

# 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源

张东<sup>1,2</sup>, 黄兴宇<sup>1</sup>, 李成杰<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000; 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:** 为了准确识别河水硫酸盐受自然风化和人为活动影响的过程, 做好地表水资源管理, 选择黄河小浪底水库以下干流和支流河水为主要研究对象, 分期采集河水样品, 采用硫酸盐硫和氧同位素, 结合水化学组成及潜在硫酸盐来源硫和氧同位素范围, 判定黄河及支流河水硫酸盐的来源及混入比例。结果表明: ① 研究区黄河河水硫酸盐主要来源于第四纪黄土中易溶硫酸盐, 干流河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值为 2.23 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  均值分别为 +8.9‰和 +10.4‰; ② 研究区沁河丰水期河水硫酸盐 24% 来源于大气降水, 61% 来源于土壤硫酸盐溶解, 15% 来自于石膏溶解; 平水期河水硫酸盐 39% 来源于大气降水, 36% 来源于土壤硫酸盐溶解, 25% 来源于石膏溶解。沁河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值为 2.44 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  均值分别为 +9.8‰和 +9.7‰; ③ 研究区洛河河水硫酸盐受生活污水影响较大, 伊河河水硫酸盐受到土壤硫酸盐溶解和化学肥料溶解的共同影响, 伊洛河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值为 1.27 mmol/L,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  均值分别为 +10.4‰和 +6.5‰。蒸发盐类矿物溶解以及土壤硫酸盐溶解等自然风化过程是控制区域河水硫酸盐来源的重要过程, 人为活动对伊洛河河水硫酸盐的贡献不容忽视。

**关键词:** 地球化学; 硫同位素; 氧同位素; 硫酸盐; 黄河; 沁河; 伊洛河

**中图分类号:** P342; X522      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-6791(2013)03-0418-09

河流溶解性物质携带丰富的地质和人为活动信息, 构成陆地和海洋物质循环的重要通道<sup>[1-2]</sup>, 反映全球气候变化信息<sup>[3]</sup>。识别河水溶解性物质来源是评价人为活动对其影响的重要前提, 也是有效管理河流水资源, 调节人类活动与水资源保护之间关系的重要条件。溶解性硫酸盐在河流系统中广泛存在, 其来源包括: ① 基岩溶解, 蒸发盐岩矿物(石膏)溶解以及硫化物矿物(黄铁矿等)氧化溶解; ② 大气  $\text{SO}_2$ , 海盐喷沫中硫酸盐以及火山喷发生成  $\text{SO}_2$  氧化为硫酸盐等; ③ 工业活动排放  $\text{SO}_2$  氧化为硫酸, 进入雨水造成酸雨; ④ 化学肥料、合成洗涤剂、生活污水以及矿山废水等<sup>[1,4-8]</sup>。硫化物氧化产酸参与碳酸盐岩溶解过程, 影响全球碳循环过程, 正引起越来越多研究者的重视, 需要结合硫、氧和碳同位素来进行研究<sup>[9-13]</sup>。

单一硫酸盐硫同位素示踪河水硫酸盐来源存在局限性, 主要表现在: ① 大气降水硫酸盐( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} < +10\text{‰}$ )与硫化物氧化产生硫酸盐( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} < +5\text{‰}$ )硫同位素往往发生重叠, 难以准确区分; ② 硫酸盐细菌还原过程中导致剩余硫酸盐硫同位素升高, 与石膏溶解产生高硫同位素硫酸盐( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} > +15\text{‰}$ )难以区分。因此结合硫酸盐硫和氧同位素可以解决上述问题, 因为大气降水硫酸盐氧同位素值较高(+12‰左右)<sup>[14]</sup>, 而硫化物氧化产生硫酸盐氧同位素取决于参与氧的来源, 且多为负值<sup>[13]</sup>; 石膏中氧同位素较高(+10‰~+46‰)<sup>[15-16]</sup>, 硫酸盐细菌还原过程中剩余硫酸盐硫和氧同位素均会升高, 且同位素分馏比约为 4:1。

利用硫酸盐硫和氧同位素识别地表水体硫酸盐来源研究在中国北方河流应用实例较少, 主要集中在我国南方地表水体。如 Li 等<sup>[8]</sup>采用硫酸盐硫同位素和氧同位素分析长江支流嘉陵江河水硫酸盐来源, 发现研究区硫化物氧化以及燃煤产生酸雨是河水硫酸盐重要来源, 枯水期生活污水和工业废水对河水硫酸盐来源影响

收稿日期: 2012-05-14; 网络出版时间: 2013-03-27

网络出版地址: <http://www.cnki.net/KCMS/detail/32.1309.P.20130327.1513.005.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41103053; 41130536)

作者简介: 张东(1978-), 男, 山东泰安人, 副教授, 博士, 主要从事环境地球化学方面研究。

E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn

较大; Li 等<sup>[12]</sup>采用硫酸盐双同位素分析长江河口地区河水硫酸盐来源,发现长江河水硫酸盐来源受到大气降水、硫化物氧化、碳包裹硫化物氧化以及海水硫酸盐的共同作用。本文选择北方黄河干流及支流河水为主要研究对象,利用硫酸盐硫同位素和氧同位素,探讨自然风化作用和人为活动输入对河水溶解性硫酸盐的控制过程。研究目标包括: 研究区河水溶解性硫酸盐来源和主要控制因素,以及沁河河水溶解性硫酸盐不同来源的混入比例。

