

黄河水沙调控过程中河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成特征

张东¹ 刘松韬¹ 张永领² 赵志琦^{3*}

(¹河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; ²河南理工大学安全培训中心, 河南焦作 454000; ³中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要 针对黄河水沙调控过程对黄河流域元素循环的影响问题, 选择 2012 年黄河水沙调控过程中河水硫酸盐作为研究对象, 借助硫酸盐硫和氧同位素来识别河水硫酸盐以及排沙过程泥沙水中硫酸盐来源。结果表明, 三门峡水文站河水硫酸盐硫和氧同位素值范围分别为 7.9‰~12.5‰(均值为 10.1‰) 和 4.8‰~8.4‰(均值为 7.1‰), 小浪底水文站河水硫酸盐硫和氧同位素值范围分别为 8.5‰~9.1‰(均值为 8.6‰) 和 5.6‰~7.4‰(均值为 6.6‰), 花园口水文站河水硫酸盐硫和氧同位素值范围分别为 8.7‰~12.0‰(均值为 10.0‰) 和 6.5‰~8.5‰(均值为 7.7‰); 黄河水沙调控期间泥沙水硫酸盐硫和氧同位素值随着泥沙含量增加而逐渐降低, 显示水库底部沉积物中硫化物和有机硫氧化产生硫酸盐进入河水, 这种趋势在三门峡以及小浪底水库水沙调控期间表现明显, 但花园口水文站则不明显, 可能与伊洛河和沁河支流汇入有关; 黄河水沙调控期间河水溶解性硫酸盐重要来源包括石膏溶解、硫化物和有机硫氧化以及生活污水等; 黄河水沙调控过程影响河流硫循环过程, 导致沉积物中硫化物氧化产生硫酸盐, 进而增加下游硫酸盐的输出通量, 三门峡水库泥沙排泄引起硫酸盐增加的比例约占 24.2%, 小浪底水库泥沙排泄引起硫酸盐增加的比例约占 8.8%。研究结果为黄河流域人工水沙调控工程对河流元素循环的影响研究提供科学依据。

关键词 水沙调控; 硫化物氧化过程; 沉积物

Characteristics of sulfur and oxygen isotopes of dissolved sulfate in response to water-sediment controlling in the Yellow River. ZHANG Dong¹, LIU Song-tao¹, ZHANG Yong-ling², ZHAO Zhi-qi^{3*} (¹ Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; ² Safety Technology Training Institute of Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; ³ Institute of Geochemistry, Chinese Academy Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: To elucidate how the water-sediment controlling process affects element cycling in the Yellow River Basin, water samples were collected during water-sediment controlling in 2012, and then sulfur and oxygen isotopes were analyzed. The results showed that sulfur and oxygen isotope values of river water samples in Sanmenxia station varied from 7.9‰ to 12.5‰ (with an average of 10.1‰) and from 4.8‰ to 8.4‰ (with an average of 7.1‰), respectively. Sulfur and oxygen isotope values of river water samples in Xiaolangdi station ranged from 8.5‰ to 9.1‰ (with an average of 8.6‰) and from 5.6‰ to 7.4‰ (with an average of 6.6‰), respectively. Sulfur and oxygen isotope values of river water samples in Huayuankou station varied from 8.7‰ to 12.0‰ (with an average of 10.0‰) and from 6.5‰ to 8.5‰ (with an average of 7.7‰), respectively. Sulfur and oxygen isotope values of sulfate in river water decreased with the increases of silt contents in the river water samples, indicating that the “newly produced sulfate” was mainly

国家自然科学基金项目(41573095 和 41661144042)资助。

收稿日期: 2017-12-08 接受日期: 2018-01-03

* 通讯作者 E-mail: zhaozhiqi@vip.skleg.cn

derived from oxidation of sulfide and organic sulfur during water-sediment controlling, especially in Sanmenxia station and Xiaolangdi station. However, such differences of sulfate isotopes were not significant in Huayuankou station due to the mixing processes impacted by the tributaries of Yiluo River and Qinhe River. The range of sulfate isotopes suggested that dissolved sulfate in river water was mainly controlled by dissolution of gypsum, oxidation of sulfide and organic sulfur and sewage water. Water-sediment controlling process affected sulfur cycling in Yellow River, in that it can release sulfate by oxidation of sulfide and organic sulfur in sediment, and thus increases sulfate flux to the downstream. The proportion of sulfate released into river by water-sediment controlling was about 24.2% in Sanmenxia Reservoir and 8.8% in Xiaolangdi Reservoir, respectively. The results improved our understanding of water-sediment controlling on the riverine element cycling in the Yellow River Basin.

Key words: water-sediment controlling; oxidation of sulfide; sediment.

河流是陆地和海洋之间进行物质转移和能量交换的重要通道, 河流体系汇集流域内各种来源的物质组成信息, 不但反映流域地表风化过程、水环境质量特征, 还反映人类活动的影响特征(何姜毅等, 2017)。人工建造水库能更有效利用水资源, 实现供水、灌溉以及发电等目的(陈建国等, 2012), 但改变河流自然流动状态, 导致大量营养物质及污染物进入水库并沉积下来, 引起水库环境和生态问题(Lewicka-Szczebak *et al.*, 2009; 敖亮等, 2012; 索乾善等, 2013; 程柳等, 2015)。水库或湖泊底部水-沉积物界面氧化-还原环境中元素碳、硫、氧以及铁、锰等循环是耦合在一起的(Holmer *et al.*, 2001; Couture *et al.*, 2010; Valiente *et al.*, 2017), 水库或湖泊水体中溶解性氧气、溶解性离子以及有机物等通过水-沉积物界面进入沉积物(Holmer *et al.*, 2001)。从氧化环境进入到还原环境后, 水体溶解性硫酸盐发生硫酸盐细菌还原作用(BSR), 有机物发生矿化作用, 产生的硫化氢(H_2S)气体向上扩散, 与二价铁离子、氧气等发生作用, 先后生成铁的硫化物以及硫酸盐等(Holmer *et al.*, 2001), 因此, 水库或湖泊底部环境元素循环过程十分复杂。黄河流域河水泥沙含量大, 主要产沙区位于中游头道拐至三门峡之间的黄土高原区(王腊春等, 1997; Liu, 2008), 黄河三门峡水库以及小浪底水库泥沙调控措施可以有效地解决水库淤积问题(郭庆超等, 2003; 陈建国等, 2012), 但是水库周期性的水沙调控过程破坏了水库稳定的水-沉积物界面环境, 导致元素循环发生改变, 进而影响流域元素循环过程。张永领等(2015a, b, c)对黄河水沙调控期间以及其他时期河水颗粒态有机碳(POC)和溶解态有机碳(DOC)的输送特征的研究表明, 黄河水沙调控特别是泄泥沙阶段, 水库底部原先沉积的POC重新释放出来, 河水DOC含量也升

高。水库底部碳和硫等循环是耦合在一起的, 黄河水沙调控对碳循环产生影响, 同时也会对硫循环产生影响, 但目前这一影响过程尚未清楚, 因此有必要开展黄河水沙调控过程中河水溶解性硫酸盐来源以及转化机制的研究。

