

文章编号: 1009-6094(2019)05-1784-09

黄山北部太平湖流域硫酸盐来源及其环境意义*

江用彬^{1,2}, 黄学文¹, 汪晓云¹, 黄燕军¹,
周志喜¹, 董俐香¹, 张海英¹,
季宏兵³, 李维⁴, 缪鹏⁴

(1 安徽工业大学环境科学与工程系 安徽马鞍山 243002;

2 生物膜法水质净化及利用技术教育部
工程研究中心 安徽马鞍山 243002;

3 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 550002;

4 黄山风景区管理委员会 安徽黄山 242700)

摘要: 选取黄山北部太平湖流域径流水体为研究对象, 分析了其水化学和硫酸盐硫同位素组成, 探讨了河水中硫酸盐的主要来源、贡献, 揭示人类活动对流域水环境及化学风化过程影响。结果表明, 流域水体为 Ca-Na-HCO₃ 类型水, SO₄²⁻ 浓度为 63~74 μmol/L, δ³⁴S 为 +1.59‰~+12.77‰。丰水期 SO₄²⁻ 浓度相对高, δ³⁴S 较低, 枯水期相反, 表明温湿季节硫化物氧化和生物成因硫影响显著。地表径流水体 δ³⁴S 均值大于 +7.2‰, 大气输入贡献大。丰、枯水期大气降水对水源区河水硫酸盐贡献分别约为 75%、86%, 土壤源贡献为 25%、14%。中下游水体 δ³⁴S 高于水源区, 其丰、枯水期硫酸盐分别约有 29%、51% 来源于大气降水, 31%、14% 来源于生活污水, 40%、35% 来源于土壤, 生活污水贡献不可忽视。碳酸介导的风化是流域主要化学风化过程, 硫酸也有参与, 但影响较小。

关键词: 环境科学技术基础学科; 黄山; 花岗岩; 硫酸盐; δ³⁴S; 化学风化

中图分类号: X142 文献标识码: A

DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2019.05.041

0 引言

硫循环过程对环境有着重要影响^[1-5]。地表径流中硫酸盐常见来源有大气沉降、含硫矿物氧化、蒸发盐岩溶解及人为排放等^[1,6-8]。不同来源硫的同位素组成不同, 通过其可以有效地追溯水体中硫的来源^[2,4-6,8-12]。2000年, Karim等^[1]较早地运用硫同位素等手段精确地辨识了印度河流域水体硫酸盐的来

源。硫同位素技术不仅能溯源, 也可以揭示硫在碳循环中的转化过程^[12-17]。岩石矿物风化在全球碳循环和气候变化中起着重要作用^[7,18], 碳酸是岩石矿物风化的主要酸性介质^[11]。但工业革命以来随硫酸等酸性介质地介入, 改变了传统的化学风化和碳循环模式^[13,19]。2008年, 刘丛强等^[13]率先运用硫同位素等技术揭示硫酸对喀斯特流域侵蚀和对碳循环有着重要影响。国内关于非碳酸介质对硅酸盐岩流域的影响报道较少。

黄山北部太平湖流域是以花岗岩为主的典型硅酸盐岩流域, 山地土壤以酸壤为主, 地势陡峭, 水土流失易发, 生态地质环境脆弱^[20]。研究表明, 岩石风化和大气输入为流域植被矿质养分主要来源^[21-22]。近年来, 该地区酸雨频发, 硫酸为主要致酸因子^[23]。黄山花岗岩及周边围岩中黄铁矿^[24-25]氧化也是硫酸形成的潜在途径。硫酸中氢质子会加速流域内岩石风化, 促进矿质养分流失^[19]。黄山既为世界地质公园, 也是安徽和浙江的重要饮用水源地。因此, 了解硫来源与转化过程对景区内植被, 如黄山名松的矿质养分及水质环境保护尤为重要。本文通过元素和同位素地球化学手段, 追溯黄山景区流域溶解性硫酸盐来源和形成过程, 分析人类污染排放对径流硫酸盐浓度及硫酸对流域化学风化过程影响, 以期揭示人类活动对黄山景区水质和矿质养分循环影响, 这将对景区生态环境保护具有重要意义。此外, 国内外对硫酸介入硅酸盐岩化学风化及其碳循环的机理还未完全清晰^[26-29], 本文也可为解译硫酸介入以花岗岩为主的硅酸盐岩化学风化过程补充数据。

1 研究区概况

黄山北部太平湖流域源于黄山风景区, 延伸至太平湖, 地处北纬 30°30′—30°32′、东经 117°50′—118°21′。研究区属于中亚热带湿润性季风气候, 按流域多年降水量划分, 枯水期为 10—次年 3 月, 丰水期为 4—9 月, 年平均降水量分别为 446 mm 和 1 197 mm^[21]。流域主要河流有舒溪河(SX)、穰溪河(RX)、婆溪河(PX)和麻川河(MC), 均汇入太平湖(TPH)。流域位于华南板块与扬子板块结合带的北侧, 系中生代岩浆侵入形成。景区内主要由斑状花岗岩和花岗闪长岩构成, 具有典型硅酸盐岩地质背景和生态环境特征, 景区外围围岩地带主要为页岩、砂岩等沉积岩。研究区处在自然保护区内, 无大规模人类生产活动。

* 收稿日期: 2018-09-19

作者简介: 江用彬, 副教授, 从事生物地球化学研究,
yongbin_jiang@163.com。

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1608085MD82); 国家自然科学基金项目(41203055)

2 样品收集与分析

选取冬季(2014-01)与夏季(2014-07)作为枯水期和丰水期的代表时间,分别对黄山北部太平湖流域的4条河流麻川河、婆溪河、穰溪河、舒溪河、太平湖(4条河流汇入点),以及浅层地下水和深层地下水研究。采样点见图1,共计40个采样点,其中麻川河有地表水采样点7个(M1~M7)和浅层地下水2个(MSG1、MSG2),婆溪河有地表水采样点9个(P1~P9)和深层地下水1个(PDG)穰溪河有地表水采样点11个(R1~R11)和浅层地下水1个(RSG)舒溪河有地表水采样点(S1~S3)和浅层地下水1个(SSG),太平湖有3个地表水采样点(TPH1~TPH3),雨水采样点两个,分别在黄山北门和西门。浅层地下水为山顶土壤渗透水,以作为硫的土壤端元。深层地下水仅采集到一处,为松谷庵锡泉水(PDG)。其中,P7、P8、R7、R8、R9为直接源于景区主峰的水样(源头水)。P1、P2为黄山区污水处理厂排水口下方2个样品点,用以判断人类排放污染对水体的影响。丰水期采集地表水样品33个、地下水样品5个及5个雨水样品,枯水期采集地表水样品33个、地下水样品5个及6个雨水样品。