## 1 研究区概况

研究区位于黄河小浪底水库下游,研究区内黄河长度约 120 km(图 1)。沁河是研究区黄河北岸最大支流,全长 485.5 km,流域面积 13 532 km<sup>2</sup>,中上游分布三叠系长石砂岩、砂质泥岩以及二叠系砂岩和页岩等,下游地貌类型为山前冲洪积平原,出露地层有寒武系和奥陶系石灰岩、石炭系和二叠系砂岩和页岩、第三系和第四系亚粘土、亚砂土、砂、砂砾石等,部分地区出露元古界侵入岩,研究区内沁河长度约 90 km(图 1)。伊洛河是南岸最大支流,其中伊河全长 368 km,洛河全长 410 km,伊河和洛河在河南省偃师市汇合而成伊洛河,流域面积约 18 881 km<sup>2</sup>。伊洛河上游广泛出露地层有前震旦系变质岩和太古界片麻岩等,下游出露地层为第四系粘土以及部分寒武系和奥陶系石灰岩(图 1)。

研究区属暖温带亚湿润季风气候,年均气温 14.4℃,年降雨量 578.5 mm。研究区人口 1 077 万人(2010 年数据),农业活动频繁,种植作物以玉米、小麦、大豆和花生为主。

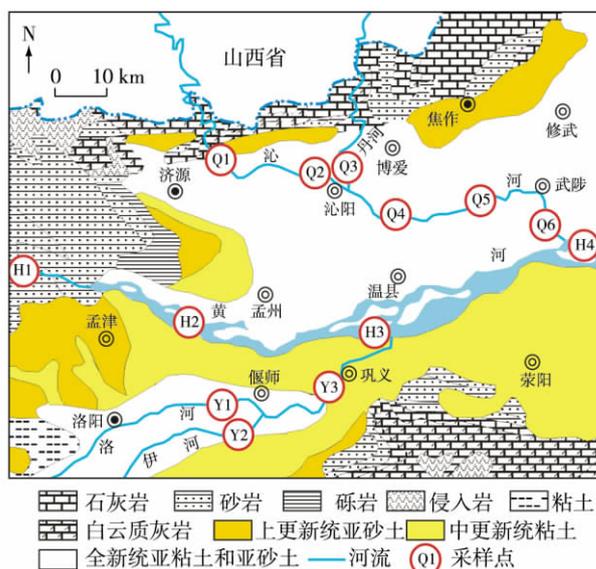


图 1 研究区地层岩性和采样点分布示意

Fig. 1 Lithological map and sampling sites in studied area

## 2 研究方法

采样工作主要考虑不同季节条件下河水溶解性硫酸盐来源,对比分析黄河、沁河和伊洛河河水中硫酸盐形成的控制因素(如气候条件、岩石类型以及人为活动等)。2009 年 12 月、2010 年 5 月和 9 月分别采集沁河水样,2009 年 12 月和 2010 年 5 月分别采集黄河水样,2010 年 5 月采集伊洛河水样(图 1)。现场测定样品温度、pH 值和 EC 值(Horriba D54),样品 24 h 内用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤。阴离子样品不加任何保护剂,置于 4℃ 冰箱保存,采用离子色谱仪(ICS90, Dionex)测定,测试精度优于 ±1%。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用 0.025N 盐酸滴定法现场测定,指示剂为甲基橙。分装 1.5 L 样品,加入 1 mL 盐酸后,再加入 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液 10 mL,静置过夜,用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤生成的 BaSO<sub>4</sub> 沉淀,置于 850℃ 烘干 2 h<sup>[17]</sup>。δ<sup>34</sup>S<sub>SO<sub>4</sub></sub> 和 δ<sup>18</sup>O<sub>SO<sub>4</sub></sub> 采用元素分析仪(Carlo Erba 1108)结合同位素质谱仪(IRMS, Delta C Finningan Mat)测定,测定结果分别相对于国际标准 V-CDT 和 V-SMOW,测试精度分别优于 ±0.2‰ 和 ±0.3‰<sup>[8,18]</sup>,测试工作在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完成。

## 3 研究结果

### 3.1 河水硫酸盐含量时空变化特征

据陈静生等<sup>[19]</sup>研究,1958—2000 年期间黄河干流河水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量均值为 0.95 mmol/L,三门峡站和花园

口站黄河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值分别为 1.17 mmol/L 和 1.07 mmol/L, 沁河五龙口站和伊洛河黑石关站河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值分别为 0.78 mmol/L 和 0.57 mmol/L, 普遍高于长江干流水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量(均值为 0.20 mmol/L) [20] 和长江支流乌江河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量(均值为 0.48 mmol/L) [21]。黄河中游广泛分布碎屑岩和第四纪黄土物质, 黄土中易溶盐类主要是氯化物和硫酸盐, 含量为 0.02% ~ 0.95%。同时干旱区岩石和土壤中微量蒸发盐矿物(如石膏、硬石膏和岩盐等) [19], 也会导致黄河水中溶解性硫酸盐含量升高。