河水硫酸盐的硫和氧同位素组成特征可以提供关于其来源以及迁移转化过程的详细信息(Clark *et al.*, 1997; 王中良等, 2007; 宋柳霆等, 2008; 张东等, 2013; 李小倩等, 2014; Drzewicki *et al.*, 2017)。水中溶解性 SO_4^{2-} 离子同位素组成十分稳定, 与周围环境基本不发生任何同位素交换反应, 硫同位素组成主要受到硫酸盐来源以及氧化还原过程的控制, 氧同位素组成则受硫酸盐产生过程以及分解途径有关, 与周围水体环境以及水体氧同位素组成有关(Clark *et al.*, 1997; Lewicka-Szczebak *et al.*, 2009), 自然界对硫同位素分馏影响最大的是异化BSR作用(Valiente *et al.*, 2017), 剩余硫酸盐硫和氧同位素值同时升高, 硫和氧同位素分馏系数比值约在0.6~4.3(Brunner *et al.*, 2005; Valiente *et al.*, 2017)。黄河水沙调控过程改变黄河流域河水硫循环, 河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成能够反映排水阶段河水硫酸盐来源以及排沙阶段水库底泥(沉积物)中硫酸盐来源和转化特征。因此, 本研究主要目的包括: (1) 黄河中游水库水沙调控过程中硫和氧同位素响应特征; (2) 泥沙调控过程对黄河流域硫循环的影响。

1 研究地区与研究方法

1.1 黄河中游水沙调控概况

黄河是世界上泥沙含量最高的河流, 其中近90%来源于黄河中游黄土高原(Liu, 2008; Ran *et al.*, 2014)。三门峡水库是黄河上修建的第一座

大型水利枢纽工程(图 1a), 1960 年 9 月投入使用, 历经两次改建和 3 个不同的运用阶段(郭庆超等, 2003)。小浪底水库于 1999 年投入使用(图 1a), 借助调水调沙使得下游河道长期处于持续冲刷状态, 提升黄河防洪能力(陈建国等 2012)。小浪底水库每年的运行规律如下: (1) 小浪底水库 6 月中旬以前蓄水主要满足灌溉和防凌的需要, 同时满足城市生活及环境生态的要求; (2) 6 月中旬至 7 月上旬, 因防汛需要, 汛期限制水位以上的库容必须腾空, 这部分水与上游的三门峡、万家寨等干支流水库联合进行调水调沙, 水库水位急剧下降; (3) 7—10 月为黄河主汛期, 水库维持在汛期限制水位以下运行, 待 8 月下旬以后, 水库重新蓄水。

每年 6 月中旬至 7 月上旬是小浪底水库水沙调控关键时期, 人工异重流排沙是小浪底水库主要的排沙方式(陈建国等 2012)。首先小浪底水库清水下泄, 冲刷下游河道中泥沙; 然后用三门峡水库拦蓄的清水冲刷小浪底水库库尾的河床, 冲出的细泥沙潜入库底形成异重流(图 1b 中 I 部分); 接着借助上游万家寨水库等干支流水库下泄清水, 冲刷万家寨以下黄河干流和三门峡水库及小浪底水库的库尾河床, 冲出的细颗粒物泥沙也在小浪底水库内形成异重流(图 1b 中 II 部分), 这两种异重流组成了小浪底水沙调控全过程(陈建国等 2012); 最后小浪底

水库冲出的泥沙继续冲刷下游河道, 进入渤海。

1.2 采样方法及分析方法

2012 年 6 月中旬至 7 月上旬期间, 分别在三门峡水文站、小浪底水文站以及花园口水文站采集调水调沙河水样品, 采样地点位于水文站采样断面中间, 用 Niskin 采水器采集水样, 采样深度位于水面以下 1 m(张永领等 2015a)。

水样(体积为 1.5 L)经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤后, 加入 2 mL 优级纯浓盐酸, 使水样 $\text{pH} < 2$ 。敞口静置 30 min 后, 再加入饱和 BaCl_2 溶液 15 mL, 确保全部沉淀水中 SO_4^{2-} 离子。生成的 BaSO_4 沉淀煮沸 30 min, 经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤, 用纯净水洗净后置于马弗炉内 850 $^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h(Xie et al., 2016)。采用 DTPA 溶解和再沉淀(DDARP)方法去除 BaSO_4 沉淀中部分含氧无机盐类(碳酸盐、硝酸盐和磷酸盐等)(Bao, 2006), 纯化后的 BaSO_4 沉淀用于硫酸盐硫和氧同位素测试, 其中硫同位素采用元素分析仪(Flash 2000 HT 燃烧炉)和稳定同位素质谱仪(Delta V)测定, 氧同位素采用元素分析仪(Flash 2000 HT 高温裂解炉)和稳定同位素质谱仪(MAT253)测定, 采用国际标准(NBS127, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = 20.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 8.6\text{‰}$)和实验室标准校准样品, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 分析精度分别小于 0.2‰ 和 0.5‰。硫同位素测试在中国科学院南京土壤研究所完成, 氧同位素测试在河南理工大学完成。2012 年黄河三门峡水文站、小浪底水文站和花园口水文站水文资料来自黄河水利委员会水文局。

2 结果与分析

2.1 黄河水沙调控期间河水流量和泥沙含量特征

2012 年黄河水沙调控期间河水流量和泥沙含量特征与调水调沙过程密切相关。小浪底水库水沙调控主要分为 3 个阶段: (1) 腾库容阶段(图 1b 第 I 阶段)。小浪底水库在 6 月 18 日开始泄清水, 因此下游花园口水文站流量也随之增加(图 2b 和 2c), 花园口水文站河水泥沙含量一直处于较低水平(均值为 $2.19 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 图 2c)。(2) 三门峡水库和小浪底水库联调阶段(图 1b 第 II 阶段)。待 7 月初小浪底水库库容腾空后, 三门峡水库 7 月 4 日凌晨开始下泄清水, 三门峡水文站河水流量急剧增加(图 2a) 河水泥沙含量处于较低水平(图 2a)。三门峡下泄清水冲刷小浪底水库库尾河床, 形成异重流, 小浪底水库水文站 7 月 4 日 8 时左右河水泥沙含量逐

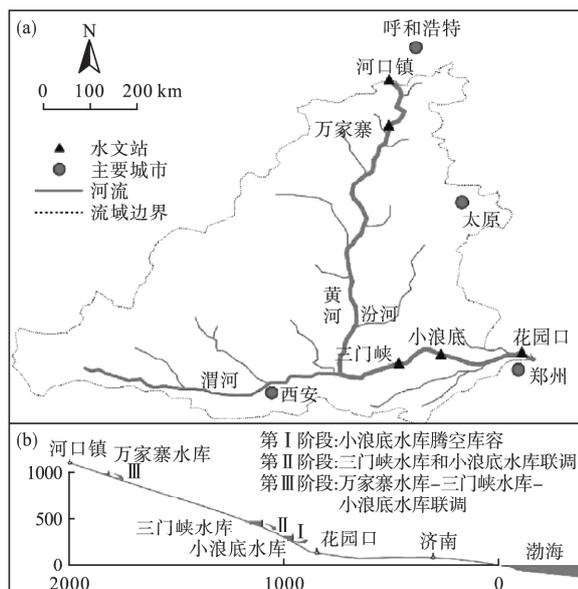


图 1 黄河中游水系分布(a)及小浪底水库水沙调控过程示意图(b)

