵州境内干流长 874 km,流域面积 66830  $km^2$ ,贵州省境内流域多年平均流量 1 295  $m^3/s$ 。流域地层出露齐全,除缺失部分泥盆系和石炭系外,其他各系均有分布。其中以寒武、二叠、三叠等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)以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、砂页岩和粉砂岩。

### 2 采样及分析方法

于 2002 年 1 月采集乌江水系干流及主要支流河水样

品共 35 个(图 1),采样期间河流处于冬季枯水期。现场测定水温、电导和 pH 值等,用盐酸滴定法分析水样碱度。水样采集后用 0.45  $\mu m$  滤膜过滤,用 AAS 测定阳离子含量,阴离子含量用 HPLC 测定。用于硫同位素测定的样品采集后加入饱和  $HgCl_2$  溶液以抑制微生物活动,水样过滤后均用封口膜密封并在黑暗中保存。用超纯盐酸调至  $pH < 2$ ,加入过量 10%  $BaCl_2$  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  $Cl^-$ 。将滤纸转移至瓷坩埚,并在 800  $^{\circ}C$  马弗炉中灼烧 1 h。将  $BaSO_4$  与  $V_2O_5$  和  $SiO_2$  混合(质量比 1:10:10)<sup>[15]</sup>,在真空线上灼烧,产生的  $SO_2$  纯化后在 MAT 252 上测定硫同位素组成。 $\delta^{34}S$  值均为相对于国际标准 CDT 值,测试精度优于  $\pm 0.2\%$ 。