研究区黄河干流水、沁河和伊洛河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均值分别为 2.23 mmol/L、2.44 mmol/L 和 1.27 mmol/L(表 1)。与前人研究结果比较, 本次研究中黄河干流、沁河以及伊洛河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量均较高, 可能与近些年来气候变化、河川径流量减少、降雨量减少以及人为活动增加有关。

表 1 研究区硫酸盐硫和氧同位素组成及水化学组成

Table 1 Chemical and isotopic composition of water samples

采样点	河流	采样时间	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ / ‰	$\text{Cl}^-$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{SO}_4^{2-}$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{HCO}_3^-$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )	采样点	河流	采样时间	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ / ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ / ‰	$\text{Cl}^-$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{SO}_4^{2-}$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )	$\text{HCO}_3^-$ / (mmol·L <sup>-1</sup> )
Q1		2009-12	10.6	13.4	1.58	2.46	4.22	Q6	沁河	2009-12	9.2	/	2.05	1.32	4.84
		2010-05	9.9	10.2	0.55	1.78	3.73			2010-05	13.2	10.1	11.89	1.81	4.15
		2010-09	8.1	8.5	0.50	2.18	3.69			2010-09	8.2	7.6	1.38	2.45	3.47
Q2		2009-12	10.7	11.6	1.66	2.52	4.40	H1	2010-05	8.0	11.6	3.93	2.41	3.86	
		2010-05	9.6	11.4	4.15	4.51	4.72	H2	2010-05	8.2	8.0	4.27	2.48	4.86	
		2010-09	8.2	7.7	0.85	2.51	3.60	H3	黄	2009-12	11.0	12.2	3.61	1.89	3.57
Q3	沁河	2009-12	10.0	9.3	1.76	1.92	5.06		河	2010-05	8.2	8.2	3.91	2.34	3.64
		2010-05	10.3	9.1	1.57	1.79	7.67	H4	2009-12	9.6	13.5	3.11	1.83	3.52	
		2010-09	8.3	5.0	1.40	2.40	4.80		2010-05	8.5	8.7	3.84	2.40	6.43	
Q4		2009-12	10.4	14.3	1.91	2.27	4.53	Y1	伊	2010-05	11.6	4.2	1.08	1.00	3.92
		2010-05	10.1	9.0	4.18	3.76	4.06		洛	2010-05	8.6	9.9	0.84	1.41	3.07
		2010-09	8.2	7.0	0.79	2.49	3.60		河	2010-05	11.0	5.4	0.99	1.41	4.04
Q5		2009-12	11.0	13.3	3.31	2.31	4.84								
		2010-05	12.8	10.1	15.85	2.95	6.62								
		2010-09	8.2	7.1	1.21	2.45	3.66								

注: /代表未测定。

沿黄河水流动方向上, 河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量波动不大, 枯水期河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量较平水期高(图 2(a)), 可能受枯水期河水流量小影响。

研究区沁河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量沿河水流动方向不同时期表现不同: ① 丰水期(9 月份)变化不大, 上游来水大,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量分布均匀(均值为 2.41 mmol/L); ② 平水期(12 月份)河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量呈现下降趋势; ③ 枯水期(5 月份), 沁河河水断流, Q2 点河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最高(图 2(b)), 下游  $\text{SO}_4^{2-}$  含量逐渐降低。枯水期(5 月份)沁河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高于其他水期, 可能与枯水期上游来水少, 人为排放污染物得不到有效稀释有关。平水期和丰水期沁河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量差别不大(图 2(b))。

沁河支流丹河(Q3)上游流经山西晋城, 穿越太行山脉, 进入沁河冲洪积平原。丰水期(9 月份)河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高于其他水期, 与同期沁河干流水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量接近(图 2(b)), 枯水期和平水期丹河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量接近, 与枯水期沁河上游未污染河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量接近。

与黄河和沁河相比, 伊洛河河水  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最低

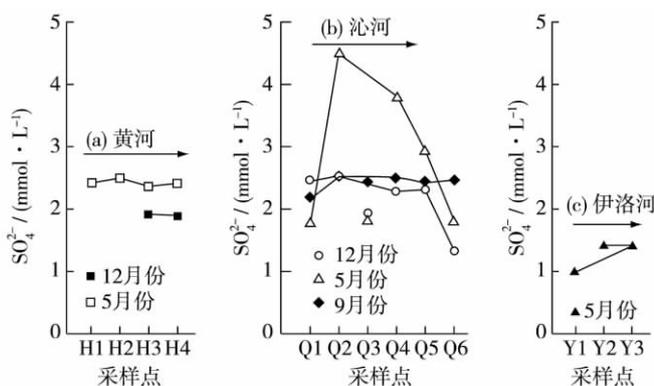


图 2 研究区不同河水硫酸盐浓度的时空分布特征

Fig. 2 Spatial and temporal distribution of sulfate concentration in different river water

(图2(c)),除受人为活动影响外,与伊洛河上游缺少大量蒸发盐岩地层有关。

### 3.2 河水硫酸盐硫同位素时空变化特征

据洪业汤等<sup>[22]</sup>研究,黄河干流河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 均值为+8.4‰,沿河水流动方向上 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值逐渐增大,三门峡段河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值最大(+11.1‰),转入平原地段后,河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值逐渐降低,但仍位于+10‰左右。