现场测定水温(t)、电导(EC)、pH值,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,部分滤样采用ICS-90离子色谱仪测定阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^-)浓度(美国戴安公司),另一部分滤样酸化至 $\text{pH} < 2$ 采用ICS-2100离子色谱仪测定阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)浓度(美国戴安公司),测试精度小于 $\pm 5\%$ 。检测方法采用国家环境保护总局发布的环境保护行业标准《水质无机阴离子测定离子色谱法》和《水质可溶性阳离子的测定离子色谱法》。参照文献[30]制备 SO_2 ,产生的 SO_2 纯化后在中国科学院地球化学研究所MAT252稳定同位素气体质谱仪(美国菲尼根公司)上测定硫同位素组成,其结果用相对于国际标准CDT值的千分差 δ 表示。

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{CDT}}) / R_{\text{CDT}}] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

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

3 结果与讨论

3.1 流域水化学特征

由表1可见,丰、枯水期流域径流水体的pH值均在中性左右,电导率季节性差异不大(ANOVA p

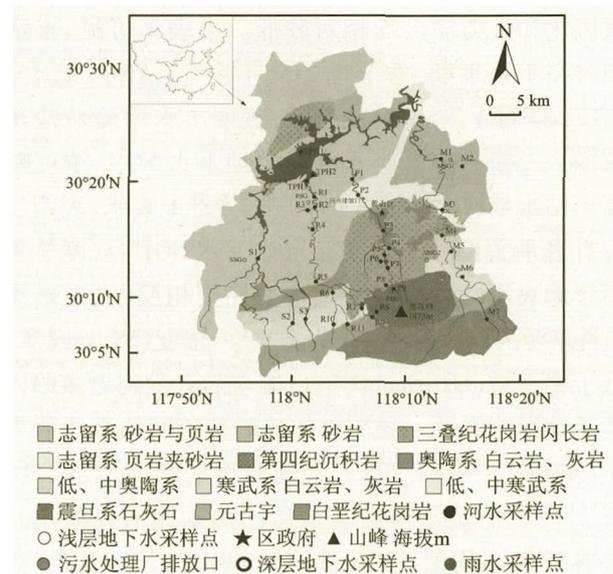


图1 黄山北部太平湖流域地质和采样点分布图

Fig.1 Sketch map showing the lithology, sampling locations in Northern Mount Huangshan-Taipinghu Watershed (NMHTW)

$= 0.32$, $n = 66$) 主要阳离子为 Ca^{2+} 和 Na^+ ,占阳离子总数的77.5%;主要阴离子为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 次之,分别占阴离子总数的61.7%和16.4%。总阴阳离子当量浓度($\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$, $\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}$)电价平衡差NICB($\text{NICB} = 100 \times (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+$)约为-0.04。溶解性固体总量(TDS)为13.2~165.3 mg/L,枯水期均值(55.8 mg/L)低于丰水期(80.0 mg/L)(ANOVA $p < 0.05$, $n = 66$),年均值低于黄河^[31]、长江^[32]及St. Lawrence^[18]等世界大河流域,表现出硅酸盐岩流域低化学风化特征。浅层地下水TDS枯水期(42.5 mg/L)略高于丰水期(31.6 mg/L),pH值与地表水接近,电导率和TDS低于地表水(表1)。深层地下水pH值、电导率及TDS和地表水相近,但后者均显著高于浅层地下水。上述3种水样均为Ca-Na-HCO₃类型水,表现出硅酸盐岩和微量碳酸盐岩共同溶解的水化学特征^[13]。 Cl^- 和 NO_3^- 这2种元素常用来指示人类生活污水排放污染^[33]。两期水样中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度均小于P1、P2,表明整个流域并未受人类生活污水排放的显著影响。

3.2 硫酸盐浓度及其硫同位素组成时空特征

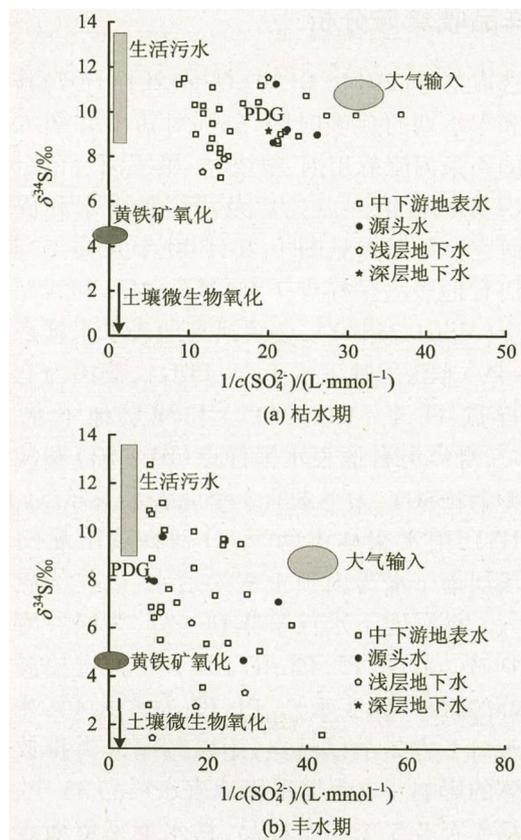
流域径流水体的 SO_4^{2-} 浓度为63~74 $\mu\text{mol/L}$,远低于黄河(949 $\mu\text{mol/L}$)^[31]、长江(210 $\mu\text{mol/L}$)^[32]及乌江(450 $\mu\text{mol/L}$)^[8],也低于同为森林保护区的荔波