### 3 结果与讨论

乌江河水  $SO_4^{2-}$  含量及硫同位素组成分析结果列于表 1。

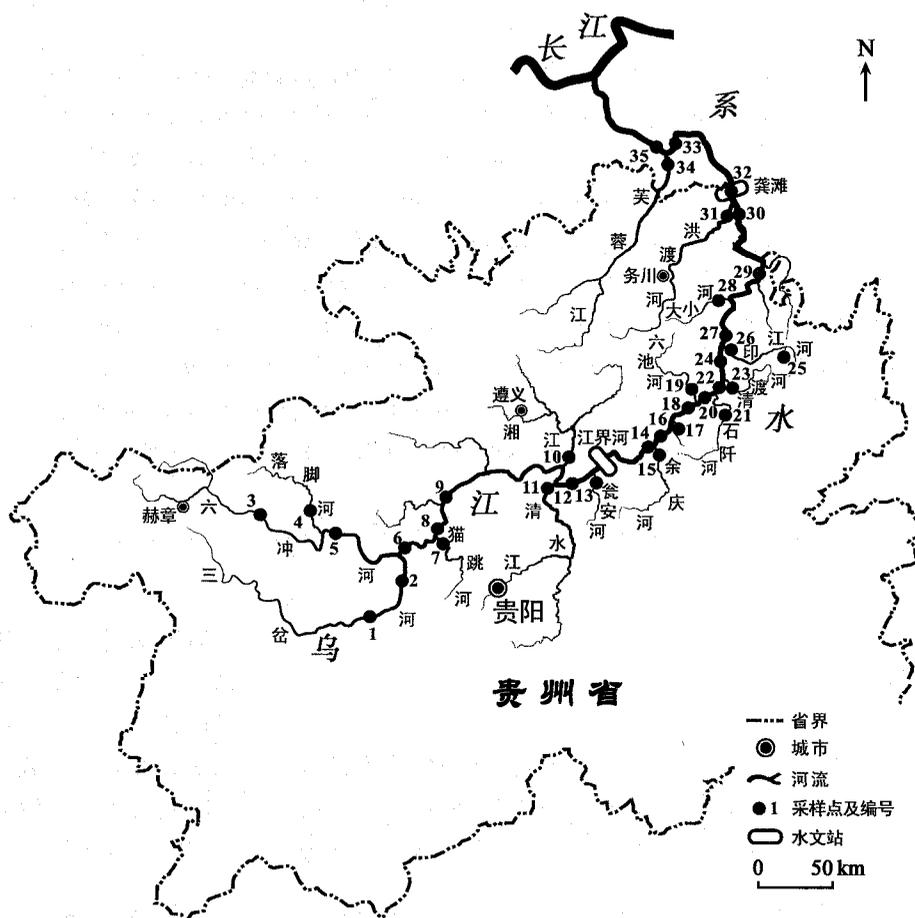


图 1 研究区位置及采样点分布图

Fig. 1 Map showing the location of the Wujiang River and the sampling sites

表 1 乌江河水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量与硫同位素组成分析结果

Table 1 Analytical results of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and δ<sup>34</sup>S of the Wujiang River water

样品号	采样点	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	δ <sup>34</sup> S(‰)	样品号	采样点	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	δ <sup>34</sup> S(‰)	样品号	采样点	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	δ <sup>34</sup> S(‰)
1	三岔河	0.90	-2.6	13	瓮安河	0.63	-2.1	25	两河口	1.41	-15.7
2	三岔河	1.16	-8.0	14	乌江	0.76	-1.9	26	印江河	0.19	9.2
3	六冲河	0.57	2.8	15	余庆河	0.21	5.4	27	乌江	0.76	-3.1
4	落脚河	1.12	4.8	16	乌江	0.77	-3.1	28	大小河	0.31	6.6
5	六冲河	0.67	4.4	17	三道水	0.09	/	29	乌江	0.65	-1.8
6	乌江	0.85	-3.7	18	乌江	0.76	-3.0	30	乌江	0.70	-1.9
7	猫跳河	0.90	-6.7	19	六池河	0.33	8.1	31	洪渡河	0.32	18.9
8	乌江	0.78	-2.6	20	乌江	0.76	-2.4	32	乌江	0.70	-1.8
9	乌江	0.79	-3.1	21	石阡河	0.21	3.1	33	乌江	0.56	0.0
10	湘江	0.61	3.8	22	乌江	0.74	-2.2	34	芙蓉江	0.36	11.5
11	清水江	0.93	-4.6	23	清渡河	0.22	14.1	35	乌江	0.65	-0.1
12	乌江	0.80	-2.3	24	乌江	0.75	-2.5				

注：“/”表示未测定。

3.1 河水化学特征

河水 pH 值变化范围为 7.5~8.8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 占阴离子总量的 63% 以上, Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 占阳离子总量的 93% 以上。河水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度介于 0.09~1.41 mmol/L 之间, 平均 0.65 mmol/L。从总体看, 乌江枯水期河水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均含量高于世界大河的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均含量 (0.39 mmol/L)<sup>[16]</sup>, 远高于长江水的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均含量 (0.21 mmol/L)<sup>[10]</sup>, 低于黄河水的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均含量 (0.84 mmol/L)<sup>[10]</sup>。

图 2 显示了河水 [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 与 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的变化关系, 同时描述了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与碳酸盐岩风化和硫酸盐蒸发岩溶解对河水化学组成的影响。水岩作用过程中, 如果只是 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 风化碳酸盐岩, [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比为 1, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比趋于 0; 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以摩尔比 1:1 参与碳酸盐岩风化时, 水体中 [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比为 1.5, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比为 0.5; 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以高于摩尔比 1:1 参与碳酸盐岩风化, 或者存在硫酸盐蒸发岩溶解时, [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 与 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比均会继续增加。乌江全部样品的 [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 当量浓度比均大于 1, 证明 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 参与碳酸盐岩风化在很大程度上影响了枯水期河水的化学组成。