研究区黄河干流河水, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 均值为+8.9‰(表1),与洪业汤等<sup>[22]</sup>研究结果接近,说明黄河中游黄土硫酸盐溶解对研究区干流河水硫酸盐影响较大。黄河干流河水枯水期 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值低于平水期 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值(图3(a)),可能受上游小浪底水库周期性蓄水有关,需作进一步研究。

沿河水流动方向上,不同季节沁河河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化不同:①丰水期(9月份) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化不大,在+8.2‰左右波动(图3(b)),与 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量变化一致,上游来水贡献较大,显示雨水、土壤和石膏溶解共同影响;②平水期(12月份) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值逐渐变小,Q5点 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值升高,说明混入高 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值污染物(如造纸工业废水);③枯水期(5月份) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值逐渐变大,特别是Q5点, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值急剧升高(图3(b)),说明枯水期工业废水对河水影响较大。丰水期河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值低于其他水期,与降雨和土壤溶解带入低 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值硫酸盐有关。平水期和枯水期河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值表现不同,枯水期沁河河水断流,水体呈封闭状态,溶解氧含量(1.59 mg/L)极低,硫酸盐细菌还原作用可导致河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值升高。平水期沁河不断流,Q5点混入工业废水, $\text{SO}_4^{2-}$ 含量升高, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值也升高。到达Q6点, $\text{SO}_4^{2-}$ 含量下降, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值也下降,说明混入了低硫酸盐含量和低硫酸盐硫同位素值的水,由于缺乏Q6点河水硫酸盐氧同位素值支持,具体来源还需作进一步研究。

丹河(Q3)丰水期 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值与沁河基本一致(图3(b)),说明丰水期二者硫酸盐来源近似,同时受到雨水、土壤硫酸盐以及石膏溶解等的共同作用。枯水期和平水期 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值高于丰水期,雨水 $\text{SO}_4^{2-}$ 贡献减小,蒸发岩盐(石膏)溶解和生活污水产生的 $\text{SO}_4^{2-}$ 贡献增大。

伊洛河河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化较大(图3(c)),伊河(Y2) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值较低,洛河(Y1) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值较高,二者混合后, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值居中。洛河采样点(Y1)靠近洛阳市,大量生活和工业废水混入导致 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值升高。

### 3.3 河水硫酸盐氧同位素时空变化特征

据Li等<sup>[8]</sup>研究,长江支流嘉陵江雨季与旱季河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值范围为-2‰~+10‰,均值为+3.5‰( $n=48$ ),硫化物矿物氧化是河水硫酸盐重要来源。黄河干流及其支流河水硫酸盐氧同位素值鲜见报道。

研究区黄河干流河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 均值为+10.4‰,靠近大气降水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值(+12‰)和石膏中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值(>+15‰),结合河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值(均值为+8.9‰),黄土中溶解性硫酸盐(主要来源于蒸发岩盐)是黄河水中硫酸盐的重要来源。枯水期与平水期黄河河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值差异较大(图4(a)),与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值相似,可能受到小浪底水库周期性蓄水活动的影响,有待于进一步研究。

沁河河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 均值为+9.7‰,沿河水流动方向,不同季节沁河河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值变化不同:①丰水期河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值变化不大(图4(b)),均值为+7.6‰,显示丰水期雨水、土壤硫酸盐和石膏溶解共同作用;②平水期河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值较大(均值为+12.4‰),考虑到平水期河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值也较高,可能与平水期流经石膏岩层地下水补给河水有关;③枯水期河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 均值为+10.2‰,变化较大,受造纸工业废水影响的Q5点 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值略有升高,除工业废水含有较高 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值外,可能还与硫酸盐细菌还原有关。河水硫酸盐氧同位素受控因素较多,并且水中溶解性硫酸盐氧同位素与水中氧同位素平衡分馏机制尚未清楚,再加上枯水期沁河断流,河水状态转变为封闭状态,更增加了利用氧同位素示踪硫酸盐来源的难度。

丹河丰水期河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值低于同期沁河河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值(图4(b)),说明丹河河水中部分硫酸盐来源于硫化物氧化或具有低 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的生活污水混入,结合丹河丰水期河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值,可以判断来自硫化物氧化的硫酸盐贡献较大,这可能与丹河上游流经晋城含煤地区,煤矿废水混入有关。丹河平水期和枯水期河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值接近,与沁河河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值差别不大,河水硫酸盐来源与沁河近似,石膏溶解对河水硫酸盐贡献较大。

伊洛河河水  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值为  $+6.5\text{‰}$  (表 1), 其中洛河(Y1)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值较低(图 4(c)), 结合河水  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值, 同样说明生活污水对洛河影响较大。伊河(Y2)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值较高, 结合河水  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值, 说明化学肥料溶解是导致河水  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值升高的重要原因。

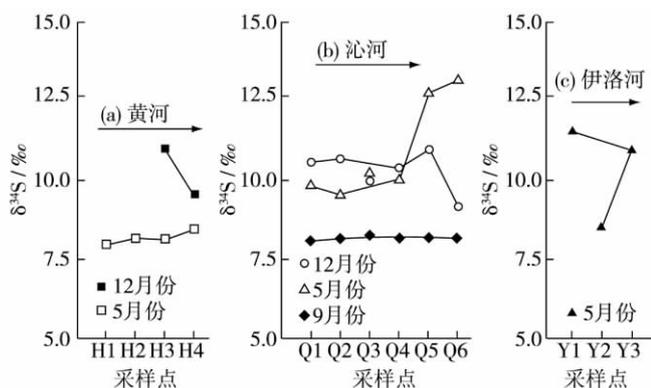


图 3 研究区不同水体硫酸盐硫同位素时空变化特征

Fig 3 Spatial and temporal distribution of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  in different river water