碳酸盐岩小流域(115 $\mu\text{mol/L}$)^[15],表明硅酸盐岩流域风化和人类输入均相对较低。由表1可见,丰水期略高于枯水期,季节性差异不明显(ANOVA $p = 0.12$ $n = 66$),考虑雨量影响,表明丰水期硫酸盐来源输入总量较高。丰水期浅层地下水 SO_4^{2-} 浓度略高于枯水期,年均均为68 $\mu\text{mol/L}$,接近地表水,表明二者有继承关系。丰水期深层地下水 SO_4^{2-} 浓度显著高于地表水、浅层地下水,枯水期则相反,表现出季节性来源的输入控制。源头水 SO_4^{2-} 浓度(58 $\mu\text{mol/L}$)低于中下游(69 $\mu\text{mol/L}$),可能与后者受到更多的人类活动影响有关。径流水体硫酸盐硫同位素比值为 $+1.59\text{‰} \sim +12.77\text{‰}$,呈现典型的多端元混合特征^[2, 8, 13]。径流水体硫酸盐硫同位素比值要高于一些典型大河均值,如 St. Lawrence ($+4.7\text{‰}$)^[18]、长江($+2.3\text{‰}$),与黄河($+8.4\text{‰}$)相近^[31-32],反映其受到重硫同位素来源控制。丰水期 $\delta^{34}\text{S}$ 均值为 $+7.57\text{‰}$ 枯水期为 $+9.51\text{‰}$,季节性变化明显(ANOVA $p < 0.01$ $n = 66$)。浅层地下水 $\delta^{34}\text{S}$ 尤其是丰水期低于地表水,表明丰水期土壤中硫化物、生物成因的硫影响大^[2]。深层地下水 $\delta^{34}\text{S}$ 枯丰水期值均较高,表明其季节性差异不大,全年为同一来源控制。枯水期稍高于丰水期,存在着一定分异,表明有低 $\delta^{34}\text{S}$ 端元如生物成因硫的影响。

3.3 径流水体硫酸盐主要来源

黄山北部太平湖流域处在保护区,无大规模工业生产活动,未见有蒸发盐岩出露(图1),二者对水体硫酸盐的贡献忽略不计。前期研究表明,降水对研究区水化学组成有着重要影响^[21]。大气环流^[23]及微量元素^[39]证据表明,黄山景区大气中硫受到周边经济带及北方燃煤排放影响。燃煤排放的硫同位素组成取决于煤的硫同位素组成。黄山景区近邻南昌电厂燃煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $+13.4\text{‰}$ ^[9],与西安^[34]雨水 $\delta^{34}\text{S}$ 均值($+13.41\text{‰}$)相似,北方煤硫同位素比值较南方高^[10]。周边经济带大气环境硫同位素组成更多受南方煤燃烧排放影响,如南京大气气溶胶(丰水期 $+3.9\text{‰}$ 枯水期 $+5.7\text{‰}$)^[35]、浙江雨水(丰水期 $+4.92\text{‰}$ 枯水期 $+6.54\text{‰}$)^[36]。流域内地表径流水体 $\delta^{34}\text{S}$ 均值均在 $+7.2\text{‰}$ 以上(表1),大部分处在南北方大气降水硫同位素组成之间(图2),表明大气降水对研究区地表径流硫酸盐硫同位素组成影响较大,这与前期研究相互印证^[23, 39]。

人类生活污水也是重硫同位素组成端元^[19],本



生活污水端元引自张东^[2]和Li^[5]等;大气输入端元取自南昌^[9]、西安^[34]、南京^[35]和浙江^[36]均值;黄铁矿氧化引自杜玉雕^[37]和李斌^[38]等
图2 河水中 SO_4^{2-} 浓度倒数与 $\delta^{34}\text{S}$ 散点图

Fig. 2 Variation of $\delta^{34}\text{S}$ values with the reciprocal of SO_4^{2-} concentration in NMHTW

文未收集到代表性生活污水样品,其端元值参考前人研究的人类生活污水 $\delta^{34}\text{S}$ ($+8.6\text{‰} \sim +13.4\text{‰}$)^[2, 5],平均值约为 $+11.0\text{‰}$ 。流域源头即黄山景区内无人居住,中下游有散居村镇(图1),存在一定的人类生活污水的排放。由图2可知,径流水体 $\delta^{34}\text{S}$ 枯、丰水期有分异,但均接近生活污水端元值,表明污水排放对景区流域水质存在一定影响。比较同季节的源头和中下游径流水体硫同位素组成,前者低于后者,可能与中下游居住人口较多有关,河水受到更多人类排放影响,生活污水富集 ^{34}S ,其排放将增大河流中硫同位素比值^[39]。由于相对封闭性,人类活动对地下水硫同位素组成影响较小。

流域径流水体的硫同位素组成枯水期内变化较小,主要集中在 $+8\text{‰} \sim +10\text{‰}$ (表1),处在南北方大气降水、生活污水端元硫同位素组成之间。丰水

表 1 黄山北部太平湖流域丰、枯水期主要阴阳离子浓度及硫酸盐硫同位素比值
Table 1 Major anion and cation content and $\delta^{34}\text{S}$ in NMHTW in wet and dry seasons

$\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

水体	季节	$t/^\circ\text{C}$	pH	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	TDS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca^{2+}	K^+	Na^+
源头水	丰水期	26	7.6	111.4	25	85.8 ± 37.3	30.5 ± 7.3	240.1 ± 165.7
	枯水期	8.3	7.3	104.3	24	88.7 ± 36.3	22.3 ± 6.2	56.2 ± 27.2
中下游	丰水期	25.2	7.2	64.4	64.2	209.8 ± 117.4	41.6 ± 10.5	239.8 ± 100.3
	枯水期	7.2	7.2	56.7	90	193.6 ± 107.9	35.6 ± 18.2	114.0 ± 63.1
浅层地下水	丰水期	28.3	7.3	40.0	31.6	73.3 ± 10.9	30.6 ± 4.7	298 ± 123.1
	枯水期	7.2	6.7	35.0	42.5	84.6 ± 13.5	33 ± 16.4	43.7 ± 33.8
深层地下水	丰水期	27.6	7.2	70.0	60	176	43.1	32.5
	枯水期	27.7	6.6	60.0	70	127.9	38.8	182
黄河 ^[31]						1 293	393	2 161
长江 ^[32]						911		
St. Lawrence ^[18]						773	33.2	442
雨水 ^[22]					34.6			

