

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所
博士后 研究工作 报告

硫酸参与岩石矿物化学风化过程研究

—以黄河流域和西南三江流域为例

张 东

工作完成日期 2014年4月—2017年4月

报告提交日期 2017年4月

中国科学院地球化学研究所

2017年4月

硫酸参与岩石矿物化学风化过程研究

—以黄河流域和西南三江流域为例

STUDY OF ROCK CHEMICAL WEATHERING BY SULURIC ACID
—CASES STUDY IN YELLOW RIVER AND SOUTHWEST THREE RIVER
BASIN

博 士 后 姓 名 张 东

流动站（一级学科）名称 环境科学与工程

专 业（二级学科）名称 环境科学

研究工作起始时间 2014年4月4日

研究工作期满时间 2017年4月11日

中国科学院地球化学研究所

2017年4月

声 明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化学研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名：_____日期：_____年____月____日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密（____年）（保密的论文在解密后应遵守此规定）

博士后签名：_____

合作导师签名：_____

日期：_____年____月____日

内 容 摘 要

研究着眼于硫酸参与岩石化学风化过程净释放 CO₂ 影响大气 CO₂ 收支平衡这一科学问题, 选择黄河流域和西南三江流域作为研究对象, 通过水化学以及硫酸盐硫和三氧同位素方法, 识别硫化物氧化过程, 计算产生硫酸的量, 进而计算硫酸参与岩石风化过程产生的 CO₂ 净释放量。研究主要得出以下几点结论:

(1) 黄河流域河水溶解性阳离子含量(均值为 7940 μ eq/L)显著高于全球河水均值(1250 μ eq/L), 上游唐乃亥站、青铜峡站、中游花园口站以及下游济南站河水总溶解性阳离子含量均值分别为 4810、7911、9161 和 10301 μ eq/L, 呈现往下游逐渐增加的趋势; 西南三江河水溶解性阳离子含量均值分别为: 金沙江, 3982 μ eq/L、澜沧江, 4713 μ eq/L、怒江, 2980 μ eq/L, 显示澜沧江河水溶解性阳离子含量高于金沙江和怒江, 但均低于黄河流域四个站点河水。

(2) 黄河流域唐乃亥、青铜峡、花园口和济南站点河水水化学类型分别为 HCO₃-Ca 型、HCO₃-SO₄-Ca-Na 型、HCO₃-SO₄-Ca-Na 型和 HCO₃-SO₄-Na-Ca 型, 花园口和济南站河水个别月份为 Cl-Na 型; 金沙江、澜沧江和怒江河水水化学类型分别为 HCO₃-Ca 型、HCO₃-SO₄-Ca-Mg 型和 HCO₃-SO₄-Ca-Mg 型, 金沙江个别月份为 HCO₃-Cl-Ca-Na 型。

(3) 黄河流域河水硫酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)组成范围分别为-6.1~+16.4‰、-4.1~+11.5‰和-0.254~+0.079‰, 均值分别为+5.7‰、+4.9‰和-0.059‰, 唐乃亥、青铜峡、花园口和济南河水硫酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)均值分别为+0.3‰、+0.8‰和-0.056‰、+5.4‰、+6.5‰和-0.101‰、+8.4‰、+5.6‰和-0.017‰以及+8.1‰、+6.4‰和-0.086‰。空间上 $\delta^{34}\text{S}$ 表现为往下游逐渐增加的趋势, $\delta^{18}\text{O}$ 值在花园口站略有降低, $\Delta^{17}\text{O}$ 均值在花园口站最高, 济南和青铜峡站最低。金沙江、澜沧江和怒江流域河水硫酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)均值分别为+3.4‰、+3.2‰和-0.149‰、+4.3‰、+4.9‰和-0.191‰以及+2.3‰、-2.2‰和-0.144‰。澜沧江河水具有较高的硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)均值, 怒江硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)均值最低, 金沙江次之。

(4) 黄河流域不同站点河水 NO₃⁻含量呈现从上游到下游逐渐升高的趋势, 并同时呈现丰水期最低, 2 月份和 3 月份左右达到最高的趋势, 显示人为输入以及冰融期土壤溶解的影响。下游花园口和济南站河水 5 月份和 6 月份左右 NO₃⁻含量略微升高可能与农田灌溉水退水有关。西南三江流域河水一般在 5 月份、12 月份以及 3 月份会受到农业施肥、生活污水以及化学肥料等的影响。但是总体而言人类活动对西南三江河水溶解性离子贡献不大。

(5) 依据黄河流域以及西南三江流域硫化物和石膏端源硫同位素, 结合二元混合模型, 计算硫化物来源的硫酸的比例, 发现黄河唐乃亥、青铜峡、花园口和济南站点硫化物来

源的比例均值分别为 72.9、54.0、42.9 和 44.2%；金沙江、澜沧江和怒江河水硫化物来源比例均值分别为 66.5、59.2 和 74.8%。由此带来的 CO₂ 净释放在黄河流域唐乃亥、青铜峡、花园口以及济南站点分别为 5.7、28.4、20.6 和 15.9×10⁹ mol/a，金沙江、澜沧江和怒江流域分别为 11.3、13.8 和 18.3×10⁹ mol/a。

与前人研究结果比较，黄河流域硫酸风化产生的 CO₂ 净释放量与硅酸盐风化消耗的 CO₂ 量相当，西南三江流域硫酸风化产生的 CO₂ 净释放量则高于硅酸盐风化消耗的 CO₂ 量，因此硫酸参与岩石风化过程在全球大气 CO₂ 平衡中的作用应该引起足够的重视。

关键词：硫酸，岩石化学风化，大气 CO₂ 收支平衡，黄河流域，西南三江流域

Abstract

The mechanism of rock chemical weathering by sulfuric acid and following net-release of CO₂ into atmosphere is still not clear. To elucidate this scientific problem, the Yellow River Basin (YRB) and Southwest Three River Basin (STRB) were selected as objectives, and hydrochemical analysis together with both sulfur and three oxygen isotopes in sulfate were also used to identify the oxidation process of sulfide minerals and calculate the amount of sulfuric acid and the net-release of CO₂ during rock weathering by sulfuric acid. The results demonstrated that:

(1) Contents of dissolved cations in river water in YRB with average of 7940 μ eq/L were higher than the average value (1250 μ eq/L) in global river water. The average dissolved cation concentrations in upstream Tangnaihai (TNH), Qingtongxia (QTX), Huayuankou (HYK), and Jinan (JN) were 4810, 7911, 9161 and 10301 μ eq/L respectively with the trend of increasing as water flew. The average dissolved cation concentrations in Jinsha River (JS), Lancang River (LC) and Nujiang River (NJ) were 3982 μ eq/L, 4713 μ eq/L and 2980 μ eq/L respectively with higher contents in LC but all lower than those in YRB.

(2) The hydrochemical types in TNH, QTX, HYK, and JN in YRB were HCO₃-Ca, HCO₃-SO₄-Ca-Na, HCO₃-SO₄-Ca-Na and HCO₃-SO₄-Na-Ca, respectively, and Cl-Na was also dominated in HYK and JN in some individual months. JS, LC, and NJ had HCO₃-Ca, HCO₃-SO₄-Ca-Mg and HCO₃-SO₄-Ca-Mg hydrochemical types with HCO₃-Cl-Ca-Na in JS in some months.

(3) The $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O}=\delta^{17}\text{O}'-0.5305\delta^{18}\text{O}'$) values of river water in YRB ranged from -6.1~+16.4‰, -4.1~+11.5‰ and -0.254~+0.079‰ with the average values of +5.7‰, +4.9‰ and -0.059‰, respectively. The average values of $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ in river water in TNH, QTX, HYK, and JN were +0.3‰, +0.8‰, -0.056‰, and +5.4‰, +6.5‰, -0.101‰, and +8.4‰, +5.6‰, -0.017‰, and +8.1‰, +6.4‰, -0.086‰. The $\delta^{34}\text{S}$ values increased as the water flew, but HYK had low $\delta^{18}\text{O}$ value and high $\Delta^{17}\text{O}$ value, and JN and QTX had low $\Delta^{17}\text{O}$ values. The average values of $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ in river water in JS, LC and NJ were +3.4‰, +3.2‰, -0.149‰, and +4.3‰, +4.9‰, -0.191‰, and +2.3‰, -2.2‰, -0.144‰ respectively. LC had high dual sulfate isotope values, but NJ had low ones, and JS had the median ones.

(4) The NO₃⁻ contents increased from the upstream to the downstream with lowest values in wet seasons, and highest values in around Feb and Mar, indicating human activities and soil dissolution in ice-melt. The increased NO₃⁻ contents in HYK and JN were constrained with agricultural irrigation water returning into river water. The river water in STRB were affected by

manure, sewage water, and fertilizers in mainly May, Dec, and Mar, respectively. But totally human activities had little effect on the dissolved ions in STRB.

(5) The ratios of sulfuric acid from sulfide oxidation were calculated by two endmember models with the sulfur isotopes of sulfide minerals and gypsum in YRB and STRB, and the results indicated the average ratios of sulfuric acid in TNH, QTX, HYK and JN were 72.9, 54.0, 42.9 and 44.2% respectively, and were 66.5, 59.2 and 74.8% in JS, LC and NJ, respectively. The net-release of CO₂ were 5.7, 28.4, 20.6 and 16.4×10⁹ mol/a in TNH, QTX, HYK, and JN, and were 11.3, 13.8 and 18.3×10⁹ mol/a in JS, LC and NJ.

Compared with the other results, the net-release of CO₂ in YRB was mostly equal to the amount of consumed CO₂ by silicate weathering, and net-release CO₂ was more than the consumed CO₂ by silicate weathering in STRB. These findings indicated that rock weathering by sulfuric acid played an important role in the global atmospheric CO₂ sequestration and should be paid more attentions.

Keywords: Sulfuric acid, Rock chemical weathering, Atmospheric CO₂ sequestration, Yellow River Basin, Southwest Three River Basin.

目 录

1 前 言.....	1
1.1 国内外研究现状.....	2
1.1.1 全球碳库及碳循环过程.....	2
1.1.2 全球主要硫库及硫循环过程.....	4
1.1.3 硫循环过程与大气 CO ₂ 平衡.....	6
1.1.4 硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化过程.....	8
1.2 研究方案.....	10
1.3 研究特色与创新.....	10
2 研究方法.....	12
2.1 研究区概况.....	12
2.1.1 黄河流域.....	12
2.1.2 西南三江流域.....	12
2.2 采样方法.....	14
2.2.1 黄河流域.....	14
2.2.2 西南三江流域.....	14
2.3 室内分析.....	14
2.3.1 水化学指标分析.....	14
2.3.2 同位素指标测试.....	14
2.4 质量控制.....	15
3 研究结果.....	16
3.1 流域河水离子含量组成特征.....	16
3.1.1 黄河流域.....	16
3.1.2 西南三江流域.....	17
3.2 流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成特征.....	19
3.2.1 黄河流域.....	19
3.2.2 西南三江流域.....	19
3.2.3 发源于青藏高原河流硫酸盐硫和氧同位素比较.....	20
4 讨论.....	22
4.1 流域河水水化学组成时空变化特征.....	22
4.1.1 黄河流域.....	22
4.1.2 西南三江流域.....	23

4.2 流域河水水化学组成的控制因素.....	26
4.2.1 水-岩相互作用	26
4.2.2 人为活动影响.....	27
4.3 硫酸参与岩石化学风化过程的同位素示踪研究.....	30
4.3.1 流域河水硫酸盐来源的硫和氧同位素组成时间变化特征.....	30
4.3.2 流域河水硫酸盐来源的硫和氧同位素示踪.....	36
4.4 硫酸参与流域化学风化过程 CO ₂ 净释放量	45
4.4.1 硫酸参与流域化学风化过程 CO ₂ 净释放量	45
4.4.2 硫酸参与岩石化学风化释放 CO ₂ 量的控制因素	46
5 结论.....	48
参考文献.....	49
致谢.....	54
博士生期间发表的学术论文，专著.....	55
博士后期间发表的学术论文，专著.....	56
个人简历.....	57
永久通信地址.....	59