Fig.1 The river distribution in middle-stream of Yellow River (a) and the schematic map of water-sediment controlling in Xiaolangdi Reservoir

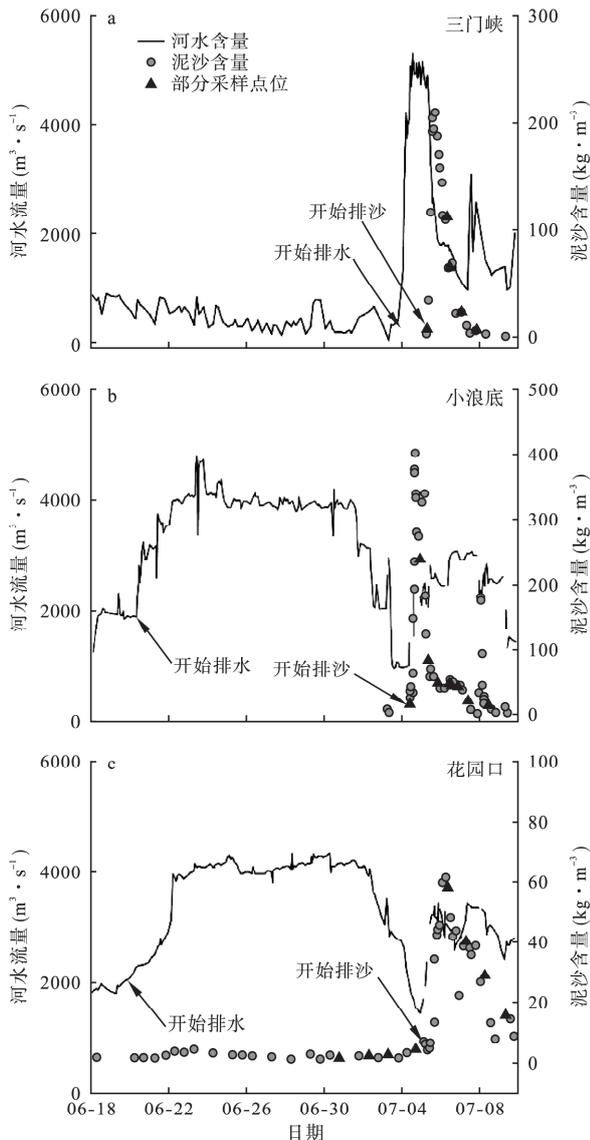


图2 2012年黄河水沙调控期间水文站点河水流量和泥沙含量变化

Fig.2 Discharge rates and silt contents of river water in hydrological station during water-sediment controlling in Yellow River in 2012

a-三门峡; b-小浪底; c-花园口。

渐增大(图2b),紧接着花园口水文站7月5日下午左右河水泥沙含量也开始增加(图2c)。(3)万家寨水库-三门峡水库-小浪底水库联调阶段(图1b第III阶段)。待三门峡水库清水基本下泄完毕时,上游万家寨等干流和支流水库下泄清水,冲刷三门峡水库库尾淤泥,形成异重流,三门峡水文站7月5日8时左右河水泥沙含量逐渐增大,一直持续至7月7日8时左右(图2a)。小浪底水库水文站7月4日8时左右泥沙含量开始增大,一直持续到7月8日20时左右(图2b),中间在7月7日凌晨左右河水泥沙

含量二次升高,显示上游三门峡水库泥沙调控的影响。下游花园口水文站河水泥沙含量二次升高现象不明显(图2c),与泥沙搬运过程逐渐沉积有关。

2.2 黄河水沙调控期间河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成特征

如表1所示,三门峡水文站河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为7.9‰~12.5‰和4.8‰~8.4‰,其中调水阶段均值分别为10.6‰和7.6‰,调沙阶段均值分别为8.3‰和5.0‰;小浪底水文站河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为8.5‰~9.1‰和5.6‰~7.4‰,调水阶段为9.1‰和6.6‰,调沙阶段均值分别为8.6‰和6.7‰;花园口水文站河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为8.7‰~12.0‰和6.5‰~8.5‰,调水阶段均值分别为9.8‰和7.7‰,调沙阶段均值分别为10.3‰和7.7‰(表1和图3)。

黄河水沙调控期间不同站点排水和排沙阶段河水硫酸盐硫和氧同位素组成有所差异。三门峡水库下泄清水的硫酸盐硫和氧同位素均值(10.6‰和7.6‰)高于排沙阶段河水(8.3‰和5.0‰)(图3);小浪底水库下泄清水的硫酸盐硫同位素值(9.1‰)较排沙阶段河水硫酸盐硫同位素均值高(8.6‰),但是氧同位素差异不大(图3);花园口水文站清水阶段河水硫酸盐硫同位素均值(9.8‰)低于泥沙阶段河水硫酸盐硫同位素均值(10.3‰),氧同位素差异不大(图3)。

黄河水沙调控期间上游清水或泥沙会从三门峡水库逐渐下泄至花园口站,但是三个站点河水在排水和排泥沙阶段河水硫酸盐硫和氧同位素变化趋势

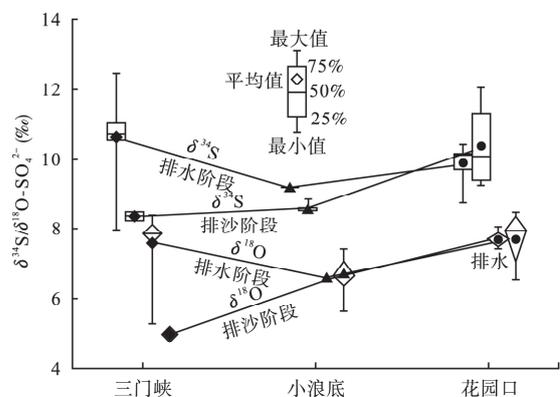


图3 2012年黄河水沙调控过程排水和排沙阶段河水硫酸盐硫和氧同位素组成

Fig.3 Sulfur and oxygen isotope values of sulfate in river water in water-discharge and silt-discharge stage during water-sediment controlling in Yellow River in 2012

表 1 2012 年黄河水沙调控期间河水硫酸盐硫和氧同位素组成

Table 1 Sulfur and oxygen isotope values of dissolved sulfate during controlling of water-sediment in Yellow River in 2012