水体	季节	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
源头水	丰水期	21.2 ± 6.8	41.2 ± 37.1	94.5 ± 41.1	72.1 ± 36.3	120.0 ± 126.7	$+7.2 \pm 1.9$
	枯水期	23.8 ± 8.5	28.4 ± 15.8	101.0 ± 66.4	44.6 ± 4.6	58.0 ± 31.3	$+9.2 \pm 1.2$
中下游	丰水期	76.0 ± 23.7	48.8 ± 37.2	74.2 ± 111.9	72.1 ± 32.9	813.4 ± 442.1	$+7.6 \pm 2.7$
	枯水期	73.2 ± 8.5	57.5 ± 35.5	113.8 ± 62.3	65.4 ± 21.4	458.9 ± 308.6	$+9.6 \pm 1.1$
浅层地下水	丰水期	61.8 ± 47	23.2 ± 8.8	71.9 ± 24.6	74.6 ± 38.2	187.5 ± 87.5	$+3.8 \pm 2.4$
	枯水期	60.2 ± 36.5	39.8 ± 24.5	114.8 ± 14.2	67.2 ± 17.4	100 ± 50	$+9.4 \pm 2.1$
深层地下水	丰水期	6.5	9.9	23.9	121.5	950	+8.0
	枯水期	27.5	6.4	24.2	20.7	625	+9.2
黄河 ^[31]		991	1 833		949	3 337	+8.4
长江 ^[32]		378	408		210	2 274	+2.3
St. Lawrence ^[18]		246	569	10.7	252	1 156	+4.7
雨水 ^[22]				43.7	36.5		

注: 雨水样品数据见周志喜^[22]

期内 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $+1.59\text{‰} \sim +12.77\text{‰}$, 总体偏轻, 变化较大, 反映了温湿季节硫源空间上的多样性。黄山花岗岩及其周边围岩均含有副矿物黄铁矿^[24], 其硫同位素组成未见有报道。不过周边同期花岗岩内黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 在 $+3.8\text{‰}$ 左右^[37], 同期沉积/变质岩中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 约为 $+4.9\text{‰}$ ^[38], 均可引用为研究区地表黄铁矿端元。相较枯水期, 丰水期流域径流水体硫同位素组成更接近黄铁矿端元(图 2)。黄铁矿在微生物参与下, 生成 Fe^{3+} 从而促进整个反应过程生成硫酸^[40]。高温湿润季节土壤湿润、空气含氧量和温

度较高, 将促进黄山花岗岩及周边围岩相对较低 $\delta^{34}\text{S}$ 黄铁矿^[37-38] 氧化进而导致丰水期水体富含 ^{32}S ^[17]。丰水期部分样品数值低于黄铁矿端元(图 2(b)), 这可能是黄铁矿氧化过程中受到更多的微生物影响和土壤中的生物硫化作用, 生成 H_2SO_4 的 $\delta^{34}\text{S}$ 更为偏低^[17, 40]。

浅层地下水枯水期硫同位素组成与同期地表水接近(表 1) 表明其同样受到大气降水的影响(图 2(a))。浅层地下水丰水期硫同位素值低于枯水期(表 1), 呈现显著的季节性差异(ANOVA $p < 0.01$,

$n = 8$)。对比丰水期地表水,同期浅层地下水更接近地表岩石黄铁矿和土壤生物硫端元(图 2(b))。浅层地下水主要是土壤渗透水,上述同位素组成特征,进一步证明了温湿季节,土壤中存在活跃的黄铁矿氧化和土壤生物硫化作用。深层地下水中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 较高,有较小的季节性分异。深层地下水采自黄山锡泉,为降水输入型深层裂隙上升水^[41],高同位素值表明降水主控其硫同位素组成(图 2)。深层地下水气体组成接近于大气,含有一定的溶解氧^[41],有助于丰水季节深层裂隙中花岗岩风化前缘黄铁矿氧化^[5],其将造成丰水期水体 ^{32}S 一定程度的富集。

3.4 硫酸对流域化学风化影响

用 Na^+ 离子校正的元素比值关系^[18]分析研究区水体主离子岩石化学风化来源,结果表明,丰、枯水期离子主要受到硅酸盐岩与碳酸盐岩化学风化的共同控制(图 3)^[27]。数据点偏向硅酸盐岩端元与流域硅酸盐岩背景相一致,碳酸盐岩为花岗岩中微量白云石^[20]及周边围岩地区分布的少量灰岩等(图 1)。由于黄山景区酸雨^[23]及黄铁矿^[20]的存在,有

可能产生硫酸作为侵蚀介质参与流域化学风化过程。一般来说,参与化学风化的酸性介质产出的阴离子总当量和阳离子总当量应该基本平衡^[12]。对于黄山北部太平湖流域来说,丰、枯水期 HCO_3^- 与 TZ^+ 不相平衡(图 4)。枯水期样品大部分分布在 1:1 平衡线以上,丰水期则分布两侧较多,源头及流域浅层地下水样品偏离程度更大(图 4(a)),反映有非碳酸介质参与了流域碳酸盐岩和硅酸盐岩的化学风化^[26]。进一步发现 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} 当量浓度和也不能完全中和 TZ^+ (图 4(b)),表明流域化学风化还可能其他酸如硝酸、有机酸等的介入^[13]。