表格目录

表 1 全球重要碳库及碳容量.....	2
表 2 全球主要硫库及硫容量表.....	4
表 3 海洋中离子的停留时间表.....	7
表 4 正演模型常用离子比值一览表.....	8
表 5 不同河流岩石化学风化产生的大气 CO ₂ 收支情况.....	10
表 6 黄河流域河水水化学组成统计结果表.....	16
表 7 西南三江流域河水水化学组成统计结果表.....	18
表 8 发源于青藏高原河流水体硫酸盐硫和氧同位素组成.....	20
表 9 黄河流域河水溶解性离子间相关性.....	28
表 10 金沙江流域河水溶解性离子间相关性.....	29
表 11 澜沧江流域河水溶解性离子间相关性.....	29
表 12 怒江流域河水溶解性离子间相关性.....	29
表 13 黄河流域及西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成.....	36
表 14 黄河流域及西南三江流域河水硫化物来源的比例.....	39
表 15 黄河流域及西南三江流域河水氧气参与硫化物氧化的比例.....	42
表 16 黄河流域及西南三江流域 CO ₂ 净释放量.....	45

图目录

图 1 全球碳循环示意图.....	3
图 2 全球硫库及硫循环过程示图.....	5
图 3 硫化物矿物氧化参与岩石化学风化过程示意图.....	6
图 4 黄河流域地质图.....	12
图 5 研究区地质示意图.....	13
图 6 黄河流域和西南三江流域河水 piper 三角图.....	17
图 7 黄河流域和西南三江流域河水硫酸盐同位素组成.....	21
图 8 黄河流域不同站点河水水化学组成的时间变化特征.....	22
图 9 金沙江流域河水水化学组成时间变化特征.....	24
图 10 澜沧江流域河水水化学组成时间变化特征.....	25
图 11 怒江流域河水水化学组成时间变化特征.....	26
图 12 流域河水离子关系图.....	27
图 13 黄河流域不同站点河水 NO ₃ ⁻ 含量时间变化(a)以及[NO ₃ ⁻]/[Na ⁺]和[Cl ⁻]/[Na ⁺]摩尔浓度比值关系图(b).....	28

图 14 三江流域河水硝酸盐时间变化特征.....	30
图 15 唐乃亥站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征.....	31
图 16 青铜峡站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征.....	32
图 17 花园口站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征.....	32
图 18 济南站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征.....	33
图 19 西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征.....	34
图 20 流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成.....	37
图 21 流域河水硫酸盐氧同位素组成.....	38
图 22 黄河流域唐乃亥站点河水硫化物氧化比例的时间变化.....	39
图 23 黄河流域青铜峡站河水硫化物氧化比例的时间变化.....	40
图 24 黄河流域花园口站河水硫化物氧化比例的时间变化.....	40
图 25 黄河流域济南站河水硫化物氧化比例的时间变化.....	41
图 26 西南三江流域河水硫化物氧化比例的时间变化.....	41
图 27 黄河流域唐乃亥站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化.....	43
图 28 黄河流域青铜峡站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化.....	43
图 29 黄河流域花园口站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化.....	44
图 30 黄河流域济南站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化.....	44
图 31 西南三江流域河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化.....	45
图 32 黄河流域河水输沙量与 CO ₂ 净释放量关系图	47
图 33 流域河水 pH 值与 CO ₂ 净释放量的关系图	47

1 前 言

碳循环和全球气候变化密切相关，不同碳库之间碳的转移机制和通量是气候变化研究的核心问题之一(Gaillardet et al., 1999; 唐文魁等, 2014)。流域化学风化过程是海陆物质交换的主要环节，也是全球碳循环中的关键环节，因此研究流域化学风化过程及输出通量显得十分重要(唐文魁等, 2014; 姚冠荣和高全洲, 2007)。大陆环境控制大气 CO₂ 汇的两个主要过程，分别为(1)岩石化学风化过程吸收 CO₂ 并以溶解态重碳酸根形式储存；(2)光合作用吸收 CO₂ 并以有机碳形式转移(Beaulieu et al., 2011; Gaillardet et al., 1999; Li et al., 2014; 金章东等, 2005)。在百万年时间尺度上，陆地碳酸盐岩化学风化过程并不是碳汇，因为该过程吸收 CO₂ 转变而来的溶解态重碳酸根被运移至海洋后将以碳酸盐形式沉淀下来并释放出等量的 CO₂(Gaillardet et al., 1999; 刘丛强等, 2008)。硅酸盐类化学风化过程与之不同，因为含钙和镁的硅酸盐矿物风化过程吸收大气 CO₂ 转变为重碳酸根，进入海洋后最终以碳酸盐形式固定下来，是大气 CO₂ 的净碳汇，对大气 CO₂ 含量产生直接影响(Gaillardet et al., 1999; Li et al., 2014; 刘丛强等, 2008)，是气候变化的关键驱动力(Rai et al., 2010)。控制岩石化学侵蚀的主要因素包括地质条件以及气候类型等(Gaillardet et al., 1999)，地质条件中的首要因素是岩石类型，蒸发盐（盐岩和石膏）是最容易受到侵蚀的，其次是碳酸盐岩，硅酸盐类的抗风化能力则最强(Gaillardet et al., 1999; Meybeck, 1987)。

弱酸参与岩石化学反应是地表岩石/矿物风化过程的重要机制之一。碳酸和硫酸均可参与碳酸盐岩化学风化过程，但是硫酸参与流域碳酸盐岩化学风化的作用机理与碳酸的风化作用不同，因为硫酸与碳酸盐矿物反应生成重碳酸根全部来源于碳酸盐矿物，而碳酸盐矿物二次沉淀后会向大气净释放 CO₂(李军等, 2010; 刘丛强等, 2008)，因此碳酸盐岩的硫酸风化机制及其与区域碳循环的关系是科学家们关心的科学问题(刘丛强等, 2008)。

河水硫酸盐来源主要包括含硫蒸发盐矿物溶解(如石膏)、硫化物氧化溶解、大气硫酸盐、化学肥料、合成洗涤剂、生活污水以及矿山废水等(Brenot et al., 2007; Hosono et al., 2007; Killingsworth and Bao, 2015; Li et al., 2015; Otero et al., 2007; Otero et al., 2008; Rock and Mayer, 2009; Tuttle et al., 2009; Yuan and Mayer, 2012; 张东等, 2013)。河水硫酸盐来源复杂，如何准确提取来自硫化物矿物氧化过程以及大气 SO₂ 氧化形成硫酸的比例，是量化硫酸参与碳酸盐矿物和硅酸盐矿物化学风化过程的关键步骤，本研究报告将研究重点放在如何准确量化河水硫酸盐来源及硫酸的贡献比例，并准确计算硫酸参与岩石矿物化学风化过程引起的 CO₂ 净释放量。研究报告选择我国黄河流域和西南三江流域作为研究对象，通过高密度时间序列采样，借助硫酸盐硫和氧同位素，准确计算黄河流域以及西南三江流域硫酸参与岩石矿物化学风化过程 CO₂ 净释放量，并分析该 CO₂ 净释放量的影响因素。**研究目标包括：**① 流域河水溶解性硫酸盐含量、硫和氧同位素组成的时间和空

间变化特征；② 流域河水溶解性硫酸盐来源及时间和空间变化特征；③ 硫酸参与流域碳酸盐岩矿物化学风化过程 CO₂ 净释放量及影响因素。

1.1 国内外研究现状

1.1.1 全球碳库及碳循环过程

(1) 全球主要碳库及碳容量

全球重要的碳库主要包括大气圈、海洋、岩石圈、生物圈、陆地水圈以及化石燃料等(表 1)(Falkowski et al., 2000)，其中全球碳酸盐岩中的碳库容量近 $10^{17}t$ ($10^8 Pg C$)，占全球总碳量的 99.55%，是地球上最主要的碳库(翁金桃, 1995)。大气圈碳库容量为 720 Pg C，海洋碳库容量为 $3.84 \times 10^5 Pg C$ ，植物碳库容量为 $4.93 \times 10^2 Pg C$ ，土壤碳库容量为 $1.18 \times 10^3 Pg C$ ，陆地净初级生产力为 $60 Pg C \cdot a^{-1}$ (Cox et al., 2000)，陆地表面森林覆盖面积超过 4.1×10^9 公顷，森林和土壤碳库容量合计为 1673 Pg C，低纬度、中纬度和高纬度占比分别为 37%、14%和 49%(Dixon et al., 1994)。化石燃料碳库碳容量为 $4.13 \times 10^3 Pg C$ ，其中煤中碳容量最多($3.51 \times 10^3 Pg C$)(表 1)。

表 1 全球重要碳库及碳容量

Table 1. Carbon pools in the major reservoirs on Earth

碳库	碳容量(Pg C)	
大气	720	
海洋	总无机碳	37400
	表层无机碳	670
	深层无机碳	36730
	总有机碳	1000
	合计	38400
岩石圈	沉积碳酸盐	>60000000
	油岩	15000000
陆地生物圈	活体生物量	600-1000
	死体生物量	1200
	合计	2000
水圈	1-2	
化石燃料	煤	3510
	石油	230
	气	140
	其他(泥炭)	250
	合计	4130

(2) 全球碳循环过程

全球碳循环过程主要包括：化石燃料燃烧以及土地利用类型变化过程释放 CO₂、陆地植物吸收 CO₂、海洋吸收 CO₂ 和岩石风化过程吸收 CO₂ 等。全球大气 CO₂ 浓度不断升高，由工业化前(1750 年)的 $280 \pm 10 ppm$ 增加值当前的 380 ppm(Falkowski et al., 2000; 曲建升等, 2003)。全球碳循环过程如图 1 所示，其中化石燃料燃烧以及土地利用类型改变向

大气净释放 CO₂ 量分别为 5.4±0.5 Pg C·a⁻¹ 和 1.6±1.0 Pg. C·a⁻¹，海洋净吸收的大气 CO₂ 量为 2.0±0.8 Pg. C·a⁻¹，但是大气碳库净增加量为 3.2±0.1 Pg. C·a⁻¹，因此 1.8±1.4 Pg. C·a⁻¹ 不能平衡(Dixon et al., 1994)。Liu 和 Dreybrodt(2015)指出这一丢失的碳汇量为 2.8 Pg C·a⁻¹(Liu and Dreybrodt, 2015)，其中化石燃料燃烧释放 CO₂ 量为 6.3 Pg. C·a⁻¹，土地利用方式改变释放 CO₂ 量为 1.6Pg. C·a⁻¹，海洋吸收 CO₂ 量为 1.9Pg. C·a⁻¹，大气碳库净增加量不变(3.2Pg. C·a⁻¹)(Liu and Dreybrodt, 2015)。陆地森林植被利用光合作用吸收 CO₂，同时森林砍伐以及分解植物残体的过程中会引起 CO₂ 净释放，总体上全球森林生态系统对大气 CO₂ 平衡的贡献为净释放，释放量为 0.9±0.4 Pg. C·a⁻¹(Dixon et al., 1994)。

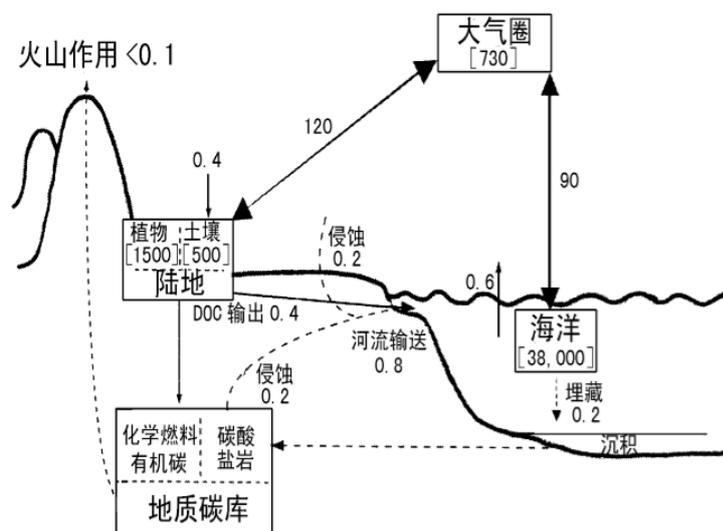


图 1 全球碳循环示意图(引自(曲建升等, 2003))

Fig.1 Schematic diagram of global carbon cycling (from Qu Jiansheng et al., 2003)