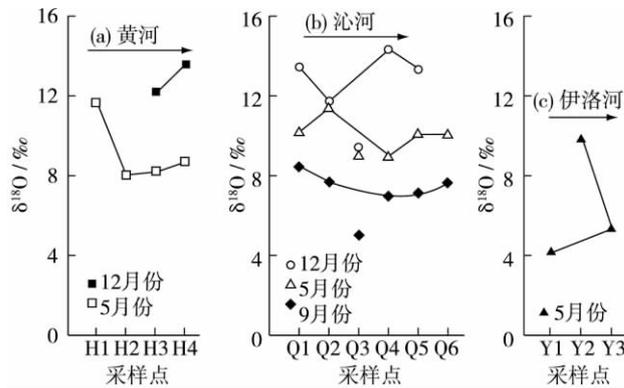


图 4 研究区不同水体硫酸盐氧同位素时空变化特征

Fig. 4 Spatial and temporal distribution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  in different river water

## 4 讨 论

### 4.1 河水硫酸盐潜在来源

研究区河水硫酸盐潜在来源包括大气降水、硫化物矿物氧化、石膏溶解、土壤硫酸盐溶解以及生活污水等, 不同潜在来源硫酸盐含量及硫和氧同位素组成情况如表 2 所示。

表 2 潜在来源硫酸盐含量及硫和氧同位素组成  
Table 2 Sulfate contents and sulfur and oxygen isotopic compositions of local potential sources

类型	$\text{SO}_4^{2-} /$ ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} /$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} /$ ‰	备注
大气降水	0.21	6.2	8.4	
生活污水	$1.82 \pm 1.00$	$11.0 \pm 1.4$	$5.4 \pm 2.0$	
土壤	/	$4.7 \pm 2.6$	$6.7 \pm 5.5$	
化学肥料	/	$10.5 \pm 9.2$	$12.4 \pm 2.3$	文献[26]
农药	/	$5.4 \pm 6.5$	$-0.7 \pm 2.1$	
石膏	/	$+15 \sim +25$	$+15 \sim +20$	文献[23-24]
硫化物	/	$< +8$	$< +5$	文献[8]

大气降水硫酸盐含量及硫酸盐硫和氧同位素值为研究区 2010 年 7~9 月 11 次大气降水数据的雨量加权均值。硫酸盐含量与 Li 等<sup>[8]</sup> 研究四川盆地旱季降雨硫酸盐含量相当, 硫酸盐硫同位素值与洪业汤等<sup>[25]</sup> 研究结果一致, 显示研究区燃煤排放  $\text{SO}_2$  是控制降雨硫酸盐的主要因素。

生活污水硫酸盐含量及硫和氧同位素值为焦作城区生活污水和沁阳市生活污水数据的算术均值( $n = 7$ ), 生活污水硫酸盐硫同位素值与氧同位素值与 Li 等<sup>[8]</sup> 和 Vitória 等<sup>[26]</sup> 研究结果一致。土壤和农药等硫酸盐硫和氧同位素值为焦作地区采集样品实测数据的

算术均值, 化学肥料硫酸盐硫同位素值为实测数据的算术均值, 氧同位素引自文献 [26]。

### 4.2 河水硫酸盐来源控制因素

由图 5 可以看出, 研究区河水硫酸盐主要受大气降水、生活污水、化学肥料、土壤以及石膏等影响。① 平水期黄河河水硫酸盐硫和氧同位素组成更接近蒸发盐(石膏)组成, 考虑到硫酸盐细菌还原过程在黄河河水环境中发生概率极小, 平水期黄河河水硫酸盐受石膏溶解影响较大(图 5(b)); 枯水期黄河河水硫酸盐硫和氧同位素组成更接近土壤硫酸盐, 可能受土壤硫酸盐溶解影响较大。但小浪底水库周期性蓄水过程是否影响到河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成, 还需进一步研究; ② 丰水期沁河河水硫酸盐同位素组成更靠近土壤硫酸盐和雨水同位素组成, 受其影响较大(图 5 和图 6)。平水期和枯水期沁河河水硫酸盐同位素组成更接近于石膏同位素组成, 受其影响较大(图 5 和图 6); ③ 洛河河水(Y1) 硫酸盐同位素组成位于生活污水硫

酸盐同位素组成范围内, 说明洛河河水受生活污水影响较大(图 5 和图 6), 伊河( Y2) 河水硫酸盐同位素组成位于化学肥料和土壤硫酸盐同位素之间, 说明二者对其均有影响。