因此,就碳酸和硫酸酸性介质而言,黄山北部太平湖流域存在如下主要化学风化反应。

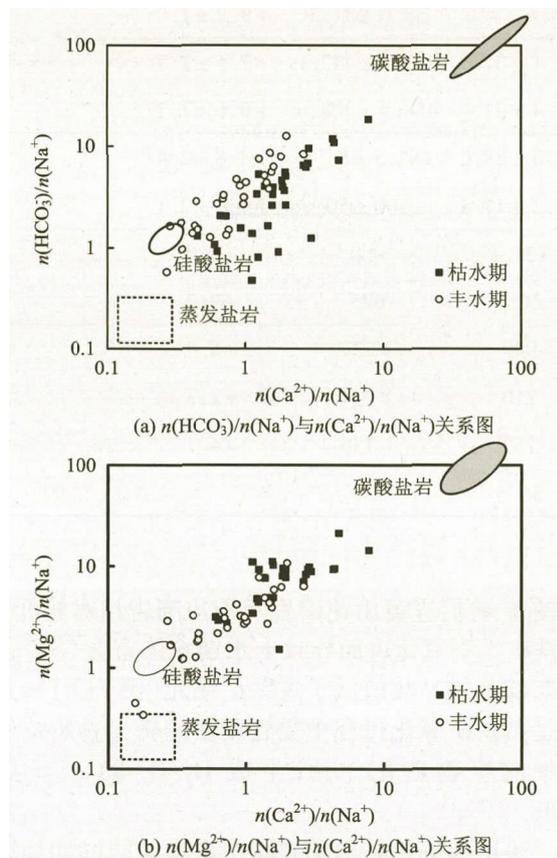
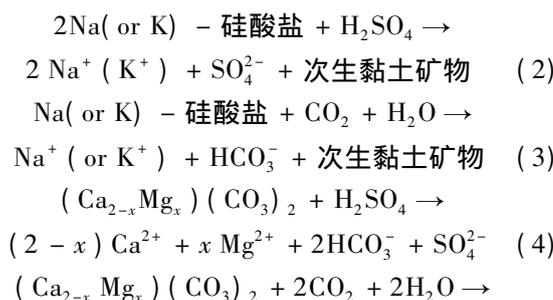


图 3 流域内岩石风化关系图

Fig. 3 Relationship of weathering of rock in NMHTW

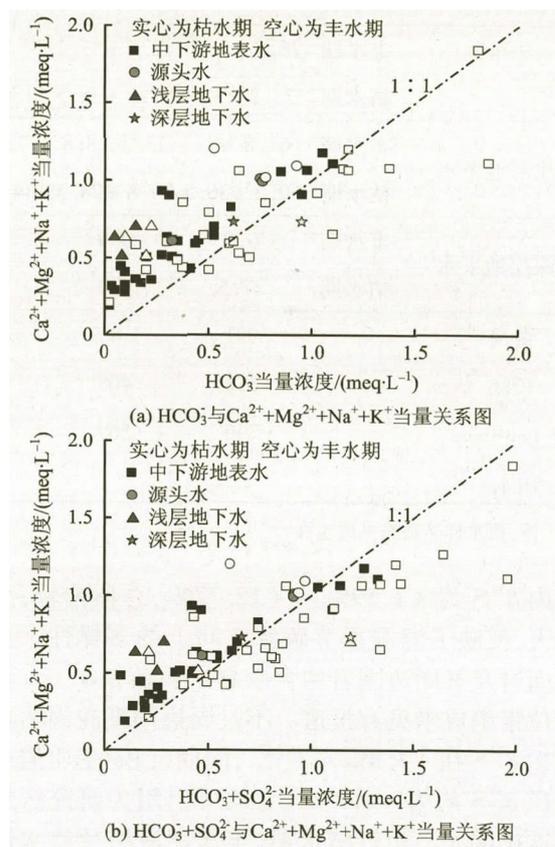
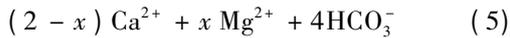


图 4 流域水体阴阳离子平衡图

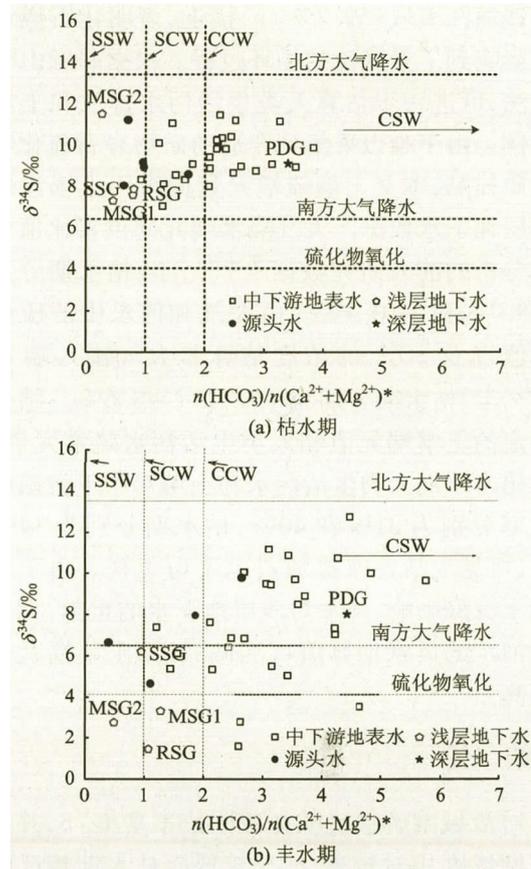
Fig. 4 Relationship of anion-cation balance in NMHTW



其中, 硫酸溶解硅酸盐岩、碳酸溶解硅酸盐岩(黄山景区花岗岩以钠长石和钾长石为主^[20])、硫酸溶解碳酸盐岩和碳酸溶解碳酸盐岩化学风化反应中 HCO_3^- 与 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 理论物质的量比分别为 0 (式(2))、趋近无限大(式(3))、1(式(4))和 2(式(5))。据此, 通过 $\delta^{34}\text{S} - n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$ 关系可初步判断硫酸参与流域化学风化情况。枯水期 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在南北方降水范围内, 水源区和浅层地下水样品 $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$ 比值为 0~1, 趋近于 1(图 5(a)), 表明降水中硫酸对源头区花岗岩类硅酸盐及其所含微量白云石^[20] 有一定的侵蚀影响。源头区和中下游结合部如麻川河、穰溪河、舒溪河上游地区出露有少量碳酸盐岩地层(图 1), 婆溪河中游流经第四纪地层(图 1)。中下游水体的 $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$ 比值主要分布在 2 左右, 部分水体和深层地下水(PDG) 远大于 2(图 5(a)), 表明碳酸参与的微量碳酸盐岩和硅酸盐岩是枯水期流域的主要风化过程。丰水期流域水体 $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值趋向 0 极少(图 5(b)), 表明硫酸溶解的硅酸盐岩过程鲜有发生。少量源头区和中游水体 $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值为 0~1, 大部分水体包括 PDG 均大于 2(图 5(b)), 意味着丰水期硫酸参与化学风化过程较少, 主要过程还是碳酸参与化学风化过程。与枯水期不同, 丰水期水体硫同位素组成受到硫化物氧化和生物硫化作用明显(图 3(b)), MSG1、MSG2 及 RSG 等几个浅层地下水可能受到硫化物氧化或生物成因的硫酸侵蚀影响(图 5(b))。较之枯水期, 丰水期水体受到硫酸风化岩石的影响更小(图 5)。这种现象与长江中上游硫酸对流域风化影响较大^[12] 有所不同, 可能与本研究区其他酸性介质如硝酸、有机酸性质子竞争有关。