水文站	日期	时刻	状态	河水流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	泥沙含量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ (‰) (VCDT)	$\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$ (‰) (VSMOW)
三门峡	6月21日	8时	排水	318	/	10.7	7.5
	6月21日	20时	排水	800	/	10.7	7.8
	6月22日	8时	排水	580	/	10.6	7.7
	6月22日	20时	排水	655	/	10.8	7.9
	7月03日	8时	排水	42	/	10.6	8.1
	7月03日	20时	排水	388	/	7.9	5.3
	7月04日	8时	排水	3990	/	12.5	8.4
	7月04日	20时	排水	4840	/	11.1	8.2
	7月05日	8时	排沙	4910	7.62	8.2	4.8
	7月06日	8时	排沙	1780	112.00	8.4	5.2
				均值	10.1	7.1	
小浪底	7月03日	16时	排水	983	/	9.1	6.6
	7月04日	8时	排沙	1000	16.20	8.8	7.1
	7月04日	20时	排沙	1950	237.00	8.5	6.5
	7月05日	8时	排沙	2060	80.50	8.5	6.7
	7月05日	20时	排沙	2530	48.50	8.5	7.4
	7月06日	8时	排沙	2460	45.50	8.6	6.7
	7月06日	20时	排沙	3060	42.90	8.5	5.6
	7月07日	8时	排沙	3030	20.90	8.6	6.3
	7月08日	8时	排沙	2830	12.70	8.5	7.0
				均值	8.6	6.6	
花园口	7月01日	8时	排水	4150	/	8.7	7.4
	7月02日	8时	排水	3900	2.31	10.1	7.8
	7月03日	8时	排水	3200	2.29	10.4	8.1
	7月04日	8时	排水	2120	3.11	10.1	7.5
	7月05日	8时	排水	2350	5.53	9.7	7.7
	7月06日	8时	排沙	3040	58.10	9.5	6.5
	7月07日	8时	排沙	3100	40.10	12.0	8.3
	7月08日	8时	排沙	3240	28.70	10.6	8.5
	7月09日	8时	排沙	2400	15.40	9.2	7.6
				均值	10.0	7.7	

不一致。泄清水阶段,上游三门峡水文站河水硫酸盐硫和氧同位素均值高于小浪底水文站和花园口水文站河水(图3),从小浪底水文站至花园口水文站河水硫酸盐硫和氧同位素均值出现升高趋势(图3)。泄泥沙阶段,三门峡水文站河水硫酸盐硫和氧同位素均值最低,向下游逐渐升高(图3)。

3 讨论

3.1 黄河水沙调控期间河水硫酸盐硫和氧同位素响应特征

3.1.1 三门峡水文站河水硫酸盐硫和氧同位素对水沙调控的响应 如图3所示,三门峡水库下泄水在6月21日至7月3日8时河水流量保持稳定(图2a),河水硫酸盐硫和氧同位素值波动不大(图4a)。7月3日20时下泄水量开始增大,此时河水硫酸盐

硫和氧同位素值均出现下降,分别为7.9‰和5.3‰(表1),原因可能是下泄三门峡水库底部水所致,因为水库底部还原环境导致硫酸盐还原产生的硫化物往往富集轻硫同位素,向上扩散过程与氧气反应,氧化形成的硫酸盐硫同位素和氧同位素值均较低(Holmer *et al.*, 2001; 李干蓉等, 2009)。随着下泄水量增加,河水硫酸盐硫和氧同位素又重新回到原来水平(图4a),7月4日8时下泄水硫酸盐硫和氧同位素值略微升高,与此时大气降雨冲刷地表污染物有关(张永领等, 2015a)。随着三门峡水库下泄清水完毕(7月5日8时左右),上游万家寨等干流和支流水库再次下泄清水冲刷三门峡水库淤泥,此时三门峡水库下泄泥沙,河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素值同时降低(图4a),排沙阶段河水硫酸盐硫和氧同位素均值分别为8.3‰和5.0‰(表1),显示水

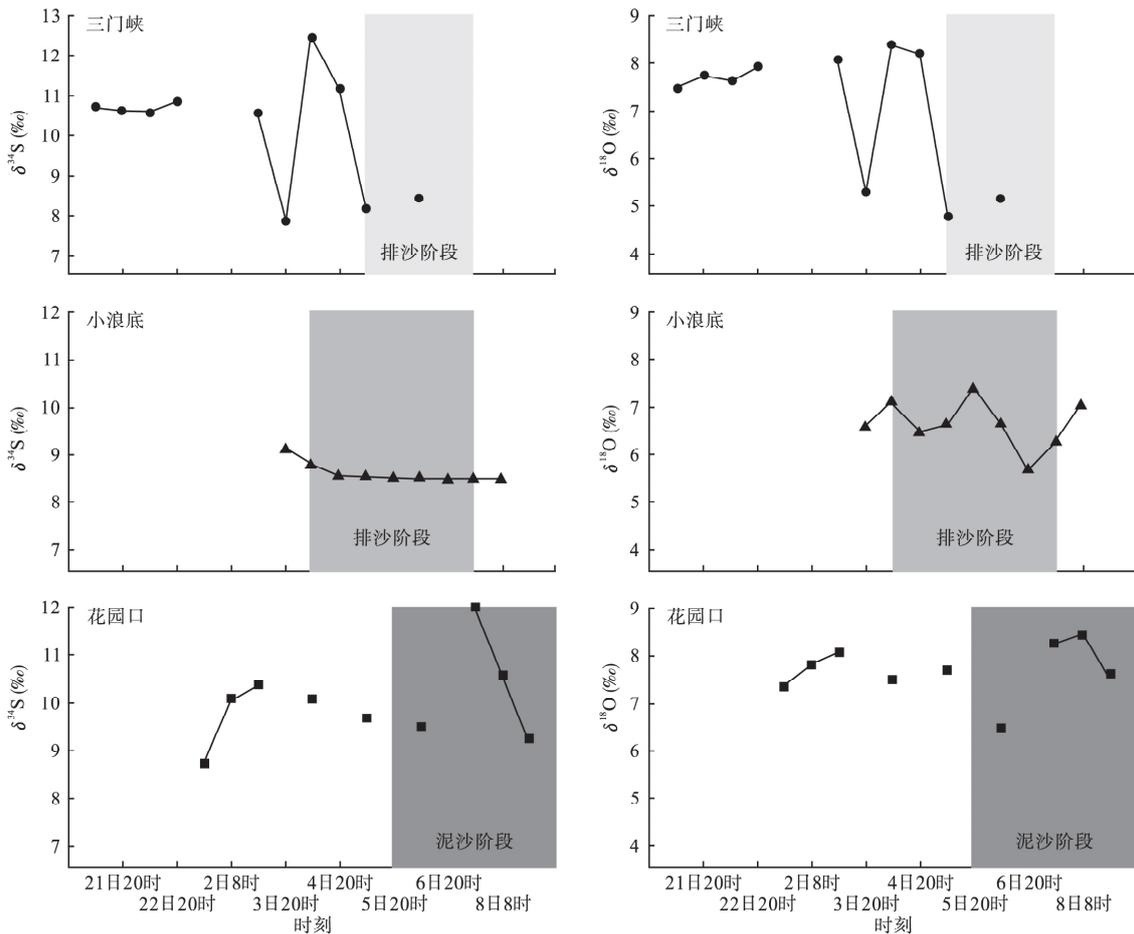


图4 2012年黄河水沙调控期间河水硫酸盐硫和氧同位素响应特征

Fig.4 Characteristics of sulfur and oxygen isotope values of dissolved sulfate in river water during water-sediment controlling in Yellow River in 2012