3.2 河水硫酸盐硫同位素组成特征及其来源判别

乌江河水 δ<sup>34</sup>S 值介于 -15.7‰~18.9‰ 之间 (图 3a), 主要集中于 -4‰~0‰, 干流 δ<sup>34</sup>S 值介于 -3.7‰~0.0‰ 之间, 与长江、黄河和北京地表水<sup>[10, 12]</sup> 相比, 枯水期乌江水系河水硫酸盐以富集 <sup>32</sup>S 为主要特征。加拿大马更些河水硫酸盐 δ<sup>34</sup>S 值变化很大且没有主要的 δ<sup>34</sup>S 值范围 (图 3b)<sup>[3]</sup>, 大跨度的 δ<sup>34</sup>S 值反映了不同河段汇入的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可能来源于流经具有不同同位素组成特征地质背景的支流<sup>[2]</sup>; 与马更些河水相反, 亚马逊河水的 δ<sup>34</sup>S 值范围狭小 (图 3c)<sup>[4]</sup>, 河水中的硫酸盐主要来源于硫酸盐蒸发

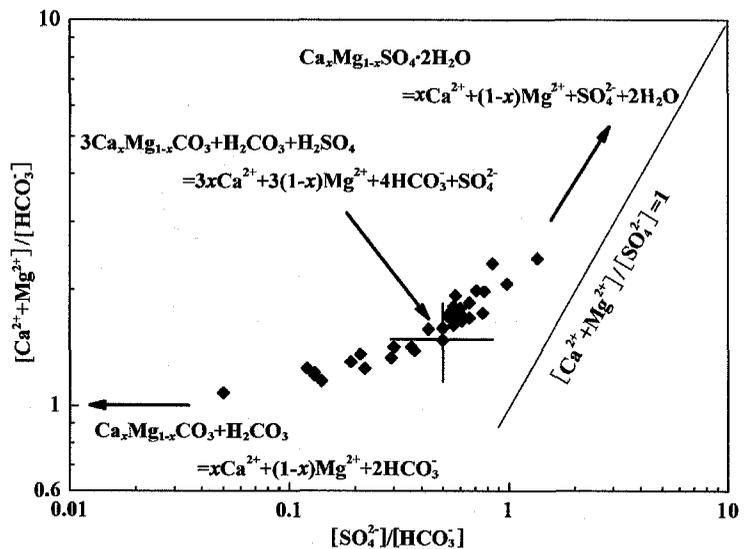


图 2 乌江河水 [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 与 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 变化关系  
Fig. 2 Variations of [Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] and [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] in the Wujiang River water