科学家将丢失的碳汇一部分归因于岩石风化，认为全球碳酸盐岩和硅酸盐岩等岩石化学风化消耗大气 CO₂ 量为 0.81~1.06 Pg C·a⁻¹(Gaillardet et al., 1999; Hartmann, 2009; Munhoven, 2002; Suchet et al., 2003; 吴卫华等, 2011)。翁金桃(1995)认为碳酸盐岩溶蚀过程也会吸收 CO₂，并假定 CaCO₃ 的溶蚀量平均值为 110m³·km⁻²·a⁻¹，全球碳酸盐岩分布面积以 22×10⁶ km² 计算，全球总溶蚀量为 2.42×10⁹ m³·a⁻¹，溶蚀过程中消耗的 CO₂ 量为 7.84 Pg. C·a⁻¹(翁金桃, 1995)，这一碳汇量远大于丢失的碳汇，说明岩石风化过程对 CO₂ 吸收的源汇关系仍有待进一步研究。Liu 和 Dreybrodt(2015)同时指出碳酸盐岩和硅酸盐岩风化过程吸收 CO₂ 生产重碳酸根，有一半可以通过水生光合作用转化为有机碳从而沉淀下来，这一过程引起的 CO₂ 吸收量为 0.477 Pg C·a⁻¹，占丢失碳汇总量的 17%(Liu and Dreybrodt, 2015)。

刘丛强等(2008)指出我国 3.4×10⁶ km² 碳酸盐岩分布地区，硫酸参与碳酸盐岩化学风化过程释放的 CO₂ 量为 0.028 Pg C·a⁻¹，占碳酸盐岩风化消耗 CO₂ 量的 33%(刘丛强等,

2008)。如果按照全球碳酸盐岩分布面积 $22 \times 10^6 \text{ km}^2$ 计算(翁金桃, 1995), 则硫酸参与碳酸盐岩化学风化过程释放的 CO_2 量为 $0.18 \text{ Pg C} \cdot \text{a}^{-1}$, 全球硅酸盐岩风化消耗 CO_2 量为 $0.106 \text{ Pg C} \cdot \text{a}^{-1}$ (Gaillardet et al., 1999), 与之比较, 硫酸参与碳酸盐岩化学风化释放的 CO_2 量已经超过硅酸盐风化固定的 CO_2 的量。这其中并不包括硅酸盐岩矿物中包含的碳酸盐岩矿物的化学风化, 因为即便在硅酸盐岩主导地区, 82%的重碳酸根仍旧来自碳酸盐岩风化, 只有 18%来自硅酸盐岩风化(Liu and Dreybrodt, 2015), 所以硫酸参与碳酸盐岩化学风化过程释放的 CO_2 量是相当可观的。

综上所述, 大气 CO_2 平衡研究中仍有很多不确定因素, 岩石化学风化过程对大气 CO_2 平衡的影响尚未得出具体的结论。无论是碳酸盐岩和硅酸盐岩化学风化过程, 还是水生光合作用, 均可以导致大气 CO_2 含量降低, 是大气 CO_2 的汇, 但是硫酸参与碳酸盐岩化学风化过程净释放 CO_2 , 是大气 CO_2 的源, 所以在考虑岩石风化过程对大气 CO_2 平衡的影响时, 这些过程均需要仔细考虑。

1.1.2 全球主要硫库及硫循环过程

(1) 全球主要硫库

全球硫库主要包括海洋硫酸盐、蒸发盐中硫酸盐以及硫化物矿物中的硫等(Bottrell and Newton, 2006), 其中现代海洋中硫含量为 $1.3 \times 10^{21} \text{ g}$ ($1.3 \times 10^6 \text{ Pg}$), 硫化物矿物形式存在的硫库硫含量为 $6 \times 10^{21} \text{ g}$ ($6 \times 10^6 \text{ Pg}$), 蒸发盐埋藏的硫库硫含量范围为 $1.3 \sim 8 \times 10^{21} \text{ g}$ ($1.3 \sim 8 \times 10^6 \text{ Pg}$), 平均为 $3 \times 10^{21} \text{ g}$ ($3 \times 10^6 \text{ Pg}$)(表 2)。

表 2 全球主要硫库及硫容量表

Table. 2 Sulfur pools in global sulfur reservoirs

硫库	硫容量(Pg S)
海洋中硫酸盐	1300000
硫化物矿物	6000000
蒸发盐矿物	3000000
生物圈	10
陆地水圈	1
大气圈	0.001
煤	450

其他硫库包括生物圈、水圈和大气圈, 硫库含量分别为 10^{16} g , 10^{15} g 和 10^{12} g , 与上述三个主要硫库相比, 生物圈、水圈和大气圈中含硫量不会对全球硫平衡及硫同位素造成很大改变(Bottrell and Newton, 2006)。全球化石燃料中煤的储量约为 45 万亿吨, 按平均含硫量 1%的比例计算, 全球煤中硫的含量在 450 Pg S (胡军等, 2005; 唐跃刚等, 2015)。

(2) 全球硫循环过程

全球硫循环过程主要包括海水硫酸盐去除、构造隆升和剥蚀以及沉积物风化等(Bottrell and Newton, 2006)。海水硫酸盐去除途径包括硫酸盐细菌还原过程以及有机硫沉

淀，其中硫酸盐细菌还原速率大约 $30 \times 10^{13} \text{ gS} \cdot \text{a}^{-1}$ ，还原产物硫化氢很快与 O_2 、 Fe^{3+} 和 Mn^{4+} 发生反应，生成硫化物沉淀，因此硫化物硫的净沉积速率接近 $6 \times 10^{13} \text{ gS} \cdot \text{a}^{-1}$ (Bottrell and Newton, 2006)；沉积有机质与还原产物硫化物发生反应生成有机硫，也是重要的还是硫去除过程，生成的有机硫往往比硫化物矿物硫同位素富集 ^{34}S 。同时硫酸盐还可以在碳酸盐沉淀过程中去除，形成碳酸盐包裹硫，去除速率最大约 $0.58 \times 10^{13} \text{ gS} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

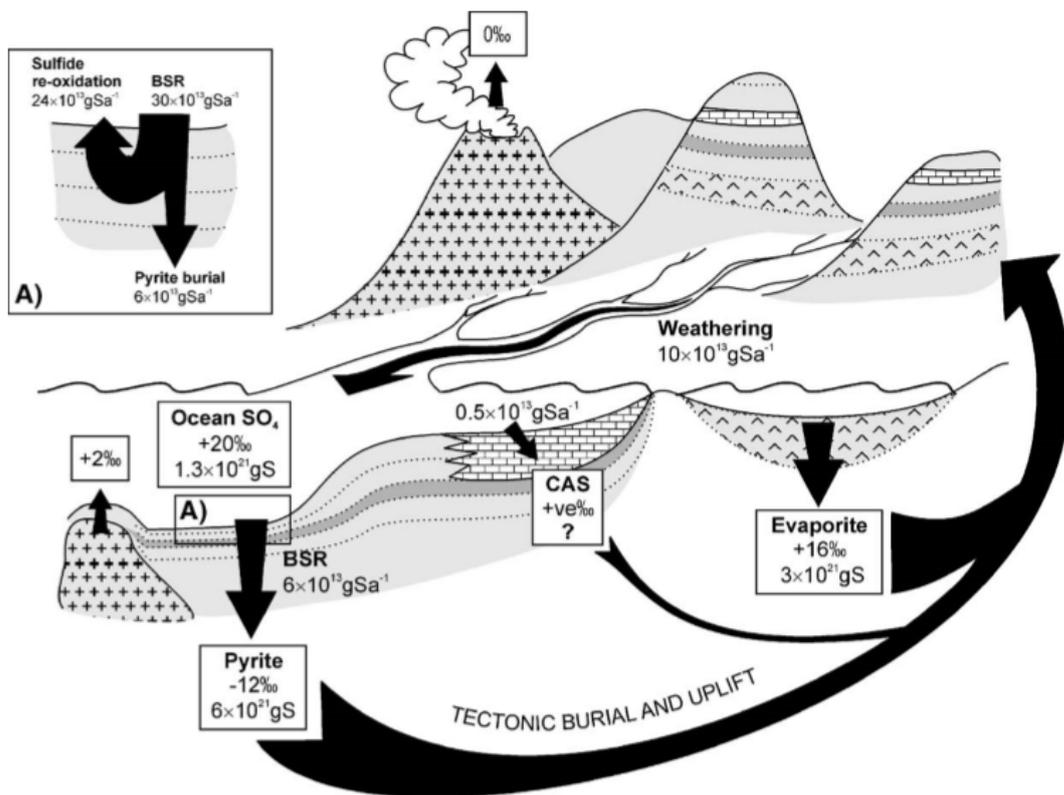
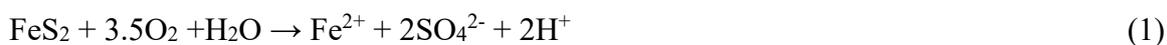


图 2 全球硫库及硫循环过程示图 (引自(Bottrell and Newton, 2006))

Fig.2 A schematic of the sulfur cycle (from Bottrell and Newton, 2006)

海水硫酸盐去除的另外一种方式是形成蒸发盐矿物，蒸发盐矿物沉积速率很快，合适条件下可以达到 $700 \text{ gS} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ (Holser, 1979)。

构造隆升和剥蚀作用将海底埋藏的硫化物沉淀以及蒸发盐沉淀暴露于地表，然后通过化学风化，借助河流系统，将硫酸盐重新搬运入海洋。在风化过程中，蒸发盐矿物易溶于水，直接释放硫酸盐进入溶液，碳酸盐包裹的硫酸盐也可以直接溶解进入河水。相比于前两者，硫化物矿物则不是易溶的，在有氧条件下，易发生氧化生产硫酸盐，进入溶液，反应方程式如下：



硫化物矿物氧化产生的硫酸盐与蒸发盐溶解的硫酸盐以及有机硫氧化的硫酸盐一起进入水文地质循环过程，期间还可能发生硫酸盐的还原和再氧化等过程，但是对于海洋来说，陆地对海洋硫酸盐是净输入，输入量大约 $10^{14} \text{ gS} \cdot \text{a}^{-1}$ (Bottrell and Newton, 2006)。

1.1.3 硫循环过程与大气 CO₂ 平衡

结合 1.1.1 和 1.1.2 部分内容, 对大气 CO₂ 平衡产生深远影响的硫循环过程主要是硫化物氧化过程, 无论是硫化物矿物还是有机硫氧化, 因为氧化过程产酸, 会加速碳酸盐岩矿物和硅酸盐岩矿物的化学风化过程, 结果产生大量的重碳酸根, 进入水体后通过河流系统, 最终流入海洋。与此同时, 氧化产生硫酸盐也随河流系统进入海洋(图 3)。

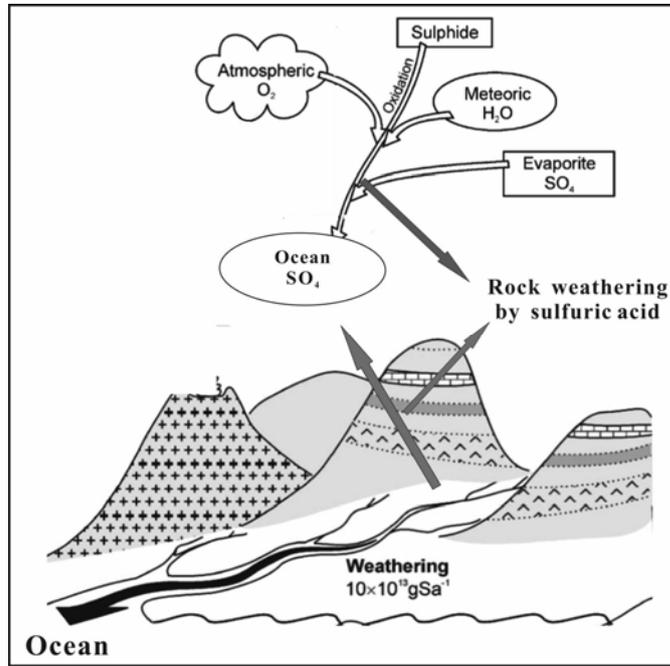


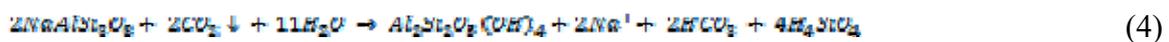
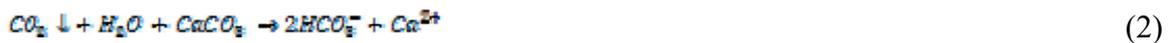
图 3 硫化物矿物氧化参与岩石化学风化过程示意图

Fig. 3 A schematic of sulfide oxidation pathway and rock chemical weathering by produced sulfuric acid

我国碳酸盐岩分布范围广, 硫化物矿物普遍形式以金属硫化物矿物(金属矿床以及煤中)存在, 人类活动开采这些硫化物矿物过程中向水体环境排放大量的酸性废水, 更加剧了碳酸盐岩矿物的化学风化, 导致向大气环境输入更多的 CO₂。