a-三门峡; b-小浪底; c-花园口。

库淤沉积物中有机硫以及硫化物氧化过程,此时河水来自硫化物产生的硫酸盐占据重要地位。

3.1.2 小浪底水文站河水硫酸盐硫和氧同位素对水沙调控的响应 黄河小浪底水库下泄水与上游三门峡水库下泄水以及下游花园口水文站河水的硫酸盐硫和氧同位素变化趋势不同。水沙调控期间黄河小浪底水库下泄清水和泥沙水的溶解性硫酸盐硫同位素变化幅度很小(8.5‰~9.1‰,均值为8.6‰,表1),氧同位素变化幅度稍大(5.6‰~7.4‰,均值为6.6‰,表1)。三门峡水库和小浪底水库之间没有大的河流汇入,三门峡水库下泄清水冲刷小浪底水库库尾淤泥,形成异重流,对小浪底水库起到搅拌作用,加之泥沙来自黄土高原,河水硫酸盐硫同位素与黄土层地下水硫同位素接近(+8.9‰)(张江华等,2009),故排沙阶段下泄水硫酸盐硫同位素变化不大(均值为8.6‰),与三门峡水库下泄泥沙水硫酸

盐硫同位素(均值为8.3‰)比较接近(图4a和4b)。7月4日8时泥沙含量开始增多,河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素出现降低趋势,显示有机硫和硫化物氧化产生硫酸盐特征,后有所增加,说明泥沙和上游来水逐渐混合均匀。7月5日20时至7月6日20时河水溶解性硫酸盐氧同位素逐渐降低(图4b),与上游万家寨水库泄清水冲刷三门峡水库淤泥有关,随着上游来水均匀混合,氧同位素恢复到先前水平(图4b)。

3.1.3 花园口水文站河水硫酸盐硫和氧同位素对水沙调控的响应 小浪底水文站至花园口水文站间黄河有伊洛河和沁河汇入,同时黄河水出小浪底水库后进入下游平原地带,河水硫酸盐来源变得复杂,不仅有上游来水的影响,而且两大支流汇入以及平原地区地下水的补给等对河水硫酸盐硫和氧同位素均有影响。

花园口水文站泥沙含量 7 月 5 日下午才开始逐渐增加,一直持续到 7 月 9 日。7 月 1 日 8 时至 7 月 5 日 8 时,河水流量逐渐降低(图 2c 和表 1),河水泥沙含量逐渐增加(图 2c 和表 1)。无论是泄清水阶段还是泄泥沙阶段花园口水文站河水硫酸盐硫同位素和氧同位素均值高于上游小浪底水文站河水(表 1 和图 3),说明黄河小浪底水文站与花园口之间混入硫酸盐(硫和氧同位素值均高于黄河河水本身硫酸盐硫和氧同位素组成),这种来源可能包括伊洛河河水、沁河河水、工业企业污水、生活污水以及地下水等。伊洛河河水和沁河河水混入是造成花园口水文站河水硫酸盐硫和氧同位素升高的重要原因,且泄泥沙阶段升高幅度高于泄清水阶段,与两条支流河水混入比例相对升高有关。其余潜在来源由于输入通量较低,对河水硫酸盐硫和氧同位素的影响有限。

3.2 黄河水沙调控期间河水硫酸盐来源及控制因素

3.2.1 河水溶解性硫酸盐来源及稳定同位素组成

河水溶解性硫酸盐来源一般包括硫化物矿物氧化、蒸发岩盐溶解、火山喷发 SO_2 以及工业排放 SO_2 等废气形成酸雨、化学肥料、合成洗涤剂、生活污水以及工矿企业废水等(Hosono *et al.*, 2007; 蒋颖魁等 2007; 李干蓉等 2009; Rock *et al.*, 2009; 张江华等 2009; Zhang *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2012; 张东等 2013; 李小倩等 2014)。

河水溶解性硫酸盐不同来源具有不同的硫和氧同位素组成特征:①大气降水硫酸盐硫和氧同位素组成范围较为宽泛。工业革命以来由于燃煤的影响,大气降水硫同位素范围为 0~5‰ 之间(Florian

Einsiedl *et al.*, 2005), 氧同位素值一般大于 +10‰ (Zhang *et al.*, 2015)。我国北方和南方地区大气降水硫酸盐硫同位素差异性与我国北方和南方燃煤中硫同位素差异性有很大关系(洪业汤等, 1994; 武瑶等 2013), 目前我国北方和南方地区大气降水硫同位素组成如表 2 所示, 总体而言我国大气降水硫酸盐硫同位素值南方地区小于北方地区, 一般认为大气降水对河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素影响较小(Lewicka-Szczebak *et al.*, 2009)。

②蒸发岩盐矿物石膏是河水硫酸盐重要来源之一, 其硫酸盐硫和氧同位素均较高。我国北方岩溶地区中奥陶统石膏硫同位素值范围 +20‰~+32‰(张江华等 2009), 宁夏清水营组中石膏硫同位素值为 +10.2‰(张江华等 2009)。

③煤系地层黄铁矿以及其他金属硫化物矿物氧化为硫酸盐也是河水硫酸盐重要来源。我国北方煤总硫的硫同位素均值为 +3.7‰(张江华等, 2009), 南方煤的硫同位素均值为 -0.3‰(洪业汤等, 1992)。硫化物矿物氧化为硫酸盐过程中氧来自于水和氧气, 并且产生的中间产物亚硫酸盐的氧与周围水的氧产生同位素交换作用, 因此造成来自硫化物氧化的硫酸盐氧同位素值较低(Kohl *et al.*, 2011)。

④人为输入包括生活污水、工业废水、化学肥料以及洗涤剂等, 这些来源产生的硫酸盐硫和氧同位素范围宽泛, 如生活污水中硫酸盐硫同位素组成范围为 +9.2‰~+10.6‰, 均值为 +10.0‰(Zhang *et al.*, 2015), 氧同位素组成范围为 +4.7‰~+7.6‰, 均值为 +7.5‰(Zhang *et al.*, 2015), 化学肥料中硫酸盐硫和氧同位素均值分别为 +4.9‰ 和 +12.6‰(Zhang *et al.*, 2015), 洗涤剂中硫酸盐硫和氧同位素均值分别为 +10.5‰ 和 +14.7‰(Zhang *et al.*, 2015)。