3.5 流域硫酸盐来源贡献估算

据上分析, 黄山北部太平湖流域溶解性硫酸盐主要来自于大气沉降、土壤和人类生活污水贡献。研究区流域内无蒸发盐岩存在, 可假定河流水中没有人类干扰且 Cl^- 最低浓度的样品完全来自大气, 用来估算大气端元对河流的输入贡献^[6]。本文将源头水中枯、丰期最低的 Cl^- 浓度 12.1 $\mu\text{mol/L}$ (P8) 和 11.5 $\mu\text{mol/L}$ (P8) 视为仅来自于大气端元。结合相应季节雨水 SO_4^{2-} 与 Cl^- 比例, 根据 Liu 等^[6] 方法, 估算出大气输入对河水贡献的 SO_4^{2-} 浓度在丰、枯水期分别为 21.92 $\mu\text{mol/L}$ 和 32.85 $\mu\text{mol/L}$ 。将整个



SSW 为硫酸溶解的硅酸盐岩风化(式(2)), CSW 为碳酸溶解的硅酸盐岩风化(式(3)), SCW 为硫酸溶解的碳酸盐岩风化(式(4)), CCW 为碳酸溶解的碳酸盐岩风化(式(5)), * 表示去除大气降水影响(北方降水硫同位素参照西安^[34] 雨水, 南方降水硫同位素参考南京^[35] 和杭州^[36] 气溶胶和雨水组成, 硫化物氧化同位素参照黄山附近燕山期花岗岩^[37] 和皖南地区蕨园硫铁矿^[38] 中黄铁矿组成, 生物

图 5 硫同位素比值与 $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$ (经大气输入修正) 散点图

Fig. 5 Variation of $\delta^{34}\text{S}$ values with the molar ratios of $n(\text{HCO}_3^-) / n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$ in NMHTW

流域分为源头(无人干扰)和中下游河水两个部分。源头水为山涧溪水, 周围人迹罕至, 其硫酸盐来源主要为大气输入和土壤贡献。由上述大气硫酸盐估算值, 可粗略得出丰、枯水期的大气端元对源头区硫酸盐贡献率分别为 75.1% 和 86.0%, 土壤端元贡献率分别为 24.9% 和 14.0%, 表明降水对黄山景区内高山花岗岩森林区域溶解性硫酸盐贡献较大。

与源头区域不同, 中下游地区有村镇分布, 存在人类直接排放影响。大气输入对河水 SO_4^{2-} 的贡献, 可用上述方法直接估算, 丰、枯水期贡献率分别为 29% 和 51%, 高于黄河流域(24%)^[2]。与研究区南

部的钱塘江流域(59.7%)^[6]接近,表明化石燃料的排放影响到了景区硫的循环过程。根据薛彦山等^[4]的方法,可进一步估算人类生活污水排放和土壤贡献比例。由于难以采集到合适的矿物岩石硫化物和生物硫样品,本文土壤硫端元数据采用土壤渗透水即浅层地下水数据。大气降水端元同位素比值参考上述分析的前人研究数据^[9, 34-36],丰、枯水期分别约为+8.7‰和+10.4‰。由大气和河水中的硫同位素比值以及 SO_4^{2-} 的浓度估算非大气输入端元的 $\delta^{34}\text{S}$ ^[4],丰、枯水期分别为+7.1‰、+8.6‰。结合上文确定的土壤端元值和人类生活污水硫端元值,估算得出丰水期人类生活污水和土壤对中下游硫酸盐贡献率分别为31%和40%,枯水期分别为14%和35%,可见生活污水排放贡献不可忽视。由于未考虑到干沉降影响、降水对浅层地下水的贡献,大气输入对河水的贡献估算值可能偏低,而土壤端元贡献值偏高。

4 结 论

1) 流域溶解性硫酸盐硫同位素富集 ^{34}S ,并呈现丰水期浓度相对较高、 $\delta^{34}\text{S}$ 较低而枯水期相反的特征。全流域硫酸盐受到化石燃料燃烧排放硫的输入影响显著且温湿季节土壤硫化物氧化、生物成因硫的贡献增加,中下游水质则受到了生活污水的影响。

2) 流域径流水体为 Ca-Na-HCO_3 类型水,碳酸介导的硅酸盐岩和微量碳酸盐岩溶解是流域主要的化学风化过程,来自酸雨和黄铁矿氧化的硫酸参与了一定的矿物岩石溶解过程,人类成因的硫酸对流域矿质养分循环产生了一些影响,但不显著。

3) 大气降水对水源区硫酸盐贡献在丰、枯水期均大于75%,大气降水和生活污水对中下游水体硫酸盐单期贡献之和也超过60%。这表明人类污染排放已经通过大气环流并经降水、污水直接输入等形式对黄山景区及周边保护区脆弱的地质生态环境产生了影响。

References(参考文献):

[1] KARIM A, VEIZER J. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes [J]. *Chemical Geology*, 2000, 170(1/2/3/4): 153-177.

[2] ZHANG Dong(张东), HUANG Xingyu(黄兴宇), LI Chengjie(李成杰). Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes [J]. *Advances in Water Science(水科学进展)*,

2013, 24(3): 418-426.