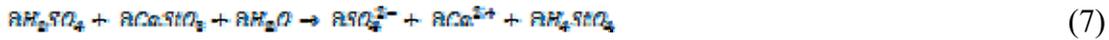
与大气 CO₂ 收支平衡有关的岩石化学风化机制包括两种, 分别是基于碳酸的和基于硫酸的风化机制(Beaulieu et al., 2011; Calmels et al., 2007; Li et al., 2008; Spence and Telmer, 2005):

- (1) 基于碳酸的碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物化学风化机制



- (2) 基于硫酸的碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物化学风化机制





当溶解性重碳酸根与钙离子由河流从陆地搬运到海洋之后，碳酸盐会发生沉淀，进而释放出 CO₂ 气体(方程式(8))。



由于重碳酸根中海洋中的停留时间为 0.1Ma(表 3)，因此在百万年尺度上，碳酸盐矿物风化和沉积是达到平衡的(Hartmann et al., 2009)，即基于碳酸的碳酸盐矿物风化不会对大气 CO₂ 平衡产生任何影响，因为吸收的 CO₂ 会最终以 CO₂ 气体形式再次回到大气中(方程式(1)和(8))。但是基于碳酸的硅酸盐矿物风化，如钙长石和钾长石，则会对大气 CO₂ 平衡产生碳汇的影响，因为吸收的 2molCO₂ 仅有 1molCO₂ 会最终重新回到大气中，如钙长石(方程式(2)和(8))；或者全部 2molCO₂ 最终转化为重碳酸根形式储存起来，如钾长石(方程式(3)和(8)) (Hartmann et al., 2009)。因此百万年尺度上来说，基于碳酸的硅酸盐矿物风化对于全球大气 CO₂ 平衡来说是净碳汇，而基于碳酸的碳酸盐矿物风化则不会影响全球大气 CO₂ 平衡。

硫酸根离子在海洋中的停留时间为 11Ma(表 3)，是重碳酸根离子停留时间的 100 倍左右，因此海洋中硫酸根去除速率比重碳酸根离子去除速率低，当硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化(方程式(6))，产物进入海洋后，重碳酸根离子先沉淀下来(方程式(8))，反应过程会释放 CO₂ 进入大气，是大气 CO₂ 的净碳源。硫酸参与硅酸盐岩矿物化学风化(方程式(7))，则不会对大气 CO₂ 平衡产生任何影响。因此硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化会对大气 CO₂ 平衡产生长期影响，需要仔细评估这一反应机制及其对全球气候变化的影响过程(Beaulieu et al., 2011; Calmels et al., 2007; Han et al., 2010; Li et al., 2008; Li et al., 2011)。

表 3 海洋中离子的停留时间表

Table. 3 Residence time of constituents in Ocean	
组分	停留时间*(a)
氯离子	100000000
钠离子	68000000
镁离子	13000000
钾离子	12000000
硫酸根离子	11000000
钙离子	1000000
重碳酸根离子	110000
硅离子	20000
水	4100
锰	1300
铝	600
铁	200

*停留时间=海洋中元素浓度/元素增加或减少速率

1.1.4 硫酸参与碳酸盐岩矿物化学风化过程

目前采用两种方法来准确识别参与碳酸盐岩矿物化学风化的硫酸的来源及比例，一种是正演模型方法，一种是硫和氧同位素方法：

(1) 正演模型

正演模型最初是用来量化硅酸盐风化对大气 CO₂ 收支平衡的贡献比例(Gaillardet et al., 1999)，但是仍可以用于计算来自硫化物氧化的硫酸的比例。正演模型原理是基于河水溶解组分均来自于碳酸盐岩矿物溶解、硅酸盐矿物溶解、大气沉降、硫化物氧化溶解、石膏矿物溶解以及人类活动输入，如方程式(9)：

$$[X]_{river} = [X]_{carbonate} + [X]_{silicate} + [X]_{sulfide} + [X]_{gypsum} + [X]_{anthropogen} + [X]_{atmosphere} \quad (9)$$

式中[X]代表河水中溶解组分。大气沉降应该首先确定出来，以便更好地计算其他来源的贡献比例。通常情况下，我们采用背景区雨水的化学组成资料来确定大气降水的贡献，由于氯离子是保守离子，不参与氧化还原以及吸附、降解和微生物反应过程，故认为河水中氯离子主要来源于大气降水、岩盐溶解以及人类活动。河流源头一般很少有人类活动的影响，在确定没有明显岩盐分布的前提下，河水中氯离子基本上全部来源于大气降水，因此我们通过分析源头河水氯离子含量以及其他离子含量，再根据当地背景区大气降水中其他离子与氯离子的浓度比值(表 4)，就可以知道大气降水对河水各溶解组分的贡献量是多少。

表 4 正演模型常用离子比值一览表

Table. 4 Common used ratios for different sources during forward modeling

比值	蒸发盐 ^a	碳酸盐 ^a	硅酸盐 ^a	人类活动 ^a	大气降水 ^a	大气降水 ^b
Ca/Na	0.17±0.09	50±20	0.35±0.5	0.00	2±1	4.18±2.58
Mg/Na	0.02±0.01	20±12	0.2±0.1	0.00	0.7±0.3	0.69±2.58
K/Na	0.00	0.00	0.17±1	0.2±1	0.4±1	0.44±0.23
Cl/Na	1.00	0.00	0.00	2±2	1±1	0.92±0.52
NO ₃ ⁻ /Na	0.00	0.00	0.00	4±1	1±0.5	0.94±0.43
SO ₄ ²⁻ /Ca	1.00	0.00	0.00	0.00	/	/
SO ₄ ²⁻ /Na	0.00	0.00	0.00	5.95	/	3.03±2.04

a 引自 (Li et al., 2014); b 引自(张东等, 2015).

由表 4 可以看出，大气降水中离子组成比例在不同地区是不同的，这就要求我们在利用正演模型进行计算时，尽量选择当地大气降水背景值来进行计算，尽量不选用受人类活动影响的大气降水的化学资料。在此基础上，根据不同来源硫酸根离子与钠离子比值，从而计算得出来自硫化物矿物氧化、石膏溶解、大气沉降的硫酸根比例，进而计算硫化物氧化产生硫酸带来的大气 CO₂ 净释放量(方程式(10))：

$$CO_2-sulf-carb = 0.5[HCO_3]_{sulf-carb} = [SO_4]_{sulf} \quad (10)$$

(2) 硫酸盐硫和氧同位素方法

硫酸盐硫和氧同位素方法可以很好地河水中硫酸盐的来源，并在世界多条河流取得

理想的研究成果(Brenot et al., 2007; Calmels et al., 2007; Li et al., 2011; Li et al., 2015; Li et al., 2013; Otero et al., 2008; Yuan and Mayer, 2012)。如果想要准确计算来自硫化物氧化以及大气 SO₂ 氧化产生的硫酸，那么必须首先排除来自石膏以及化学肥料的硫酸盐。石膏中硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别是+10~+30‰和+10~+20‰(Calmels et al., 2007)，化学肥料中硫酸盐硫和氧同位素则变化范围较大，主要与化学肥料中硫的来源有关(Zhang et al., 2015)，因此研究区当地化学肥料必须收集并分析其硫酸盐硫和氧同位素组成。硫化物矿物中硫同位素组成范围为-20~+10‰，低于石膏硫同位素组成，因此借助方程式(11)~(13)可以准确计算硫酸的产生量：

$$[SO_4]_{river} = a * [SO_4]_{atmosphere} + b * [SO_4]_{sulfide} + c * [SO_4]_{gypsum} \quad (11)$$

$$\delta^{34}S_{river} = a * \delta^{34}S_{atmosphere} + b * \delta^{34}S_{sulfide} + c * \delta^{34}S_{gypsum} \quad (12)$$

$$\delta^{18}O_{river} = a * \delta^{18}O_{atmosphere} + b * \delta^{18}O_{sulfide} + c * \delta^{18}O_{gypsum} \quad (13)$$

式中 a、b 和 c 代表来自大气沉降、硫化物氧化以及石膏溶解的硫酸盐的比例，a、b 和 c 之和等于 1。大气降水硫酸盐硫和氧同位素组成可以通过当地大气降水样品实测分析得到，硫化物氧化得到的硫酸盐硫和氧同位素以及石膏溶解产生的硫酸盐硫和氧同位素可以通过采集研究区典型的硫化物样品和石膏样品，或者金属矿产开采废水来代表这些典型端源的硫酸盐同位素值，如雅砻江地区石膏的硫酸盐硫和氧同位素值分别为+16 和 +12‰(Li et al., 2014)。

通过上述两种方法，我们可以准确计算来自硫化物氧化以及大气 SO₂ 氧化的硫酸的量，进而通过方程式(10)来计算由此带来的大气 CO₂ 净输入量。

我们总结了目前国内外研究学者计算的由硫化物氧化产酸带来的大气 CO₂ 净输入量(表 5)。由表 5 可以看出，碳酸盐主导地区硫酸风化碳酸盐释放 CO₂ 量大于碳酸风化硅酸盐消耗的 CO₂ 量，如沁河、舞阳河、南盘江、金沙江、澜沧江和怒江等；硅酸盐主导地区硫酸风化碳酸盐释放 CO₂ 量低于碳酸风化硅酸盐消耗的 CO₂ 量，如嫩江、松花江和汉江等。

表 5 不同河流岩石化学风化产生的大气 CO₂ 收支情况

Table 5 CO₂ sequestration by carbonic acid and sulfuric acid

河流	流量 10 ⁸ m ³ yr ⁻¹	面积 10 ⁴ km ²	CO ₂ 收支/10 ⁹ mol Cyr ⁻¹			参考文献
			碳酸-硅酸盐	碳酸-碳酸盐	硫酸-碳酸盐	
碳酸盐主导地区						
沁河	5.2	1.35	0.04	1.93	0.85	(张东等, 2015)
雅砻江	603.6	12.84	11.81	36.08	8.47	(Li et al., 2014)
乌江	376.0	6.68	6.55	45.56	6.75	(Han and Liu, 2004)
舞阳河	35.7	0.65	0.70	5.71	1.31	(Han and Liu, 2004)
清水河	111.0	1.71	2.31	10.82	2.07	(Han and Liu, 2004)
南盘江	0.78	5.7	4.10	35.00	10.03	(刘丛强等, 2008)
北盘江	2.09	2.64	3.38	19.32	2.26	(刘丛强等, 2008)
金沙江	394.0	22.9	7.79	32.06	16.72	(陶正华等, 2015)
澜沧江	290.0	8.6	10.15	21.24	25.89	(陶正华等, 2015)
怒江	531.0	11.3	15.82	25.09	48.25	(陶正华等, 2015)
金沙江	/	26.0	27.2	/	/	(Noh et al., 2009)
澜沧江	/	12.3	12.1	/	/	(Noh et al., 2009)
怒江	/	9.3	11.1	/	/	(Noh et al., 2009)
黄河上游	380	22.3	3.2	67.6	/	(Fan et al., 2014)
黄河中游	388	50.7	10.7	32.9	/	(Fan et al., 2014)
黄河下游	283	2.2	12.3	0	/	(Fan et al., 2014)
黄河全流域	283	75.2	26.2	100.5	/	(Fan et al., 2014)
硅酸盐主导地区						
嫩江	225.0	29.70	12.18	10.10	0.89	(刘宝剑等, 2013)
第二松花江	169.0	7.34	9.40	10.28	1.76	(刘宝剑等, 2013)
松花江	733.0	55.70	37.32	29.52	2.79	(刘宝剑等, 2013)
汉江-夏季	625.4	26.4	430.32	300.96	49.37	(Shin et al., 2011)
汉江-冬季	135.2	26.4	32.47	85.27	11.09	(Shin et al., 2011)

1.2 研究方案

为对比分析我国南方和北方河流体系硫酸参与岩石化学风化过程的差异，选择我国西南金沙江、澜沧江和怒江流域以及北方黄河流域作为研究对象，通过高分辨率采集河水(每月一次，黄河青铜峡站点河水以及西南三江站点河水每月两次)，借助水化学以及硫酸盐硫和氧同位素方法，辨析不同流域河水硫酸盐来源，计算硫酸产生量以及由此引起的大气 CO₂ 净释放量，最后通过对比分析，确定控制和影响该大气 CO₂ 净释放量的因素，为全球大气 CO₂ 收支平衡以及全球气候变化研究提供科学依据。

1.3 研究特色与创新

(1) 高分辨率采样分析使得出的结果更具有真实性

前人对河流体系岩石风化研究多集中于夏季某一次采样结果，实际上河流体系溶解组分来源具有明显的季节变化，因此只有高分辨率采样才可以有效识别这一变化过程，全年累加得出的结果可靠性更高。