3.2.2 黄河水沙调控期间河水硫酸盐来源及控制因素分析 如图 5 所示, 三个站点河水流量与河水硫酸盐硫和氧同位素之间相关性不明显(图 5a 和 5c), 说明水沙调控期间黄河河水硫酸盐硫和氧同位素不随河水流量增加而发生明显变化, 这与泄清水阶段河水均来自于上游黄河水, 而黄河中游河水硫酸盐硫和氧同位素变化不大, 故下游河水与上游下泄清水硫酸盐硫和氧同位素接近。黄河中游河水硫酸盐硫同位素值较高, 这与中游气候干旱, 古蒸发岩盐溶解和黄土溶解有关(洪业汤等, 1995), 同时与中游接受沿途含有海相石膏成分的岩溶水补给有关(张江华等 2009)。

表 2 我国大气降水硫酸盐硫同位素组成表

Table 2 Sulfur isotope values of sulfate in precipitation in China

序号	地区	$\delta^{34}\text{S-rain}$ (‰)		出处
		范围	均值	
南方地区	1 广州	+1.9~+10.3	+5.5	张鸿斌等 2002
	2 三峡库区	-2.1~+6.1	+2.1	吴起鑫等 2012
	3 贵州贵阳	-12.0~+9.4	+2.8	肖红伟等 2011
	4 湖南衡阳	+3.0~+14.9	+6.1	姚文辉等 2003
	5 江西南昌	-3.5~+5.5	+0.9	乐淑葵等 2007
	6 武汉	+2.1~+7.3	+4.5	Li <i>et al.</i> 2013
	7 成都	-1.5~+6.6	+2.6	杜锋等 2012
北方地区	8 北京	+2.3~+12.8	+4.7	Zhu <i>et al.</i> 2016
	9 焦作	+3.5~+9.2	+5.9	Zhang <i>et al.</i> 2015
	10 西安	+8.7~+19.1	+13.4	Bai <i>et al.</i> 2014

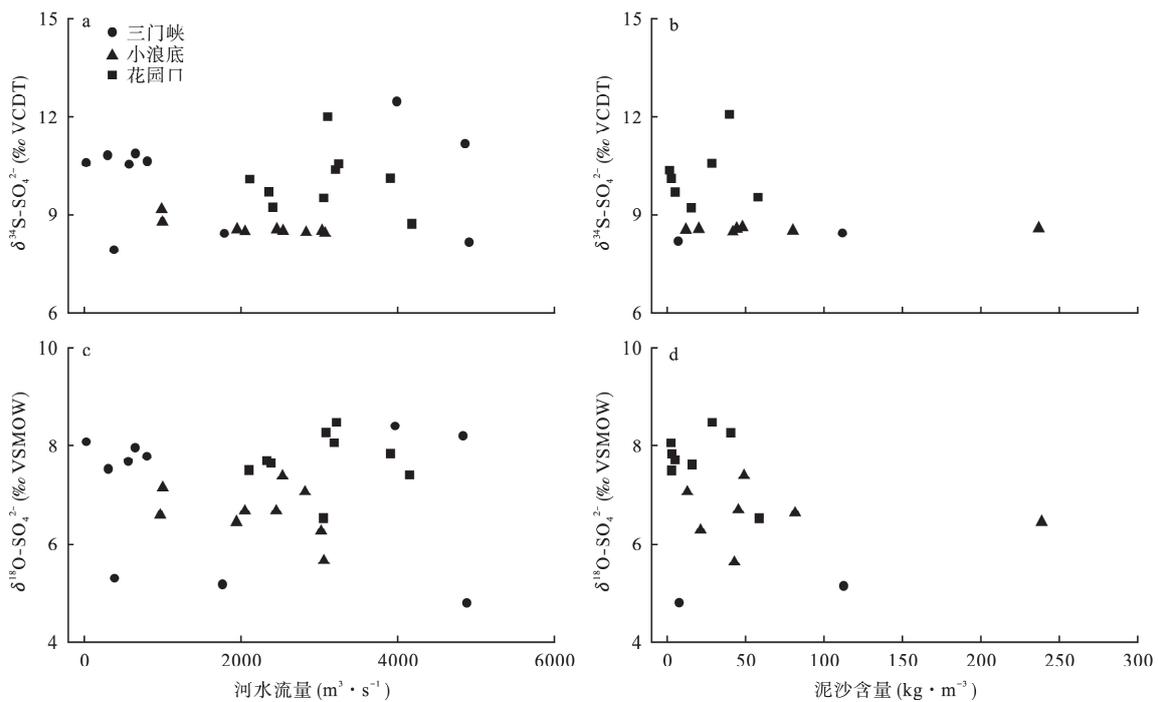


图5 2012年黄河水沙调控期间河水硫酸盐硫和氧同位素与河水流量和泥沙含量关系

Fig.5 Relationships among sulfur and oxygen isotope values of dissolved sulfate in river water and water flow rate and silt contents during water-sediment controlling in Yellow River in 2012

3个站点黄河泥沙含量与河水硫酸盐硫和氧同位素组成如图5b和5d所示,随着水库排泄泥沙量的增加,河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素呈现逐渐降低的趋势,其中硫同位素由10.6‰逐渐稳定在8.6‰左右(图5b),氧同位素则由7.6‰降低到5‰左右(图5d和表1)。泥沙含量增加与水库淤泥大量冲出有关,随着淤泥中有机硫和/或硫化物矿物等暴露在空气中,还原态硫逐渐氧化为硫酸盐,水中氧与空气中氧气均参与这一反应过程,其参与比例分别为87.5%和12.5%左右(Balci *et al.*, 2007)。水中氧同位素值一般为负值,花园口水文站空气中氧气的氧同位素值为+23.5‰,因此如果有水参与硫化物或有机硫氧化,产物硫酸盐的氧同位素会降低(Li *et al.*, 2011)。

如图6所示,3个站点河水硫酸盐硫和氧同位素组成主要介于硫化物氧化以及石膏溶解两个端源之间,洗涤剂、化学肥料以及大气沉降中硫酸盐在3个站点河水中的贡献比例不大(图6)。除了硫化物和石膏溶解以外,生活污水也是黄河河水硫酸盐的重要来源,其中三门峡水文站上游的西安地区以及三门峡市生活污水是该段河水硫酸盐的来源之一,黄河下游支流伊洛河河水硫酸盐受来自洛阳市、偃

师市以及巩义市城市生活污水以及工业废水的影响(张东等, 2013),沁河河水硫酸盐受土壤、石膏以及大气降水的控制(张东等, 2013),2条支流河水硫酸盐也是花园口水文站河水硫酸盐的重要来源(图6)。

3.3 黄河水沙调控对黄河河水硫循环的影响特征
黄河水沙调控过程与正常水库运行时的主要区别是排泄泥沙,造成原本沉积在泥沙中的有机碳被

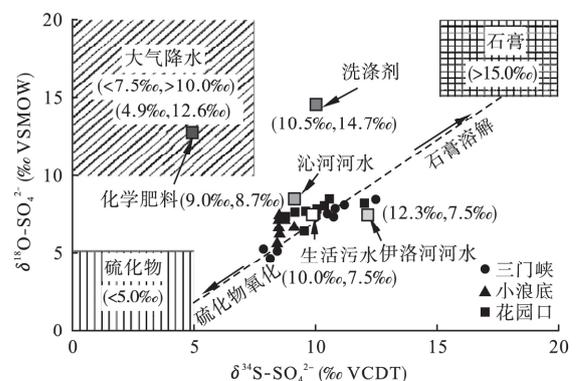


图6 2012年黄河水沙调控期间河水硫酸盐硫和氧同位素组成

Fig.6 Sulfur and oxygen isotope values of dissolved sulfate in river water during water-sediment controlling in Yellow River in 2012