- [3] ZOU Junyu(邹君宇), HAN Guilin(韩贵琳). Research review on carbon and sulfur stable isotopes in rivers [J]. *Earth & Environment(地球与环境)*, 2015, 43(1): 111-122.
- [4] XUE Yanshan(薛彦山), JI Hongbin(季宏兵), JIANG Yongbin(江用彬). Dissolved carbon and sulfur isotopic characteristics and major weathering processes in a small watershed of central Guizhou Province [J]. *Geochimica(地球化学)*, 2009, 38(3): 262-272.
- [5] 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(3): 370-380.
- [6] LIU W, SHI C, XU Z, et al. Water geochemistry of the Qiantangjiang River, East China: chemical weathering and CO_2 consumption in a basin affected by severe acid deposition [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 127: 246-256.
- [7] XU Z F, LIU C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 2007, 239(1/2): 83-95.
- [8] JIANG Yingkui(蒋颖魁), LIU Congqiang(刘丛强), TAO Faxiang(陶发祥). Sulfur isotope composition characters of Wujiang River water in Guizhou Province [J]. *Advances in Water Science(水科学进展)*, 2007, 18(4): 558-565.
- [9] LE Shukui(乐淑葵), PAN Jiayong(潘家永), CHEN Yiping(陈益平), et al. Study on sulfur isotopes in rain water and lake water in Nanchang City [J]. *Earth & Environment(地球与环境)*, 2007, 35(4): 297-302.
- [10] HONG Yetang, ZHANG Hongbin, ZHU Yongxuan, et al. Characteristics of sulfur isotope composition of precipitation in China [J]. *Progress of Natural Science*, 1994(6): 741-745.
- [11] LAURA V. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and S) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(12): 3254-3262.
- [12] LI Jun(李军), LIU Congqiang(刘丛强), LI Longbo(李龙波), et al. The impacts of chemical weathering of carbonate rock by sulfuric acid on the cycling of dissolved inorganic carbon in Changjiang River water [J]. *Geochimica(地球化学)*, 2010, 39(4): 305-313.
- [13] LIU Congqiang(刘丛强), JIANG Yingkui(蒋颖魁), TAO Faxiang(陶发祥), et al. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in Southwest China [J]. *Geochimica(地球化学)*, 2008, 37(4): 404-414.
- [14] XIAO Qiong(肖琼), YANG Lei(杨雷), PU Junbing(蒲俊兵), et al. The environmental significance of sul-

- fur isotope in surface water-ground water-shallow thermal water in wentang gorge anticline, Chongqing, China [J]. *Acta Geologica Sinica* (地质学报), 2016, 90(8): 1945-1954.
- [15] TANG Yang(唐杨), HAN Guilin(韩贵琳). Water chemistry and sulfur isotope of ground/river water in Banzhai small watershed of Libo and their significances for weathering [J]. *Earth and Environment* (地球与环境), 2017, 45(1): 91-95.
- [16] BURKE A, PRESENT T M, PARIS G, et al. Sulfur isotopes in rivers: insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2018, 496: 168-177.
- [17] NI Jianyu(倪建宇), HONG Yetang(洪业汤). Sulfur isotopic composition of late Permian Coal from Guizhou Province [J]. *Geology-Geochemistry* (地质地球化学), 1999(2): 63-69.
- [18] MEYBECK M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers [C]//MEBECK J M, BURTON J D, EISMA D. *Proceedings of the Review and Workshop on River Inputs to Ocean Systems*. New York: United Nation Press, 1981: 18-30.
- [19] LIU M, GUO Q, ZHANG C, et al. Sulfur isotope geochemistry indicating the source of dissolved sulfate in Gonghe Geothermal Waters, Northwestern China [J]. *Procedia Earth & Planetary Science*, 2017, 17: 157-160.
- [20] CHEN Anze(陈安泽), PU Qingyu(浦庆余). *Landscapes of Huangshan granite* (黄山花岗岩地貌景观研究) [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [21] DONG Lixiang(董俐香), JIANG Yongbin(江用彬), ZHANG Haiying(张海英), et al. Geochemistry of dissolved rare earth elements in watershed at northern mount Huangshan landscape [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths* (中国稀土学报), 2017, 35(2): 283-293.
- [22] ZHOU Zhixi(周志喜). *Study on control of water chemistry characteristics in Northern Watershed at Mt. Huangshan* (黄山北部流域水化学特征及其控制因素的研究) [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2013.
- [23] SHI C E, DENG X, YANG Y, et al. Precipitation chemistry and corresponding transport patterns of influencing air masses at Huangshan Mountain in East China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2014, 31(5): 1157-1166.
- [24] ZHAO Lianze(赵连泽), LIU Changshi(刘昌实), SUN Nai(孙霁). The petrological characteristics of the Taiping-Huangshan polygenetic composite batholith in southern Anhui [J]. *Journal of Nanjing University: Natural Sciences* (南京大学学报: 自然科学版), 1983(2): 752-760.
- [25] CAO Cheng(曹诚), WENG Wangfei(翁望飞), XU Shengfa(徐生发), et al. Geological characteristics and prospecting clues of Ruoling gold deposit in Huangshan of Anhui [J]. *Mineral Resources and Geology* (矿产与地质), 2016, 30(5): 752-760.
- [26] LI Y, DASGUPTA R, TSUNO K, et al. Establishing the carbon and sulfur budget of the earth's silicate reservoir by accretion and core formation process [C]//Universities Space Research Association. *47th Lunar and Planetary Science Conference: the Woodlands*. Texas: LPI Contribution, 2016: 2486.
- [27] YU Chong(余冲), XU Zhifang(徐志方), LIU Wenjing(刘文景), et al. River water geochemistry of Hanjiang River, implications for silicate weathering and sulfuric acid participation [J]. *Earth and Environment* (地球与环境), 2017, 45(4): 390-398.
- [28] LAURENZ V, ROBIE D C, FROST D J, et al. The importance of sulfur for the behaviour of highly-siderophile elements during earth's differentiation [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 194: 123-138.
- [29] DEHOUC E, CHEVRIER V, ALTHEIDE T S, et al. Effects of SO₂ vs sulfides as a source of sulfur on the weathering of forsteritic olivine [J]. *Lpi Contributions*, 2014, 1791: 1293-1294.
- [30] YANAGISAWA F. Preparation of SO₂ for sulfur isotope ratio measurements by thermal decomposition of BaSO₄-V₂O₅-SiO₂ mixtures [J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55: 985-987.
- [31] CHEN Jingsheng(陈静生), WANG Feiyue(王飞越), HE Dawei(何大伟). Geochemistry of water quality of the Yellow River Basine [J]. *Earth Science Frontiers* (地学前缘), 2006, 13(1): 58-73.
- [32] CHEN Jingsheng(陈静生), WANG Feiyue(王飞越), XIA Xinghui(夏星辉). Geochemistry of water quality of the Yangtze River Basine [J]. *Earth Science Frontiers* (地学前缘), 2006, 13(1): 74-85.
- [33] XU Zhiwei(徐志伟), ZHANG Xinyu(张心昱), REN Yufeng(任玉芬), et al. Spatial changes and sources of nitrate in Beijing urban ecosystem surface water [J]. *Environmental Science* (环境科学), 2012, 33(8): 2569-2573.
- [34] BAI L, WANG Z L. Anthropogenic influence on rainwater in the Xi'an City, Northwest China: constraints from sulfur isotope and trace elements analyses [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 137: 65-72.
- [35] BAO Xiaochun(包春晓). *Investigation on the chemical composition sulfur isotopes of Nanjing aerosols* (南京地区大气气溶胶化学成分与硫同位素组成特征研究) [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2012.
- [36] ZHANG Miaoyun(张苗云). *Environmental chemistry of acid deposition and sources attribution using sulfur isotop-*