(2) 硫酸盐硫和三氧同位素技术识别硫化物氧化过程

硫酸来自硫化物氧化过程以及大气 SO₂ 氧化过程，特别是硫化物氧化过程存在两条反应路径，一种是氧气作为氧化剂，在水的参与下，将硫化物氧化为硫酸盐；一种是铁和

锰作为氧化剂，在水的参与下，将硫化物氧化为硫酸盐。这两种路径产生的硫酸盐氧同位素存在差异。除此以外，硫化物到硫酸盐这一反应过程中间存在过渡态反应，特别是中间产物亚硫酸盐，其氧同位素易于水氧同位素发生同位素交换反应，给我们利用硫酸盐氧同位素识别硫化物氧化过程带来许多不确定因素。本研究尝试利用硫酸盐三氧同位素来识别这一过程，基于氧 17 在氧气以及水中氧的同位素差异性，结合氧 18 同位素辨析结果，相互印证，相互补充，更好地理解硫化物氧化过程。

2 研究方法

2.1 研究区概况

2.1.1 黄河流域

黄河发源于青藏高原巴颜喀拉山脉北麓,河流全长 5464km,流域面积 $0.75 \times 10^6 \text{km}^2$ (不含内流区面积 $0.04 \times 10^6 \text{km}^2$)(高建飞等, 2011), 多年径流量均值 $58.02 \times 10^9 \text{m}^3/\text{a}$, 在全国河流径流量中排名中位于第七(陈静生等, 2006)。黄河流域属典型季风气候区, 降雨集中在 7-10 月份, 年平均降雨量和蒸发量分别为 476mm 和 1100mm(陈静生等, 2006), 其中上游和中游位于干旱和半干旱地区, 年均降雨量低于 150mm, 下游地区较湿润, 降雨量大于 900mm。年均气温上游为 1-8℃, 中游为 8-14℃, 下游为 12-14℃(陈静生等, 2006)。

黄河流域地质条件复杂, 出露岩石类型多样(图 4), 流域南部和西北部广布距今约 1.5-2.5 亿年的片岩、片麻岩、大理岩、岩浆岩、变质火成岩和碎屑岩等(Zhang et al., 1995); 沿河高地和深谷地带则广泛出露碳酸盐岩, 含煤地层以及古生代到中生代的碎屑岩(Zhang et al., 1995); 白垩纪和第三纪红色碎屑岩(含石膏夹层)主要出现在流域上游和中游, 这些地层对沿途地表水和地下水组成影响较大(乐嘉祥和王德春, 1963)。黄河中游第四纪黄土沉积面积约 $0.3 \times 10^6 \text{km}^2$, 占整个流域面积的 40%左右。

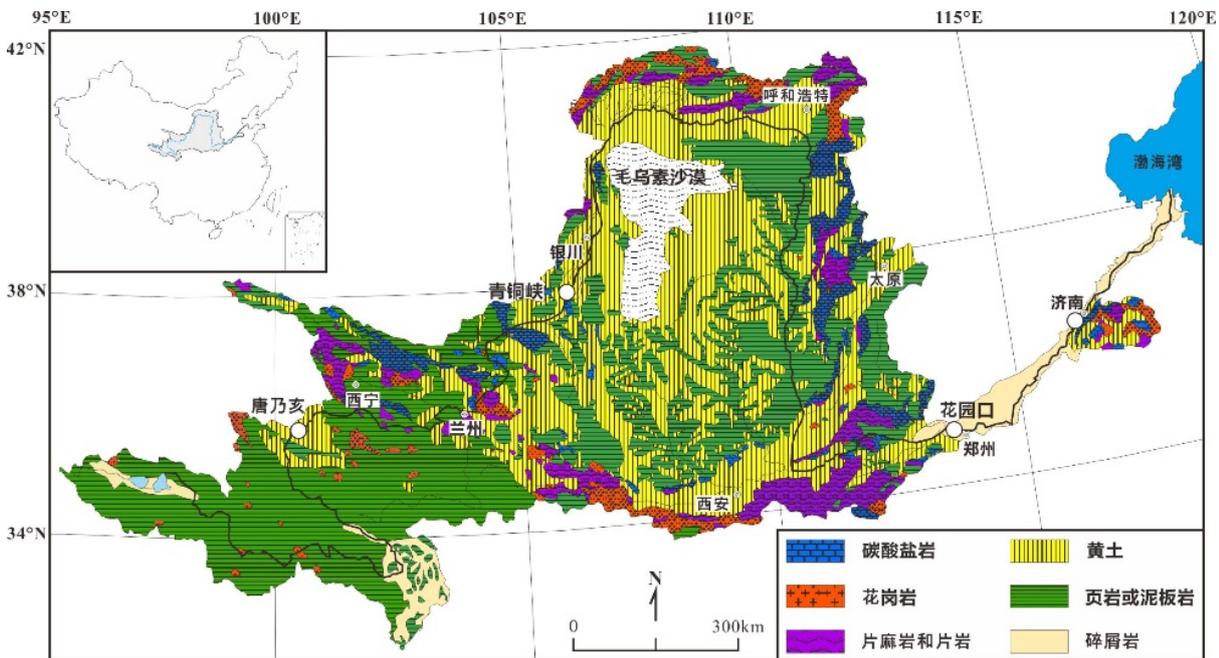


图 4 黄河流域地质图

Fig. 4 Geology map of Yellow River Basin

2.1.2 西南三江流域

西南三江指的是流经我国西南横断山脉地区的金沙江、澜沧江和怒江水系的总称, 南北长 1260 km, 东西宽 260~440 km, 面积约 $3.99 \times 10^5 \text{km}^2$ (尹福光等, 2006)。该区域处于

青藏高原东南部，受印度板块向北挤压，华北和扬子刚性陆块的阻抗和陆内俯冲等构造影响，形成了统一的深部幔拗和地表隆升的独特的构造、地貌景观(潘桂棠等, 2002)。区内次级构造单元包括拉萨板块、昌都-思茅板块、松潘-甘孜板块等(图 5)，板块结合带的蛇绿岩主要由基性和超基性岩石以及石灰岩构成，变质岩主要出露在金沙江-哀牢山断裂带(Noh et al., 2009)。

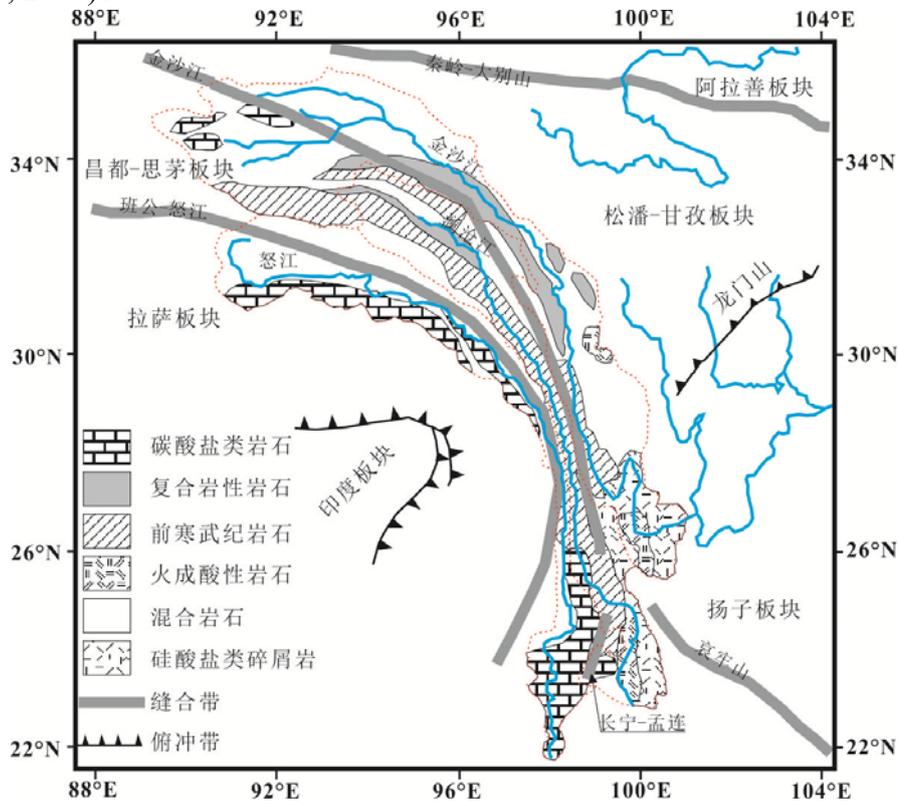


图 5 研究区地质示意图(据 Noh 等(2009)修改)

Fig. 5 Geological map of studied area

金沙江发源于唐古拉山脉的格拉丹冬雪山北麓，全长 2308 km，总流域面积 4.73×10^5 km²，总落差 5154 m，河道平均坡降为 1.4‰，多年平均径流量为 1520×10^8 m³(徐长江等, 2010)。源头区域岩石主要为第四系沉积物、碎屑岩、火山岩及蒸发岩等；金沙江缝合带有大量火山岩、花岗岩类及蛇绿岩等出露(Wu et al., 2008b)。

澜沧江发源于唐古拉山脉北麓，全长 2153 km，流域面积 1.67×10^5 km²，总落差 4583 m，年平均径流量 4750×10^8 m³(耿雷华等, 2007)。是全球生态环境地理地带性最典型的区域之一，覆盖寒带、寒温带、温带、暖温带、亚热带、热带等多种气候带；地貌类型多样，包括冰川、高原、高山峡谷、中低山宽谷、冲积平原等(李斌等, 2011)。流域出露岩层主要为碳酸盐岩、碎屑岩、火山岩及第四系沉积物等(Noh et al., 2009)。

怒江发源于唐古拉山脉南麓的那曲，在我国境内全长 2013 km，流域面积 1.24×10^5 km²，自然落差 4840 m，多年平均流量 709.2×10^8 m³(刘冬英等, 2008)。怒江深切流经的高

黎贡山、碧罗雪山和怒山，形成世界著名的巨大峡谷区。整个怒江流域人口密度为 84 人·km⁻²，人类活动的影响极微，林地面积比例为 62.7%，耕地面积比例为 12.5%(刘新平等, 2002)，出露层主要为碳酸盐岩、第四系沉积物、变质岩及花岗岩等(Noh et al., 2009)。

2.2 采样方法

2.2.1 黄河流域

黄河流域上游、中游和下游分界点分别是位于内蒙古境内的头道拐以及位于河南省境内的花园口。为研究黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征，分别在上游、中游和下游设置四个采样点，其中上游包括唐乃亥和青铜峡，中游控制点为花园口，下游控制点为济南(图 1)。唐乃亥和花园口采样时间从 2012 年 7 月至 2014 年 6 月，每月采集一次样品，持续 2 年；青铜峡采样时间从 2013 年 7 月至 2015 年 6 月，每半月采集一次样品，持续 2 年；济南采样时间从 2012 年 12 月至 2014 年 6 月，每月采集一次样品，持续时间为 19 个月。

2.2.2 西南三江流域

2013 年 4 月至 2014 年 9 月，分别在虎跳峡、彬阳和保山设立采样点，分别采集金沙江、澜沧江和怒江干流河水样品，采样频率为每月两次，共采集河水样品采集三江干流河水样品 96 个，其中金沙江河水样品 34 个，澜沧江河水样品 34 个，怒江河水样品 28 个(图 4)。

2.3 室内分析

2.3.1 水化学指标分析

需要进行室内分析的水化学指标包括阴离子和阳离子，其中 HCO₃⁻离子浓度采用盐酸滴定法，盐酸浓度为 0.1mol L⁻¹。首先采集回的水样经 0.22μm 醋酸纤维滤膜过滤并分装，阳离子样品置于 50ml 塑料离心管内，加入 2 滴二次蒸馏的浓硝酸，密封保存；阴离子样品置于 50ml 塑料离心管内，不加任何保护剂。阴离子和样品测试前置于 4℃冰箱内冷藏保存。

阴离子和阳离子样品测试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，其中阳离子采用等离子体原子吸收光谱仪(ICP-AES)测定，阴离子采用离子色谱仪(IC-90)测定，测定结果优于 5%。

2.3.2 同位素指标测试

同位素指标主要是硫酸盐硫和氧同位素值，均在美国路易斯安那州立大学氧阴离子稳定同位素实验室完成。前处理过程包括：分装 1.5L 水样，先加入 2ml 优级纯浓盐酸，再加入饱和 BaCl₂ 溶液 15ml，确保将水体硫酸根全部沉淀，沉淀煮沸 10min，过滤后置于 800℃马弗炉内 2h，再用 DTPA 溶液对硫酸钡沉淀进行处理，去掉沉淀中包裹的碳酸