- [3] 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1972, 36(12): 1 337 - 1 357.
- [4] Longinelli A, Edmond J M. Isotope geochemistry of the Amazon Basin: A reconnaissance[J]. *J Geophys Res*, 1983, 88(NC6): 3 703 - 3 717.
- [5] Yang C, Telmer K, Veizer J. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system:  $\delta D_{H_2O}$ ,  $\delta^{18}O_{H_2O}$ ,  $\delta^{13}C_{DIC}$ ,  $\delta^{34}S_{Sulfate}$ , and dissolved  $^{87}Sr/^{86}Sr$  [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(5): 851 - 866.
- [6] Cameron E M, Hall G E M, Veizer J, Krouse H R. Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system: Fraser River, British Columbia, Canada[J]. *Chem Geol*, 1995, 122(1 - 4): 149 - 169.
- [7] Robinson B W, Bottrell S H. Discrimination of sulfur sources in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes[J]. *Appl Geochem*, 1997, 12(3): 305 - 319.
- [8] Novák M, Kirchner J W, Groscheová H, Havel M, Černý J, Krejčí R, Buzek F. Sulfur isotope dynamics in two central European watersheds affected by high atmospheric deposition of  $SO_x$ [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(3): 367 - 383.
- [9] Grasby S E, Hutcheon I, Krouse H R. Application of the stable isotope composition of  $SO_4$  to tracing anomalous TDS in Nose Creek, southern Alberta, Canada[J]. *Appl Geochem*, 1997, 12(5): 567 - 575.
- [10] 洪业汤, 顾爱良, 王宏卫, 洪冰. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起[J]. *第四纪研究*, 1995, 15(4): 360 - 366.  
Hong Ye-tang, Gu Ai-liang, Wang Hong-wei, Hong Bing. Sulfur isotopic composition of Yellow River water and uplift of the Qinghai-Xizang Plateau [J]. *Quatern Sci*, 1995, 15(4): 360 - 366 (in Chinese with English abstract).
- [11] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 朴河春, 姜洪波, 刘德平. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. *自然科学进展*, 1994, 4(6): 741 - 745.  
Hong Ye-tang, Zhang Hong-bin, Zhu Yong-xuan, Piao He-chun, Jiang Hong-bo, Liu De-ping. Characteristics of sulphur isotopic composition of meteoric water in China[J]. *Prog Nat Sci*, 1994, 4(6): 741 - 745 (in Chinese).
- [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.  
Chu Xue-lei. Sulfur isotopic compositions and environmental geochemistry of surface water in Beijing district [J]. *Quatern Sci*, 2000, 20(1): 87 - 97 (in Chinese with English abstract).
- [13] Driscoll C T, Driscoll K M, Mitchell M J, Raynal D J. Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State[J]. *Environ Pollut*, 2003, 123(3): 327 - 336.
- [14] 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]. *Environ Pollut*, 2004, 132(1): 129 - 144.
- [15] 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]. *Anal Chem*, 1983, 55(6): 985 - 987.
- [16] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre C J. Global silicate weathering and  $CO_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chem Geol*, 1999, 159(1 - 4): 3 - 30.
- [17] Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 48(12): 2 669 - 2 678.
- [18] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 朴河春, 姜洪波, 曾毅强, 刘广深. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏[J]. *中国科学(B辑)*, 1992, 22(8): 868 - 873.  
Hong Ye-tang, Zhang Hong-bin, Zhu Yong-xuan, Piao He-chun, Jiang Hong-bo, Zeng Yi-qiang, Liu Guang-shen. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process[J]. *Sci China (B)*, 1992, 22(8): 868 - 873 (in Chinese).
- [19] 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.  
Ni Jian-yu, Hong Ye-tang. Sulfur isotopic composition of late Permian coal from Guizhou Province [J]. *Geology-Geochemistry*, 1999, 27(2): 63 - 69 (in Chinese with English abstract).
- [20] 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.  
Wu Pan. Environmental geochemistry of carbonatite-rich mine area [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002 (in Chinese with English abstract).
- [21] Zhang Guoping, Liu Congqiang, Yang Yuangen, Wu Pan. Characterization of heavy metals and sulphur isotope in water and sediments of a mine-tailing area rich in carbonate[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2004, 155(1 - 4): 51 - 62.
- [22] 夏学惠. 贵州三岔河硫铁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.  
Xia Xue-hui. Discovery of pseudomorphous pyrite in the sanchahe pyrite deposit, Guizhou Province, and its implication of mineralization[J]. *Geol Chem Miner*, 1994, 16(1): 22 - 28 (in Chinese with English abstract).
- [23] Han Gui-lin, Liu Cong-qiang. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 364(1 - 3): 165 - 174.
- [24] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. *地球化学*, 2003, 32(3): 248 - 254.  
Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li Si-liang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer[J]. *Geochimica*, 2003, 32(3): 248 - 254 (in Chinese with English abstract).
- [25] 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 - 220.  
Liu Ping. Sulfur isotopic composition of cinnabar from major mercury deposits of China [J]. *Mineral Deposits*, 1992, 11(3): 213 - 220 (in Chinese with English abstract).
- [26] 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]. *Chem Geol*, 2004, 204: 1 - 21.
- [27] 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志 [M]. 北京: 地震出版社, 1996: 1 - 507.  
Han Zhi-jun, Jin Zhan-sheng. Hydrogeology of Guizhou Province [M]. Beijing: Seismological Press, 1996: 1 - 507 (in Chinese).