重新释放出来,导致下游河水有机碳输出通量升高(张永领等,2015a,c)。沉积物环境中碳和硫耦合循环导致输出碳的同时,硫酸盐也会输出。由于本次研究没有对水体硫酸盐浓度进行测试,我们尝试借助硫酸盐硫和氧同位素来计算泥沙排放过程释放的硫酸盐的比例。

$$a\delta^{34}\text{S}_{\text{清水}} + b\delta^{34}\text{S}_{\text{来自硫化物}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{泥沙}} \quad (1)$$

$$a\delta^{18}\text{O}_{\text{清水}} + b\delta^{18}\text{O}_{\text{来自硫化物}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{泥沙}} \quad (2)$$

$$a + b = 1 \quad (3)$$

式中 a 为排泄泥沙时上游来的清水硫酸盐的比例, b 为排泄泥沙时来自泥沙中硫化物和有机硫的硫酸盐比例,二者共同构成了排泄泥沙时泥沙水中硫酸盐。

小浪底水库下泄泥沙水中硫酸盐来自于三门峡水库下泄清水以及小浪底水库沉积物,三门峡水库下泄清水的硫酸盐硫和氧同位素均值分别为 10.6‰ 和 7.6‰(表 1),下泄泥沙水的硫酸盐硫和氧同位素均值分别为 8.3‰ 和 5.0‰。小浪底水库清水来自上游三门峡,小浪底水库下泄泥沙水的硫酸盐硫和氧同位素均值分别为 8.6‰ 和 6.7‰(表 1)。硫化物和有机硫氧化过程中硫同位素分馏很小(Mayer *et al.*, 2010),产物硫酸盐氧同位素受水中氧同位素以及空气中氧同位素控制(Balci *et al.*, 2007),如公式(4)所示:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = X(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}) + (1-X)(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4-\text{O}_2}) \quad (4)$$

式中 $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4-\text{O}_2}$ 是硫酸盐与水及氧气间的氧同位素富集系数,分别为 +2.8‰ 和 -9.8‰(Balci *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2017)。下游花园口水文站附近黄河水体氢氧同位素变化不大(-8.5‰ ± 0.5‰),三门峡水库下泄清水的氢氧同位素未测定,故我们选择花园口水文站河水水体氧同位素均值代表三门峡水库下泄清水的氧同位素均值。按照水中氧与空气中氧反应比例 7 : 1 计算(Balci *et al.*, 2007),硫化物和有机硫氧化产生的硫酸盐氧同位素值应为 -3.2‰,因此,我们借助硫酸盐氧同位素计算得出三门峡水库调沙阶段河水溶解性硫酸盐来自硫化物氧化产生的硫酸盐比例约 24.2%,小浪底水库调沙阶段河水溶解性硫酸盐来自硫化物氧化产生的硫酸盐比例约 8.8%。二者差异性说明三门峡水库与小浪底水库沉积环境有所不同,两个水库 SO_4^{2-} 含量差异可能不大,但是三门峡水库首先吸纳上游西安等地以及三门峡市的生活污水,然后再排泄进

入小浪底水库,二者营养化程度差异会导致水库底部硫酸盐还原速率不同,三门峡水库底部硫酸盐还原速率大,硫酸盐硫同位素分馏大,产生更多的富集轻硫同位素硫化氢气体,因此显示更多的硫化物贡献。

因此,借助黄河水沙调控期间河水和泥沙水硫酸盐硫和氧同位素,说明黄河水沙调控改变水库底部沉积环境,释放更多的硫酸盐进入水体,其中三门峡水库泥沙调控释放约 24.2% 的来自硫化物氧化产生的硫酸盐进入水体,小浪底水库则释放约 8.8% 的来自硫化物氧化产生的硫酸盐进入水体。

4 结论与展望

黄河中游水沙调控工程对黄河流域元素循环过程产生重要影响。黄河水沙调控过程中下泄清水以及下泄泥沙水的硫酸盐硫和氧同位素值差异明显,说明调沙过程中三门峡水库和小浪底水库底部沉积物被冲起并暴露在空气中,其中的硫化物和有机硫等发生氧化过程产生新的硫酸盐进入河水,导致河水硫酸盐硫和氧同位素值偏负。经计算三门峡水库泥沙下泄过程重新释放的硫酸盐比例约为 24.2%,小浪底水库泥沙下泄过程重新释放的硫酸盐比例约 8.8%,二者差异与水库底部沉积环境以及硫酸盐还原速率不同有关。

黄河中游水沙调控对河水硫循环研究得出初步结果,但仍有许多问题,主要包括:(1)三门峡水库和小浪底水库底部沉积物中硫酸盐以及硫化物的含量及形态在剖面上如何分布的;(2)上游来水硫酸盐硫和氧同位素值有何变化规律;(3)调沙过程中水的氧同位素值如何变化以及硫酸盐含量如何变化。以上问题的解决有利于真正弄清楚黄河水沙调控对黄河流域硫循环的影响途径和影响过程。

参考文献

- 敖亮,单保庆,张洪,等. 2012. 三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价. 环境科学, 33(4): 1176-1181.
- 陈建国,周文浩,陈强. 2012. 小浪底水库运用十年黄河下游河道的再造床. 水利学报, 43(2): 127-135.
- 程柳,毛宇翔,麻冰涓,等. 2015. 汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化. 环境科学, 36(1): 121-129.
- 杜锋,杨周,李晓东. 2012. 成都市大气降水的硫同位素组成特征. 全国同位素地质新技术新方法与应用学术讨论会, 136.
- 郭庆超,胡春宏,陆琴,等. 2003. 三门峡水库不同运用方式对降低潼关高程作用的研究. 泥沙研究, (1): 1-9.