钡和硝酸盐。

硫同位素(^{34}S)采用 Isoprime100 质谱仪和元素分析仪完成, 氧同位素(^{18}O)采用 MAT253 质谱仪和元素分析仪完成, 硫和氧同位素分别以 VCDT 和 VSMOW 为标准表示, 测试精度分别优于 0.2‰和 0.5‰(Bao et al., 2012)。氧同位素(^{17}O)采用 CO_2 激光+五氟化溴离线制取 O_2 , 经过液氮纯化后, 转移至 MAT253 质谱仪, 借助双路进样系统, 完成氧同位素(^{17}O)测试, 测试精度优于 0.02‰。

硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)值采用如下公式计算得出:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{\frac{34_{\text{s}}}{32_{\text{s}}^{\text{sample}}} - \frac{34_{\text{s}}}{32_{\text{s}}^{\text{standard}}}}{\frac{34_{\text{s}}}{32_{\text{s}}^{\text{standard}}}} \times 1000 (\text{‰})$$
$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\frac{18_{\text{o}}}{16_{\text{o}}^{\text{sample}}} - \frac{18_{\text{o}}}{16_{\text{o}}^{\text{standard}}}}{\frac{18_{\text{o}}}{16_{\text{o}}^{\text{standard}}}} \times 1000 (\text{‰})$$

硫和氧同位素(^{18}O)参考物质分别是 VCDT 和 VSMOW。

氧同位素($\Delta^{17}\text{O}$)值采用如下公式计算得出:

$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O}' - 0.5305 \times \delta^{18}\text{O}'$, 其中 $\delta' = 1000 \ln(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}})$, R 是 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的摩尔比值(Bao et al., 2012)。

2.4 质量控制

采用电荷平衡法检验测试结果准确性, 对溶解性总阳离子当量($\text{TZ}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$)和溶解性总阴离子当量($\text{TZ}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$)进行比较, 得出标准无机离子平衡常数($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+ \times 100\%$)(Han and Liu, 2004; Han et al., 2010; Xu and Liu, 2010), 该值小于 5%, 一般认为水中可溶性的阴阳离子达到平衡, 水质分析结果可靠。

黄河流域河水标准无机离子平衡常数(NIBC)变化范围-23%~+21%, 其中 50%的河水样品 NIBC 值介于-5%~+5%之间, 70%的河水样品 NIBC 值介于-10%~+10%之间, 仅有 7%的样品 NIBC 值大于 15%或者小于-15%, 本研究所得出的水质分析结果是可靠的。

西南三江流域河水标准无机离子平衡常数(NIBC)变化范围-49%~+32%, 其中 30%的河水样品 NIBC 值介于-5%~+5%之间, 61%的河水样品 NIBC 值介于-10%~+10%之间, 有 22%的样品 NIBC 值大于 15%或者小于-15%, 相对于黄河流域, 西南三江流域河水水质分析结果基本可靠。

3 研究结果

3.1 流域河水离子含量组成特征

3.1.1 黄河流域

表 6 黄河流域河水水化学组成统计结果表

Table 6 Chemical composition of river water in Yellow River Basin

地点	内容	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TZ ⁺	TZ ⁻	NICB
		μeq/L										
唐 乃 亥 N=24	最小值	1886	852	252	0	421	2384	151	28	3109	3157	-23
	最大值	3455	1732	1249	54	1336	5022	537	79	5626	6129	18
	中间值	2814	1407	466	29	606	3616	354	54	4882	4881	3
	均值	2800	1404	577	29	762	3568	348	54	4810	4732	2
	标准偏差	369	185	303	18	287	658	115	13	644	810	9
青 铜 峡 N=50	最小值	2775	1738	1193	59	826	3210	1070	16	6108	5215	-13
	最大值	3665	2960	4761	137	3630	3754	3153	265	11353	10390	17
	中间值	3127	2032	2509	78	2176	3394	1635	151	7749	7309	5
	均值	3173	2099	2558	80	2260	3435	1719	149	7911	7562	4
	标准偏差	244	305	842	14	552	135	531	54	1347	1147	7
花 园 口 N=24	最小值	2618	1696	1300	39	1934	2738	1383	146	6257	7069	-21
	最大值	4190	3096	4856	141	3627	4763	3746	353	11598	11820	12
	中间值	3265	2578	2869	107	2840	3747	2645	262	9116	9253	-3
	均值	3350	2582	3127	102	2892	3708	2642	248	9161	9489	-4
	标准偏差	385	327	1054	26	524	497	582	62	1386	1316	9
济 南 N=20	最小值	3027	2410	2545	53	2363	3115	1921	176	8593	8179	-23
	最大值	4853	3937	4933	147	3691	4311	3954	335	12099	11138	21
	中间值	3461	2720	3949	102	2935	3825	2753	229	10129	9893	8
	均值	3590	2828	3780	104	2979	3766	2785	241	10301	9771	4
	标准偏差	526	410	751	25	426	338	441	48	953	924	11
全 流 域 N=118	最小值	1886	852	252	0	421	2384	151	16	3109	3157	-23
	最大值	4853	3937	4933	147	3691	5022	3954	353	12099	11820	21
	中间值	3161	2199	2563	79	2369	3515	1875	164	8150	7937	4
	均值	3204	2180	2478	78	2205	3574	1809	165	7940	7753	2
	标准偏差	435	570	1321	34	925	422	982	86	2153	2088	9

黄河流域河水溶解性总阳离子当量(TZ⁺)变化范围为 3109~12099μeq/L，均值为 7940μeq/L(表 6)，显著高于全球河水均值(1250μeq/L)(Meybeck, 1981)，也高于我国乌江流域河水均值(4.14meq/L)和长江流域河水均值(2.8meq/L)(Han and Liu, 2004)，其中唐乃亥站河水 TZ⁺变化范围为 3109~5626μeq/L，均值为 4810μeq/L(表 6)，青铜峡站河水 TZ⁺变化范围为 6108~11353μeq/L，均值为 7911μeq/L(表 6)，花园口站河水 TZ⁺变化范围为 6257~11598μeq/L，均值为 9161μeq/L(表 6)，济南站河水 TZ⁺变化范围为 8593~12099μeq/L，均值为 10301μeq/L(表 6)。Fan 等(2014)研究结果表明，黄河流域丰水期河水(2012 年 7 月至 8 月) TZ⁺变化范围为 3~10meq/L(Fan et al., 2014)。Zhang 等研究表明，2013 年龙门站河水 TZ⁺变化范围为 7880~15786μeq/L(Zhang et al., 2015)。

黄河流域河水溶解性总阴离子当量(TZ⁻)变化范围为 3157~11820μeq/L，均值为 7753μeq/L(表 6)，其中唐乃亥站河水 TZ⁻变化范围为 3157~6129μeq/L，均值为 4732μeq/L(表 6)，青铜峡站河水 TZ⁻变化范围为 5215~10390μeq/L，均值为 7562μeq/L(表 6)，花园口站河水 TZ⁻变化范围为 7069~11820μeq/L，均值为 9489μeq/L(表 6)，济南站河水 TZ⁻变化范围为 8179~11138μeq/L，均值为 9771μeq/L(表 6)。

黄河流域唐乃亥站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ ，以 Ca^{2+} 为主，占溶解性总阳离子当量比例范围为 50%~65%，均值为 58%；主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，以 HCO_3^- 为主，占溶解性总阴离子当量比例范围为 65%~84%，均值为 78%，河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{-Ca}$ 型为主(图 5)；青铜峡站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ ，以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主，占比范围分别为 31%~50%和 20%~42%，均值分别为 41%和 32%；主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主，占溶解性总阴离子当量比例范围分别 33%~63%和 16%~35%，均值分别为 46%和 30%，河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{-SO}_4^{2-} \text{-Ca-Na}$ 型为主(图 6)；花园口站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ ，以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主，占比范围分别为 29%~51%和 21%~44%，均值分别为 37%和 33%；主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主，占溶解性总阴离子当量比例范围分别 30%~51%和 27%~35%，均值分别为 39%和 30%，河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{-SO}_4^{2-} \text{-Ca-Na}$ 型为主，个别月份河水水化学类型变为 $\text{SO}_4^{2-} \text{-Ca-Mg}$ 型和 $\text{Cl}^- \text{-Na}$ 型(图 6)；济南站点河水主要阳离子含量均值顺序为 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$ ，以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主，占比范围分别为 25%~45%和 29%~42%，均值分别为 37%和 35%；主要阴离子含量均值顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主，占溶解性总阴离子当量比例范围分别 30%~45%和 27%~36%，均值分别为 39%和 30%，河水水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{-SO}_4^{2-} \text{-Na-Ca}$ 型为主，个别月份河水水化学类型变为 Na-Cl 型(图 6)。

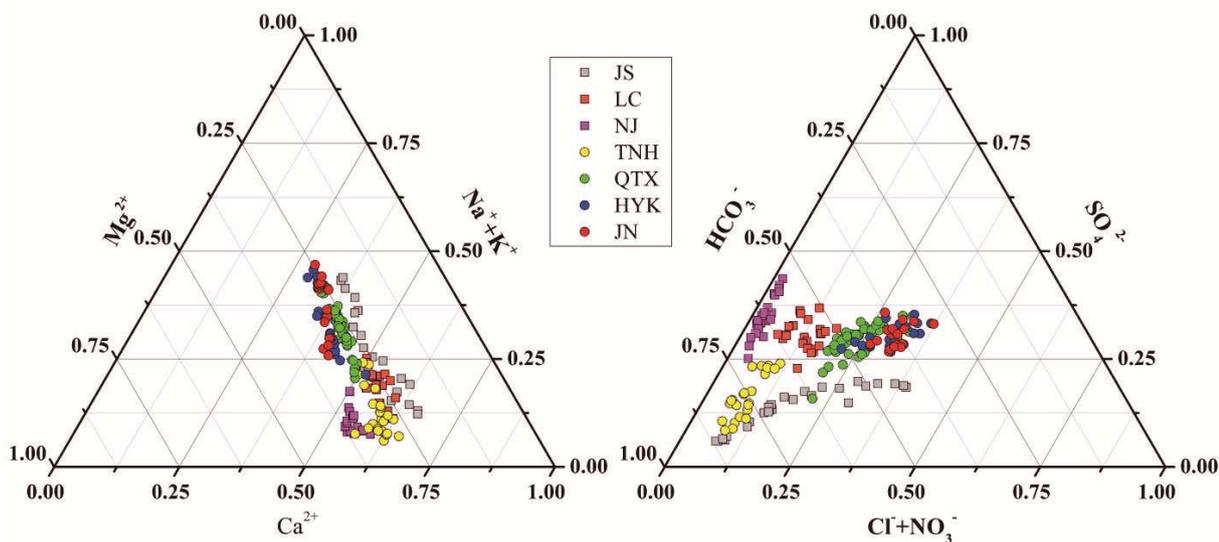


图 6 黄河流域和西南三江流域河水 piper 三角图

Fig.6 The Piper map of river water in Yellow River Basin and Southwest Three River Basin

3.1.2 西南三江流域

表 7 西南三江流域河水水化学组成统计结果表

Table 7 Chemical composition of river water in Southwest Three River Basin

地点	内容	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TZ ⁺	TZ ⁻	NICB
		μeq/L										
金沙江 N=26	最小值	800	253	146	23	75	1092	74	0	1301	1261	-30
	最大值	3060	1343	2695	60	1258	3276	2625	97	6363	6819	12
	中间值	2098	1052	914	39	587	2646	570	21	4431	4135	4
	均值	1927	936	1078	41	604	2421	864	22	3982	3917	0
	标准偏差	570	355	710	11	354	612	716	17	1481	1486	11
澜沧江 N=24	最小值	1737	687	330	36	1035	1596	234	11	2887	2917	-21
	最大值	3066	1474	1277	50	1658	3948	944	103	5682	6369	14
	中间值	2726	1344	841	43	1465	2541	661	25	4767	4778	0
	均值	2579	1238	854	43	1424	2664	593	33	4713	4723	-1
	标准偏差	419	256	277	4	171	474	223	24	890	757	10
怒江 N=26	最小值	961	599	107	22	728	1050	24	10	1715	1929	-49
	最大值	2103	1451	450	48	1414	2268	71	82	3928	3553	32
	中间值	1535	983	307	32	955	1869	47	21	2760	2865	2
	均值	1611	1053	282	33	985	1773	47	27	2980	2839	0
	标准偏差	386	282	107	7	176	263	14	21	741	367	22