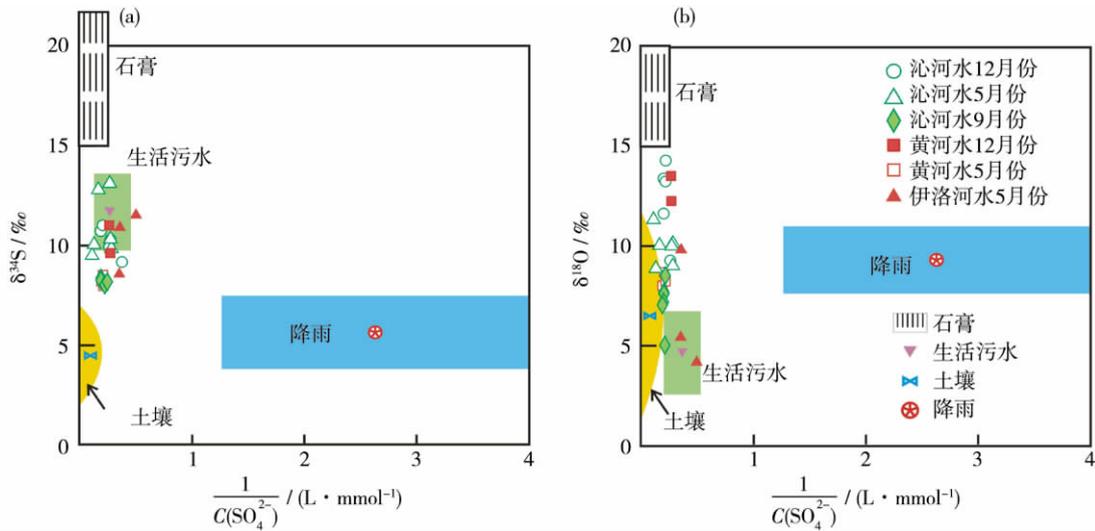


图 5 不同水体硫酸盐硫和氧同位素与硫酸盐含量关系

Fig. 5 Variations of sulfate concentration and sulfur and oxygen isotopic composition

#### 4.3 沁河流域不同硫酸盐来源混入比例计算

选择河水硫酸盐硫同位素值计算不同硫源混入比例, 公式如下:

$$\delta^{34}S = \delta^{34}S_R a + \delta^{34}S_{soil} b + \delta^{34}S_G (1 - a - b) \quad (1)$$

式中  $a$  为雨水混入比例, %;  $b$  为土壤硫酸盐混入比例, %; 下标 R 为雨水; 下标 soil 为土壤硫酸盐; 下标 G 为石膏。

研究区沁河河水硫酸盐主要来源于雨水、土壤硫酸盐和石膏, 生活污水对其影响不大, 雨水硫酸盐硫同位素均值为 +6.2‰, 土壤硫酸盐硫同位素均值为 +4.7‰, 石膏硫酸盐硫同位素均值为 +25‰。

据胡彩虹等<sup>[27]</sup>研究, 沁河径流量 1972 年后逐渐减少, 1972—2000 年平均径流量为 4.84 亿 m<sup>3</sup>, 年均降雨量为 578.5 mm。除气候变化因素外, 河川径流量减少还与人类修建水库引水灌溉以及作为工业用水有关<sup>[28]</sup>。

据温小国<sup>[29]</sup>研究, 沁河丰水期径流量占全年河水径流量的 70% 左右, 流域降水 80% 集中在 6~9 月份, 流域蒸发系数取 0.85。沁河 Q5 点距离小董水文站较近, 选择 Q5 点作为沁河流域的控制点, 其中丰水期沁河河水硫酸盐浓度为 235 mg/L, 平水期为 222 mg/L。经计算, 沁河河水硫酸盐丰水期输出量为 8.0 × 10<sup>10</sup> g, 平水期输出量为 3.2 × 10<sup>10</sup> g, 年输出量为 11.2 × 10<sup>10</sup> g。研究区雨季雨水硫酸盐浓度雨量加权均值为 20 mg/L, 其他季节均值为 53 mg/L, 考虑 15% 的雨水补给到河水, 雨水硫酸盐年输入量为 3.1 × 10<sup>10</sup> g, 其中雨季雨水输入量为 1.9 × 10<sup>10</sup> g, 旱季雨水输入量为 1.2 × 10<sup>10</sup> g。

据式 (1) 计算, 丰水期雨水混入比例为 24%, 土壤硫酸盐混入比例为 61%, 石膏混入比例为 15%。平水期雨水混入比例为 39%, 土壤硫酸盐混入比例为 36%, 石膏溶解比例为 25%。该研究结果表明, 沁

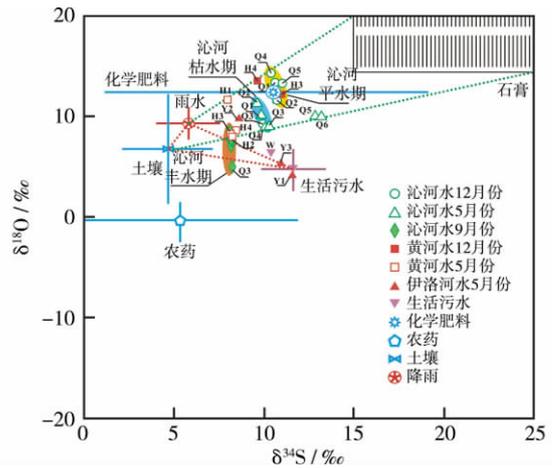


图 6 不同水体硫酸盐硫和氧同位素关系

Fig. 6 Variations of sulfur and oxygen isotopes in different river waters

河流域雨季雨水携带大量土壤硫酸盐进入沁河,平水期流经石膏岩层地下水补给河水。Li 等<sup>[8]</sup>研究嘉陵江河水硫酸盐来源时发现,嘉陵江河水硫酸盐输出量为  $220 \times 10^{10} \text{ g}$ ,其中旱季雨水硫酸盐输入比例为 35%,雨季输入比例为 27%。该研究结果与其结论基本一致,雨季虽然降雨增加,但其带给河水硫酸盐的比例不如旱季。