- ic compositions—a case study in the central region of Zhejiang Province*(酸沉降环境化学与硫同位素示踪研究——以浙江中部地区为例) [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [37] DU Yudiao(杜玉雕), YU Xinqi(余心起), ZHOU Xiang(周翔), et al. The composition of sulfur and lead isotope and the source of metallogenic material from Xiyuan and Jiangjia Ore Blocks in the Dongyuan W-Mo deposit in southern Anhui Province [J]. *Geoscience*(地球化学), 2011, 25(5): 861-868.
- [38] LI Bin(李斌), ZHANG Zanzan(张赞赞), WU Ming'an(吴明安), et al. Sources of ore-forming fluids and materials of Dawujian tungsten deposit in Ningguo, Anhui Province: constraints from hydrogen-oxygen-sulfur isotope geochemistry [J]. *Mineral Deposits*(矿床地质), 2017, 36(2): 291-302.
- [39] JIANG Yongbin(江用彬), WANG Xiaoyun(汪晓云), HUANG Yanjun(黄燕君), et al. Chemical composition and source of trace elements in rainwater in Huangshan scenic spot [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*(环境监测管理和技术), 2018, 30(5): 64-67.
- [40] DENG Chengxun(邓呈逊), YUE Mei(岳梅), WANG Lingling(王玲玲), et al. Experimental study on the effects of thiobacillus ferrooxidans on the supergenesis of pyrite under weathering conditions [J]. *Journal of Safety & Environment*(安全与环境学报), 2013, 13(3): 83-89.
- [41] NING Yuanming(宁远明). Questioning the fertile conditions of bedrock crack water in the region of hot spring of Huangshan Mountain [J]. *Journal of Heifei Polytechnic University*(合肥工业大学学报), 1986, 8(1): 114-121.

Probe into sources of sulfate and its significance for environment protection in northern side of Huangshan-Taipinghu Watershed

JIANG Yong-bin^{1,2}, HUANG Xue-wen¹, WANG Xiao-yun¹, HUANG Yan-jun¹, ZHOU Zhi-xi¹, DONG Li-xiang¹, ZHANG Hai-ying¹, JI Hong-bing³, LI Wei⁴, MIAO Peng⁴

(1 Department of Environment and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2 Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 3 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4 Huangshan Scenic Area Administration Committee, Huangshan 242700, Anhui, China).

Abstract: The paper is to dedicate itself to a discussion and an

1792

analysis of the major sources of the Northern Mount Huangshan-Taipinghu Watershed (NMHTW) so as to reveal the impact of the dissolved sulfate and the sulfuric acid on the water environment and mineral nutrient cycle in the region. And, then, a detailed discussion shall be done on the water chemistry and sulfur isotopic composition of the dissolved sulfate in the runoff draining of the watershed. As is well-known, Mount Huangshan is a world famous geopark in the southern Anhui, whose peculiar granite tectonics, the nice climatic conditions and the acid soil contribute to its fragile eco-geo-environment. Nevertheless, the most serious problems the mount has to be faced to are the water loss and soil erosion, coupled with the loss of nutrients in the ecosystem. The urgent situation has been intensified by the anthropogenic influence, including the threat of the acid rain frequently coming up overthere in recent years. The results of the investigation concerned show that the major ions in the runoff are dominated by Ca, Na and HCO₃ contents, followed by SO₄²⁻. SO₄²⁻ constituents, which range from 63 to 74 μmol/L in the water both in wet and dry seasons, and with the δ³⁴S rates varying from +1.59‰ to +12.77‰. What is more, contrary to the dry seasons, it is quite often a case that relative high SO₄²⁻ concentration and low δ³⁴S rate can be detected in the wet seasons, too. The poor situation mainly comes out due to the oxidation of pyrite in the granitic rocks and biogenic sulfur dioxide, as well as more light sulfur isotope fractionation in the soil both during the warm and wet seasons. Statistically speaking, the mean δ³⁴S rates in the surface runoff both for the said seasons are beyond +7.2‰. This symbolizes the significant impact of the atmospheric input, especially, the fossil fuel emission featured by the high δ³⁴S rate. Besides, atmospheric contributions to SO₄²⁻ in the headwaters in wet and dry seasons are estimated about 75% and 86%, correspondingly. The rest 25% and 14% of the pollution should be attributed to the pollution of the soil resources in the corresponding seasons. The δ³⁴S rate in the middle-lower reaches proves to be slightly higher than in the upper-reach waters, which comes mainly from the discharge of domestic sewage. Moreover, the pollution of SO₄²⁻ in the middle-lower reaches may result in about 29% and 51% of their contributions from the atmospheric input, 31% and 14% from the domestic sewage, 40% and 35% from the soil in the wet and dry seasons, respectively. Therefore, co-chemical weathering of the silicates and minor distributed carbonates in the area should be better controlled by the emphatic means of water chemistry. In addition, chemical weathering of these rocks by carbonic acid is the dominant process of the watershed. Last of all, sulfuric acid also acts as a weathering agent in the process but its harm may seem to be minor.

Key words: basic disciplines of environmental science and technology; Huangshan; granite; sulfate; δ³⁴S; chemical weathering

CLC number: X142 **Document code:** A

Article ID: 1009-6094(2019)05-1784-09