金沙江流域河水溶解性总阳离子当量(TZ⁺)变化范围为 1301~6363μeq/L，均值为 3982μeq/L(表 7)，澜沧江流域河水溶解性总阳离子当量(TZ⁺)变化范围为 2887~5682μeq/L，均值为 4713μeq/L(表 7)，怒江流域河水溶解性总阳离子当量(TZ⁺)变化范围为 1715~3928μeq/L，均值为 2980μeq/L(表 7)，西南三江流域河水溶解性总阳离子当量也高于全球河水均值(1250μeq/L)(Meybeck, 1981)，与我国乌江流域河水均值(4.14meq/L)和长江流域河水均值(2.8meq/L)相当(Han and Liu, 2004)，但是低于黄河流域河水。陶正华等(2015)2013 年 8 月对金沙江、澜沧江和怒江的水质分析表明河水溶解性总阳离子均值分别为 3.70、3.24 和 2.54 meq/L，金沙江溶解性总阳离子均值与本研究接近，但是澜沧江和怒江溶解性总阳离子均值则低于本研究，说明夏季降雨对河水的稀释作用，也说明西南三江流域河水水化学组成存在明显的季节性变化。

金沙江流域河水溶解性总阴离子当量(TZ⁻)变化范围为 1261~6819μeq/L，均值为 3917μeq/L(表 7)，澜沧江流域河水 TZ⁻变化范围为 2917~6368μeq/L，均值为 4723μeq/L(表 7)，怒江河水 TZ⁻变化范围为 1929~3553μeq/L，均值为 2839μeq/L(表 7)。与黄河上游唐乃亥站点河水 TZ⁻均值相当，但是低于黄河流域其他站点河水 TZ⁻均值。

金沙江流域河水主要阳离子含量均值顺序为 Ca>Na>Mg>K，以 Ca²⁺为主，占溶解性总阳离子当量比例范围为 36%~66%，均值为 51%；主要阴离子含量均值顺序为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻，以 HCO₃⁻为主，占溶解性总阴离子当量比例范围为 43%~87%，均值为 67%，河水水化学类型以 HCO₃-Ca 型为主，个别月份河水水化学类型趋向 HCO₃-Cl-Ca-Na 型(图 6)；澜沧江流域河水主要阳离子含量均值顺序为 Ca>Mg>Na>K，以 Ca²⁺和 Mg²⁺为主，占比范围分别为 50%~62%和 23%~29%，均值分别为 55%和 26%；主要阴离子含量均值顺序为 HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻，以 HCO₃⁻和 SO₄²⁻为主，占溶解性总阴离子当量比例范围分别 50%~62%和 23%~37%，均值分别为 57%和 31%，河水水化学类型以 HCO₃-

SO₄-Ca-Mg 型为主(图 6); 怒江流域河水主要阳离子含量均值顺序为 Ca>Na>Mg>K, 以 Ca²⁺和 Na⁺为主, 占比范围分别为 50%~59%和 32%~37%, 均值分别为 54%和 35%; 主要阴离子含量均值顺序为 HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻, 以 HCO₃⁻和 SO₄²⁻为主, 占溶解性总阴离子当量比例范围分别 55%~71%和 25%~48%, 均值分别为 63%和 35%, 河水水化学类型以 HCO₃-SO₄-Ca-Mg 型为主 (图 6)。

3.2 流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成特征

3.2.1 黄河流域

黄河流域河水硫酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)组成范围分别为-6.1~+16.4‰、-4.1~+11.5‰和-0.254~+0.079‰, 均值分别为+5.7‰、+4.9‰和-0.059‰。上游唐乃亥河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为-6.1~+16.4‰、-4.1~+10.9‰和-0.196~+0.011‰, 均值分别为+0.3‰、+0.8‰和-0.056‰(图 7); 上游青铜峡河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为+4.2~+6.6‰、+3.1~+11.5‰和-0.254~+0.019‰, 均值分别为+5.4‰、+6.5‰和-0.101‰(图 7); 中游花园口河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为+8.0~+9.1‰、+2.7~+7.9‰和-0.080~+0.079‰, 均值分别为+8.4‰、+5.6‰和-0.017‰(图 6); 下游济南站河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为+7.8~+8.5‰、+4.8~+9.9‰和-0.205~+0.005‰, 均值分别为+8.1‰、+6.4‰和-0.086‰(图 7)。

从空间分布上来看, 黄河流域河水硫酸盐硫同位素均值表现为下游逐渐增加的趋势, 花园口站河水硫同位素均值达到最高, 到济南站河水硫同位素均值稍降低; 氧同位素(¹⁸O)表现不同, 花园口站河水硫酸盐氧同位素均值稍降低, 青铜峡以及济南站河水硫酸盐氧同位素均值较高; 氧同位素(¹⁷O)表现差异更大, 氧同位素(¹⁸O)较低的站点, 氧同位素(¹⁷O)均值较高, 其中花园口站河水氧同位素(¹⁷O)均值最高, 其次是唐乃亥站点, 济南和青铜峡站河水氧同位素(¹⁷O)均值较低。

3.2.2 西南三江流域

金沙江流域河水硫酸盐硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$)组成范围分别为+1.0~+6.6‰、-1.3~+12.0‰和-0.277~+0.048‰, 均值分别为+3.4‰、+3.2‰和-0.149‰(图 7); 澜沧江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为+1.2~+9.4‰、-0.4~+13.5‰, 均值分别为+4.3‰、+4.9‰和-0.191‰(图 7); 怒江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成范围分别为+0.1~+9.6‰、-7.9~+10.2‰和-0.323~+0.059‰, 均值分别为+2.3‰、-2.2‰和-0.144‰(图 7)。

澜沧江河水具有较高的硫酸盐硫和氧同位素(¹⁸O)均值, 怒江硫酸盐硫和氧同位素(¹⁸O)均值最低, 金沙江次之。氧同位素(¹⁷O)均值则相反, 澜沧江最低, 怒江最高, 金沙江次之。

值得指出的是, 黄河流域河水氧同位素(¹⁷O)值高于西南三江流域。

3.2.3 发源于青藏高原河流硫酸盐硫和氧同位素比较

发源于青藏高原河流河水硫酸盐硫和氧同位素组成表现为富集轻同位素的特征，特别是河流上游的水体硫酸盐，如雅砻江、黄河唐乃亥站、尼泊尔境内的 Maryandi 河以及印度河等(表 8)，长江干流雨季也表现为富集轻同位素。这一特征可能与青藏高原隆起，新鲜的含硫矿物暴露并发生氧化反应，氧化产物进入河水，引起上游河水硫酸盐富集轻硫同位素。往下游迁移的过程中，会不断有有机硫、蒸发盐硫酸盐以及人类活动等排放的硫酸盐加入，导致河水硫酸盐硫和氧同位素升高，如黄河花园口和济南站河水。长江武汉站河水也表现为富集硫和氧同位素，与黄河类似，下游更多的富含重同位素的硫酸盐加入到河水中，同时也不排除河流内部发生硫酸盐细菌还原作用，导致河水硫酸盐硫和氧同位素升高，如 Maryandi 河流，河水中迁移过程中，接受了来自土壤硫酸盐的补给，土壤硫酸盐发生局部硫酸盐细菌还原作用，导致硫和氧同位素升高(Turchyn et al., 2013)。

表 8 发源于青藏高原河流水体硫酸盐硫和氧同位素组成

Table.8 Dual sulfate isotope composition of river water derived from Qinghai-Tibetan Plateau

河流	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)		出处
	范围	均值	范围	均值	
黄河-唐乃亥	-6.1~16.4	0.3	-4.1~10.9	0.8	本研究
黄河-青铜峡	4.2~6.6	5.4	3.1~11.5	6.5	本研究
黄河-花园口	8.0~9.1	8.4	2.7~7.9	5.6	本研究
黄河-济南	7.8~8.5	8.1	4.8~9.9	6.4	本研究
金沙江	1.0~6.6	3.4	-1.3~12.0	3.2	本研究
澜沧江	1.2~9.4	4.3	-0.4~13.5	4.9	本研究
怒江	0.1~9.6	2.3	-7.9~10.2	-2.2	本研究
黑河	2.5~5.5	3.9	-1.8~10.2	4.6	(Li et al., 2013)
嘉陵江	2.0~14.3	6.7	-2.0~9.6	3.7	(Li et al., 2011)
雅砻江	-14.0~12	1.5	-12.6~8.1	-2.8	(Li et al., 2014)
长江-武汉	6.7~16.2	10.4	1.6~10.5	5.9	(Li et al., 2015)
长江-空间	-3.5~5.6	1.5	3.7~9.2	6.6	(李小倩等, 2014)
印度河	-5.5~10.4	2.4			(Karim and Veizer, 2000)
Maryandi	-27.1~14.4	-2.60	-12.6~11.4	-3.7	(Turchyn et al., 2013)

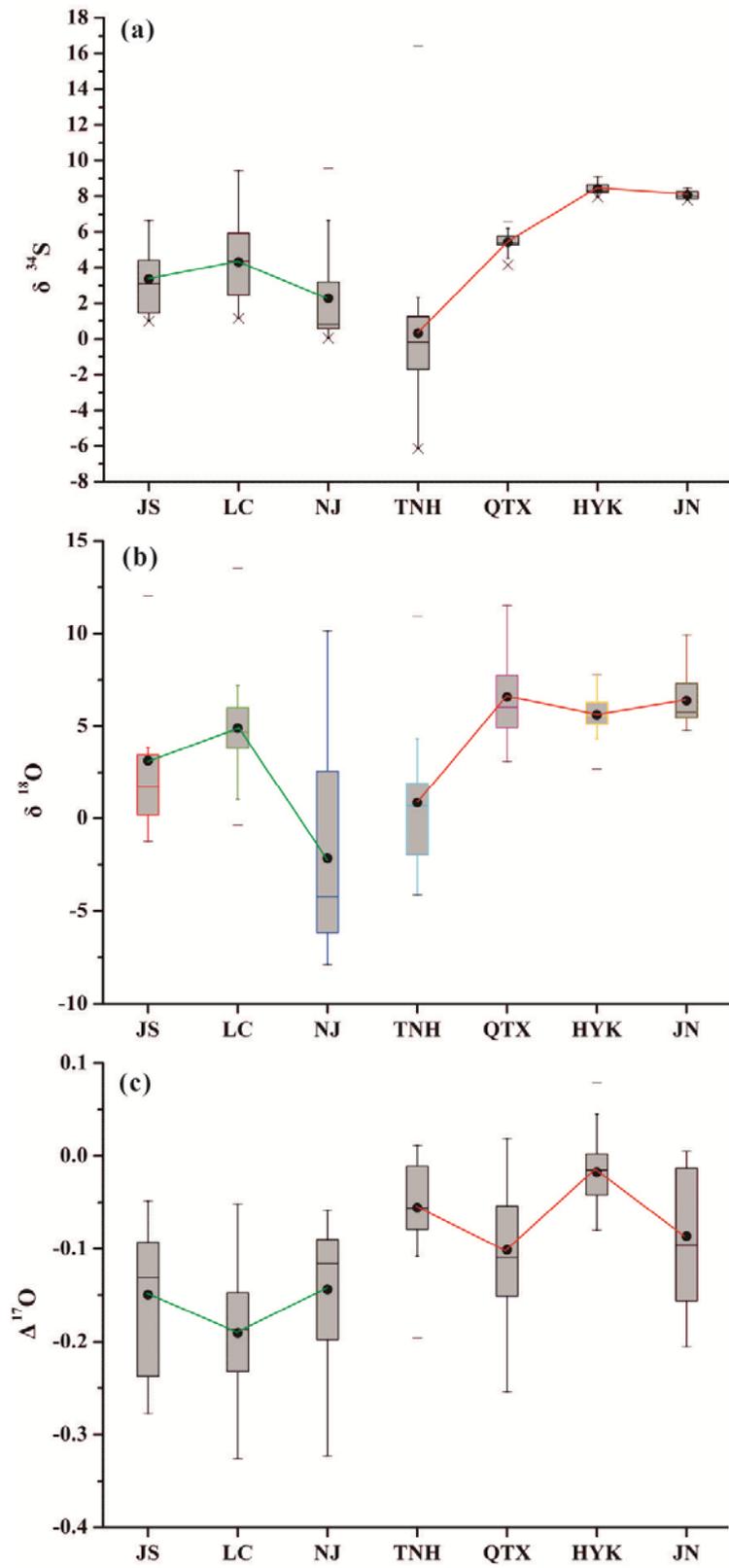


图 7 黄河流域和西南三江流域河水硫酸盐同位素组成

Fig.7 Sulfate isotope compositions of river water in YRB and STRB

4 讨论

4.1 流域河水水化学组成时空变化特征

4.1.1 黄河流域

黄河流域不同站点河水主要阳离子和阴离子时间变化曲线如下图 8 所示，可以看出：

- ① 四个站点丰水期(7 月和 8 月)河水溶解性离子含量普遍较低，以青铜峡站点表现最为明显；
- ② 冰融期(3 月和 4 月)河水溶解性离子普遍较高，以青铜峡站点表现最为明显。