- 何姜毅,张东,赵志琦. 2017. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征. *生态学杂志*, **36**(5): 1390-1401.
- 洪业汤,顾爱良. 1995. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起. *第四纪研究*, **15**(4): 360-366.
- 洪业汤,张鸿斌,朱詠焯,等. 1992. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏. *中国科学: 化学生命科学地学*, (8): 868-873.
- 洪业汤,张鸿斌,朱詠焯,等. 1994. 中国大气降水的硫同位素组成特征. *自然科学进展: 国家重点实验室通讯*, (6): 741-745.
- 蒋颖魁,刘丛强,陶发祥,2007. 贵州乌江水系河水硫同位素组成特征研究. *水科学进展*, **18**(4): 558-565.
- 乐淑葵,潘家永,陈益平,等. 2007. 南昌市雨水和湖水硫同位素特征的研究. *地球与环境*, **35**(4): 297-302.
- 李干蓉,刘丛强,陈椽,等. 2009. 丰水期乌江上游干流水库-河流体系硫同位素组成. *长江流域资源与环境*, **18**(4): 350-355.
- 李小倩,刘运德,周爱国,等. 2014. 长江干流丰水期河水硫酸盐同位素组成特征及其来源解析. *地球科学* **39**(11): 1547-1554.
- 宋柳霆,刘丛强,王中良,等. 2008. 贵州枫湖硫酸盐来源及循环过程的硫同位素地球化学研究. *地球化学*, **37**(6): 36-44.
- 索乾善,毛宇翔,张飞鹏,等. 2013. 小浪底水库鱼体汞的污染现状. *环境化学*, **32**(11): 2030-2036.
- 王腊春,陈晓玲,储同庆. 1997. 黄河、长江泥沙特性对比分析. *地理研究*, **16**(4): 71-79.
- 王中良,刘丛强,朱兆洲,2007. 中国西南喀斯特湖泊硫酸盐来源的硫同位素示踪研究. *矿物岩石地球化学通报*, **26**(s1): 580-581.
- 吴起鑫,韩贵琳. 2012. 三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究. *环境科学*, **33**(7): 2145-2150.
- 武瑶,徐志方. 2013. 大气降水中稳定同位素研究进展. *地球与环境*, **41**(6): 688-695.
- 肖红伟,肖化云,龙爱民,等. 2011. 贵阳大气降水硫同位素地球化学特征. *地球化学*, **40**(6): 559-565.
- 姚文辉,陈佑蒲,刘坚,等. 2003. 衡阳大气硫同位素组成环境意义的研究. *环境科学研究*, **16**(3): 3-5.
- 张东,黄兴宇,李成杰. 2013. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源. *水科学进展*, **24**(3): 418-426.
- 张鸿斌,胡霭琴,卢承祖,等. 2002. 华南地区酸沉降的硫同位素组成及其环境意义. *中国环境科学*, **22**(2): 165-169.
- 张江华,梁永平,王维泰,等. 2009. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例. *中国岩溶*, **28**(3): 235-241.
- 张永领,董玉龙,张东. 2015a. 在三门峡水库影响下黄河有机碳的输送特征. *地理科学*, **35**(7): 912-918.
- 张永领,杨小林,张东. 2015b. 小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 pCO₂ 特征及扩散通量. *环境科学*, **36**(1): 40-48.
- 张永领,王明仕,董玉龙. 2015c. 黄河小浪底水库水沙调控对 DOC 输送的影响. *环境科学*, **36**(4): 1249-1255.
- Bai L, Wang ZL. 2014. Anthropogenic influence on rainwater in the Xi'an City, Northwest China: Constraints from sulfur isotope and trace elements analyses. *Journal of Geochemical Exploration*, **137**: 65-72.
- Balci N, Shanks WC, Mayer B, et al. 2007. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 3796-3811.
- Bao H. 2006. Purifying barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution. *Analytical Chemistry*, **78**: 304-309.
- Brunner B, Bernasconi SM, Kleikemper J, et al. 2005. A model for oxygen and sulfur isotope fractionation in sulfate during bacterial sulfate reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 4773-4785.
- Clark ID, Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York: CRC press.
- Couture RM, Gobeil C, Tessier A. 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 1238-1255.
- Drzewicki W, Trojanowska-Olichwer A, Jędrysek MO, et al. 2017. The variability of δ³⁴S and sulfur speciation in sediments of the Sulejów dam reservoir (Central Poland). *Chemie der Erde-Geochemistry*, **77**: 147-157.
- Feng JL, Feng C, Hu HP. 2017. Isotopic study of the source and cycle of sulfur in the Yamdrok Tso basin, Southern Tibet, China. *Applied Geochemistry*, **85**: 61-72.
- Florian Einsiedl A, Mayer B. 2005. Sources and processes affecting sulfate in a karstic groundwater system of the Franconian Alb, Southern Germany. *Environmental Science & Technology*, **39**: 7118-7125.
- Holmer M, Storkholm P. 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: A review. *Freshwater Biology*, **46**: 431-451.
- Hosono T, Nakano T, Lgeta A, et al. 2007. Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: Use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis. *Science of the Total Environment*, **384**: 342-354.
- Kohl I, Bao H. 2011. Triple-oxygen-isotope determination of molecular oxygen incorporation in sulfate produced during abiotic pyrite oxidation (pH = 2 - 11). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 1785-1798.
- Lewicka-Szczepak D, Trojanowska A, Drzewicki W, et al. 2009. Sources and sinks of sulphate dissolved in lake water of a dam reservoir: S and O isotopic approach. *Applied Geochemistry*, **24**: 1941-1950.
- Li XD, Bao H, Gan Y, et al. 2013. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. *Atmospheric Environment*, **81**: 591-599.
- Li XD, Liu CQ, Liu XL, et al. 2011. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **42**: 370

- 380.
- Liu C. 2008. Changes in runoff and sediment yield along the Yellow River during the period from 1950 to 2006. *Journal of Environmental Informatics* , **12**: 129-139.
- Mayer B , Shanley JB , Bailey SW , *et al.* 2010. Identifying sources of stream water sulfate after a summer drought in the Sleepers River watershed (Vermont , USA) using hydrological , chemical , and isotopic techniques. *Applied Geochemistry* , **25**: 747-754.
- Ran L , Lu X , Xin Z. 2014. Erosion-induced massive organic carbon burial and carbon emission in the Yellow River basin , China. *Biogeosciences* , **11**: 945-955.
- Rock L , Mayer B. 2009. Identifying the influence of geology , land use , and anthropogenic activities on riverine sulfate on a watershed scale by combining hydrometric , chemical and isotopic approaches. *Chemical Geology* , **262**: 121-130.
- Xie L , Spiro B , Wei G. 2016. Purification of BaSO₄ precipitate contaminated with organic matter for oxygen isotope measurements ($\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$). *Rapid Communications in Mass Spectrometry* , **30**: 1727-1733.
- Yuan F , Mayer B. 2012. Chemical and isotopic evaluation of sulfur sources and cycling in the Pecos River , New Mexico , USA. *Chemical Geology* , **291**: 13-22.
- Zhang D , Li XD , Zhao ZQ , *et al.* 2015. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain. *Applied Geochemistry* , **52**: 43-56.
- Zhang M , Wang S , Ma G , *et al.* 2010. Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang , China. *Science China: Earth Sciences* , **53**: 1717-1725.
- Zhu G , Guo Q , Chen T , *et al.* 2016. Chemical and sulfur isotopic composition of precipitation in Beijing , China. *Environmental Science and Pollution Research* , **23**: 5507-5515.
- Valiente N , Carrey R , Otero N , *et al.* 2017. Tracing sulfate cycling in the hypersaline Pétrola Lake (SE Spain) : A combined isotopic and microbiological approach. *Chemical Geology* , **473**: 74-89.
-
- 作者简介 张 东 ,副教授 ,主要从事环境地球化学研究。
E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn
责任编辑 魏中青
-