由于缺乏有效的大气降雨数据以及河川径流数据,伊洛河河水和黄河河水硫酸盐来源混入比例不再计算,将在下一步研究工作补充。

## 5 结 论

(1) 黄河小浪底水库下游干流及支流河水溶解性硫酸盐含量普遍高于南方主要河流,与研究区气候干燥,降雨量少,蒸发量大,蒸发盐岩溶解有关。

(2) 黄河干流以及沁河河水硫酸盐少受人类活动影响,主要来源于大气降水、土壤硫酸盐溶解以及石膏溶解等,三者丰水期沁河河水硫酸盐来源中的比例分别为 24%、61% 和 15%,平水期的混入比例分别为 39%、36% 和 25%。

(3) 生活污水对洛河河水硫酸盐影响较大,与河水流经洛阳市有关,伊河河水受土壤硫酸盐和化学肥料溶解的影响较大。

不同时期黄河干流河水硫酸盐硫和氧同位素的差别,是否受到小浪底水库周期性蓄水的影响,还需要作进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 刘丛强,汪福顺,王雨春,等. 河流筑坝拦截的水环境效应: 来自地球化学的视角[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(4): 384-396. (LIU Congqiang, WANG Fushun, WANG Yuchun, et al. Responses of aquatic environment to river damming—from the geochemical view [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2009, 18(4): 384-396. (in Chinese))
- [2] STÖGBAUER A, STRAUSS H, ARNDT J, et al. Rivers of North-Rhine Westphalia revisited: Tracing changes in river chemistry [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23: 3290-3304.
- [3] 夏星辉,吴琼,牟新利. 全球气候变化对地表水环境质量影响研究进展[J]. 水科学进展, 2012, 23(1): 124-133. (XIA Xinghui, WU Qiong, MOU Xinli. Advances in impacts of climate change on surface water quality [J]. Advances in Water Science, 2012, 23(1): 124-133. (in Chinese))
- [4] HOSONO T, NAKANO T, IGETA A, et al. Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: Use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis [J]. Science of the Total Environment, 2007, 384: 342-354.
- [5] OTERO N, CANALS À, SOLER A. Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: A case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain) [J]. Aquatic Geochemistry, 2007, 13: 109-126.
- [6] OTERO N, SOLER A, CANALS À. Controls of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain) [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23: 1166-1185.
- [7] ROCK L, MAYER B. Identifying the influence of geology, land use, and anthropogenic activities on riverine sulfate on a watershed scale by combining hydrometric, chemical and isotopic approaches [J]. Chemical Geology, 2009, 262: 121-130.
- [8] LI X D, LIU C Q, LIU X L, et al. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 42: 370-380.
- [9] XU Z, SHI C, TANG Y, et al. Chemical and strontium isotopic compositions of the Hanjiang Basin Rivers in China: Anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. Aquatic Geochemistry, 2011, 17: 243-264.
- [10] LI S L, CALMELS D, HAN G, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Examples from Southwest China [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 270: 189-199.
- [11] LI S L, LIU C Q, PATRA S, et al. Using a dual isotopic approach to trace sources and mixing of sulphate in Changjiang Estuary, China [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: 210-213.

- [12] SHIN W J, RYU J S, PARK Y, et al. Chemical weathering and associated CO<sub>2</sub> consumption in six major river basins, South Korea [J]. *Geomorphology*, 2011, 129: 334-341.
- [13] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [J]. *地球化学* 2008 37(4): 404-414. (LIU Congqiang, JIANG Yingkui, TAO Faxiang, et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China [J]. *Geochimica*, 2008 37(4): 404-414. (in Chinese))
- [14] MAYER B, SHANLEY J B, BAILEY S W, et al. Identifying sources of stream water sulfate after a summer drought in the Sleepers River watershed (Vermont, USA) using hydrological, chemical, and isotopic techniques [J]. *Applied Geochemistry*, 2010 25(5): 747-754.
- [15] YANG Y C, SHEN Z L, WEND G, et al. Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4^{2-}$  in groundwater from the Ordos cretaceous groundwater basin and geological implications [J]. *Acta Geologica Sinica: English Edition* 2010 84(2): 432-440.
- [16] TUTTLE M L W, BREIT G N, COZZARELLI I M. Processes affecting  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA [J]. *Chemical Geology*, 2010 265(3/4): 455-467.
- [17] 李干蓉, 刘丛强, 陈椽, 等. 丰水期乌江上游干流水库-河流体系硫同位素组成 [J]. *长江流域资源与环境*, 2009 18(4): 350-355. (LI Ganrong, LIU Congqiang, CHEN Chuan, et al. Sulfur isotope composition of river channel and reservoir water in upper reaches of Wujiang River in high flow season [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009 18(4): 350-355. (in Chinese))
- [18] 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: 1924-1936.
- [19] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学 [J]. *地学前缘*, 2006 13(1): 58-73. (CHEN Jingsheng, WANG Feiyue, HE Dawei. *Geochemistry of water quality of the Yellow River basin* [J]. *Earth Science Frontiers*, 2006 13(1): 58-73. (in Chinese))
- [20] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水水质地球化学 [J]. *地学前缘*, 2006 13(1): 74-85. (CHEN Jingsheng, WANG Feiyue, XIA Xinghui. *Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin* [J]. *Earth Science Frontiers*, 2006 13(1): 74-85. (in Chinese))
- [21] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究 [J]. *水科学进展*, 2007 18(4): 558-565. (JIANG Yingkui, LIU Congqiang, TAO Faxiang. Sulfur isotope composition characters of Wujiang river water in Guizhou province [J]. *Advances in Water Science*, 2007 18(4): 558-565. (in Chinese))
- [22] 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. (HONG Yetang, GU Ailiang, WANG Hongwei, et al. Sulfur isotopic composition on Yellow River water and uplift of the Qinghai-Xizang Plateau [J]. *Quaternary Sciences*, 1995 20(1): 360-366. (in Chinese))
- [23] 马致远, 范基姣. 陕西渭北东部岩溶地下水中硫酸盐的形成 [J]. *煤田地质与勘探* 2005 3(3): 45-48. (MA Zhiyuan, FAN Jijiao. Sulphate forming from groundwater in eastern Weibei karst area, Shaanxi Province [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005 3(3): 45-48. (in Chinese))
- [24] 顾慰祖, 林曾平, 费光灿, 等. 环境同位素硫在大同南寒武-奥陶系地下水资源研究中的应用 [J]. *水科学进展* 2000 11(1): 14-20. (GU Weizhu, LIN Zengping, FEI Guangcan, et al. The use of environmental sulfur isotopes in the study of the Cambrian-Ordovician aquifer system in the South of Datong [J]. *Advances in Water Science*, 2000 11(1): 14-20. (in Chinese))
- [25] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠焯, 等. 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 Yetang, ZHANG Hongbin, ZHU Yongxuan, et al. Characters of sulfur isotopic composition of precipitation in China [J]. *Advance in Natural Science*, 1994 4(6): 741-745. (in Chinese))
- [26] VITÓRIA L, OTERO N, SOLER A, et al. Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and S) [J]. *Environment Science & Technology*, 2004 38: 3254-3262.
- [27] 胡彩虹, 王纪军, 王灏, 等. 沁河流域实测径流对环境变化的定量响应分析 [J]. *气候变化研究进展*, 2012 8(3): 213-219. (HU Caihong, WANG Jijun, WANG Hao, et al. Quantitative response of observed runoff in the Qinhe River Watershed to environmental change [J]. *Progressus Inquisitiones De Mutatione Climatis*, 2012 8(3): 213-219. (in Chinese))
- [28] 许炯心. 人类活动对黄河河川径流的影响 [J]. *水科学进展*, 2007 18(5): 648-655. (XU Jiongxin. Impact of human activities on the stream flow of Yellow River [J]. *Advances in Water Science*, 2007 18(5): 648-655. (in Chinese))

- [29] 温小国. 沁河水利辑要[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2001: 203. ( WEN Xiaoguo. Hydrological abstract of Qin River [M]. Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press 2001: 203. ( in Chinese) )

## Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes\*

ZHANG Dong<sup>1,2</sup>, HUANG Xingyu<sup>1</sup>, LI Chengjie<sup>1</sup>

( 1. School of Environment and Resource, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

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

**Abstract:** Determining the cycle of riverine sulfate, affected by natural weathering and anthropogenic activities, is necessary for surface water management. Mainstream and tributaries of Yellow River from Xiaolangdi Reservoir, including Qinhe River and Yiluo River, were selected. River water samples were collected during different seasons, and dual isotopes of dissolved sulfate were measured, together with hydrochemical compositions of surface water and isotopic compositions of potential sources. Based on these, sources of dissolved sulfate in Yellow River and its tributaries with the mixing ratios of different sources in Qinhe River could be identified. The results indicate that: ① dissolved sulfate in Yellow River mainly derived from Quaternary loess, and the mean sulfate content was 2.23 mmol/L, with the mean  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values of +8.9‰ and +10.4‰, respectively; ② during flood season, 24% of dissolved sulfate in Qinhe River derived from rain water, 61 percent of dissolved sulfate derived from soil, and 15 percent of dissolved sulfate derived from gypsum dissolution. During temperate season, the mixing ratios of rain water, soil and gypsum were 39%, 36% and 25%, respectively. The mean sulfate concentration was 2.44 mmol/L, and mean  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values were +9.8‰ and +9.7‰, respectively; and, ③ dissolved sulfate in Luohe River more derived from sewage water and that in Yihe River was mainly controlled by soil and fertilizer. The mean sulfate concentration in Yiluo River was 1.27 mmol/L, and mean  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values were +10.4‰ and +6.5‰, respectively. Dissolved sulfate in local river water was mainly controlled by natural weathering processes, such as dissolution of evaporites minerals and soil sulfate. At the same time, it should not be ignored that anthropogenic activities had altered the hydrochemical composition of the water Yiluo River, which should be paid more attention by local surface water managers.

**Key words:** geochemistry; sulfur isotope; oxygen isotope; sulfate; Yellow River; Qinhe River; Yiluo River

\* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China ( No. 41103053; No. 41130536 ).