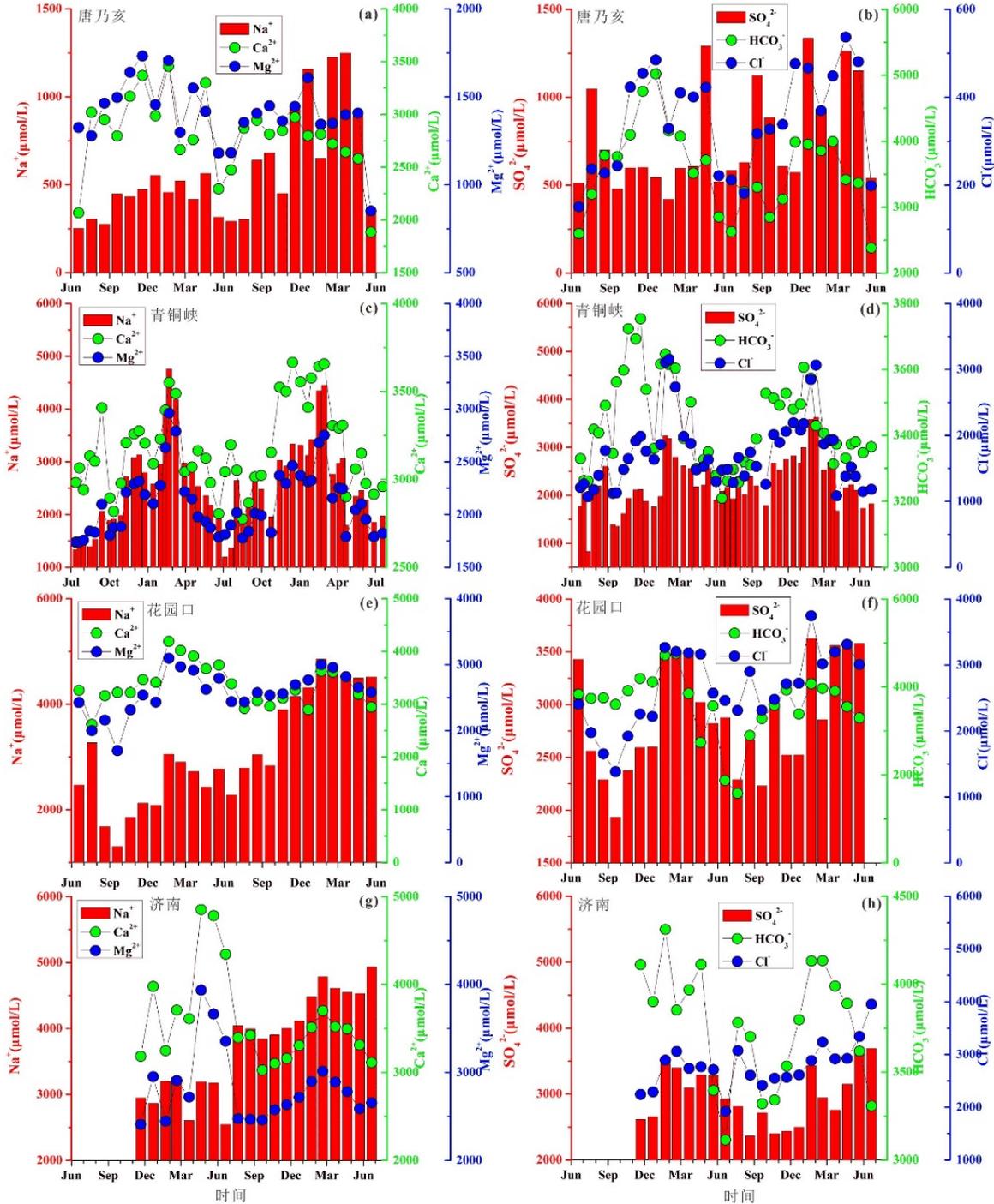


图 8 黄河流域不同站点河水水化学组成的时间变化特征

Fig. 8 Temporal variations of chemical compositions at different stations in Yellow River Basin

黄河上游唐乃亥站点河水重要补给来源是大气降水和地下水，区内海拔在 4000m 以上，区内多年冻土层上部地表活动层潜水与河水关系密切(李孝廉等, 2010)。雨季河水离子含量水平较低，进入 9 月份后河水离子含量逐渐升高，到 12 月河水离子含量达到最高值，后又逐渐降低，春季(5 月)时河水离子含量再次升高，但低于 12 月河水离子含量水平(图 8a;b)。值得指出的是，唐乃亥站点河水中 SO_4^{2-} 含量的时间变化特征没有上述明显特征，几个高值区分布在第一水文年的 8 月和 5 月，第二水文年的 9 月、10 月、1 月、2 月、4 月和 5 月； Na^+ 含量在第二个水文年要高于第一个水文年。

黄河上游青铜峡站点河水离子含量高于唐乃亥站点(表 6)，与兰州-青铜峡间含盐量高的支流河水混入有关(陈静生等, 2006; 过常龄, 1987; 乐嘉祥和王德春, 1963)，如祖厉河和清水河等(Fan et al., 2014; 于艳青等, 2014)。雨季河水离子含量水平较低，12 月份左右达到一个高值，冰融期(3 月份)达到最高值(第一水文年河水中 HCO_3^- 除外)(图 7d)，两个连续水文年间，河水离子含量时间变化趋势一致。

黄河花园口站点河水受到头道拐-花园口间的万家寨水库、三门峡水库以及小浪底水库周期性蓄水的影响，河水离子的时间变化特征与上游唐乃亥和青铜峡变化特征略有不同，第一个水文年 10 月份河水离子含量最低，后续持续升高，2 月份离子含量最高，第二个水文年 7 月份河水离子含量普遍较低，后续月份河水离子含量持续升高，在 2 月份离子含量达到最高(图 8e;f)。同样地，河水 Na^+ 含量在第二个水文年含量高于第一个水文年含量(图 8e)。Zhang 等(2015)对黄河中游龙门水文站对黄河河水的研究表明，冰融期河水溶解组分含量升高除了与冰水与固体颗粒物之间长时间的化学风化外，还与土壤水解冻后携带大量溶解性离子进入河水有关。

黄河济南站河水溶解阳离子含量在第一个水文年中 5 月份达到最大，第二个水文年 3 月份达到最大(图 8g)；溶解阴离子含量在第一个水文年 2 月份和 3 月份处于高值，第二个水文年也是 2 月份和 3 月份处于高值(图 8h)。但是河水离子中含量在第二个水文年的 8 月份和 9 月份有突然升高的趋势，在 10 月份又降低，这与花园口站点河水离子含量变化一致(图 7)，可能与小浪底水库 7 月份放水后，8 月份和 9 月份蓄水引起河水流量降低，同时水体蒸发等作用导致水体离子浓度升高有关。

4.1.2 西南三江流域

金沙江流域河水主要阳离子和阴离子时间变化曲线如下图 9 所示，可以看出：①丰水期(7 月-9 月)河水溶解性离子含量普遍较低，枯水期(4 月和 5 月)河水溶解离子含量普遍偏高，从 7 月开始至第二年 5 月，河水溶解性离子含量呈现逐渐升高的趋势；② 9 月份、11 月份、2 月份和 5 月份存在河水溶解性离子含量突然升高的情况。

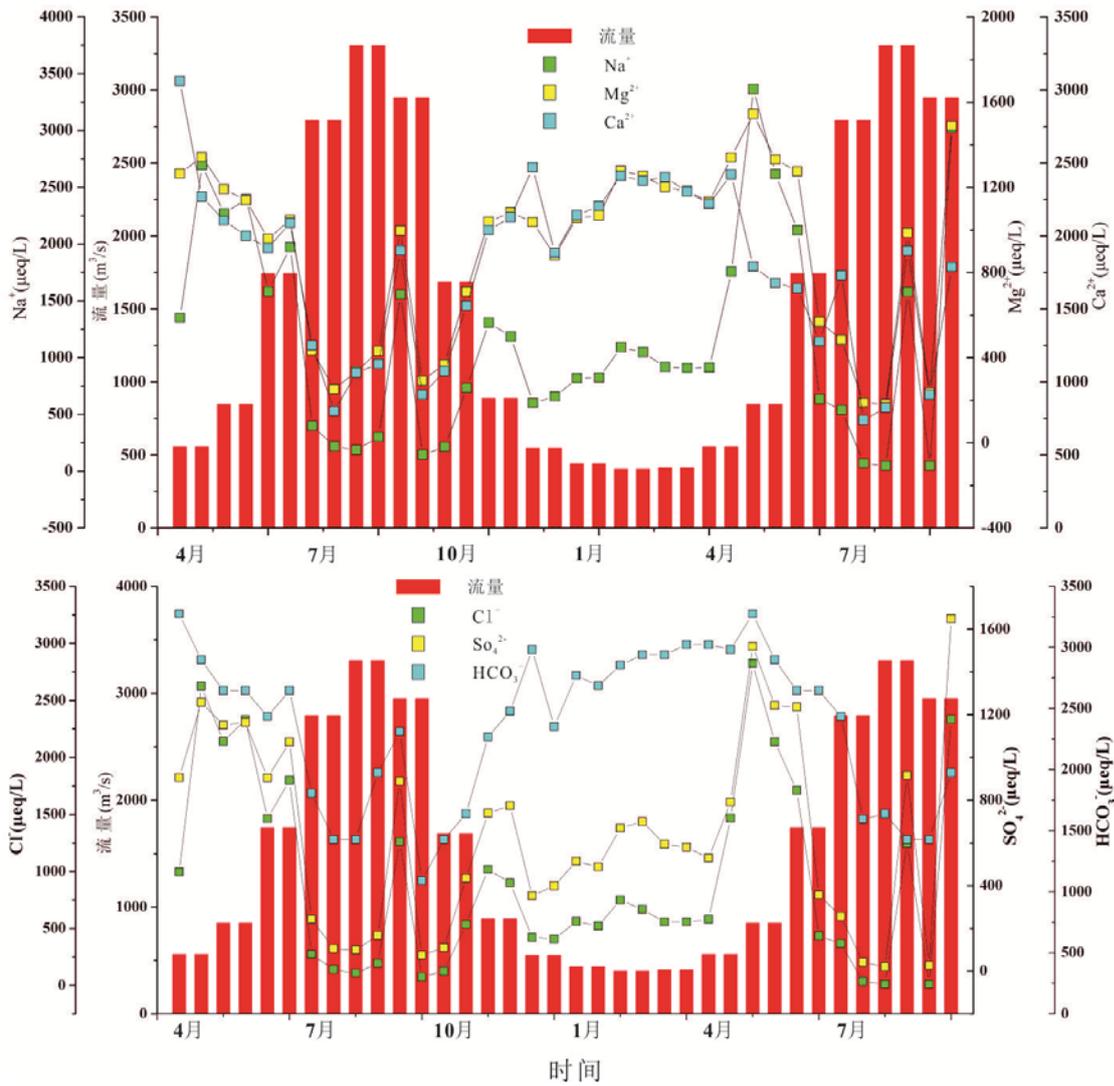


图9 金沙江流域河水水化学组成时间变化特征

Fig.9 Temporal variations of hydrochemical composition in river water of Jinsha River Basin

澜沧江流域河水主要阳离子和阴离子时间变化曲线如下图 10 所示，可以看出：①丰水期(6 月-8 月)河水溶解性离子含量普遍较低，枯水期(4 月和 5 月)河水溶解离子含量普遍偏高，从 6 月开始至第二年 5 月，河水溶解性离子含量呈现逐渐升高的趋势；② 钙离子和镁离子变化趋势基本一致，在 1 月份左右达到最高值，然后降低，在 6 月份达到最低；钠离子表现不同，7 月份最低，逐渐升高，4 月份和 5 月份达到最高，然后降低。

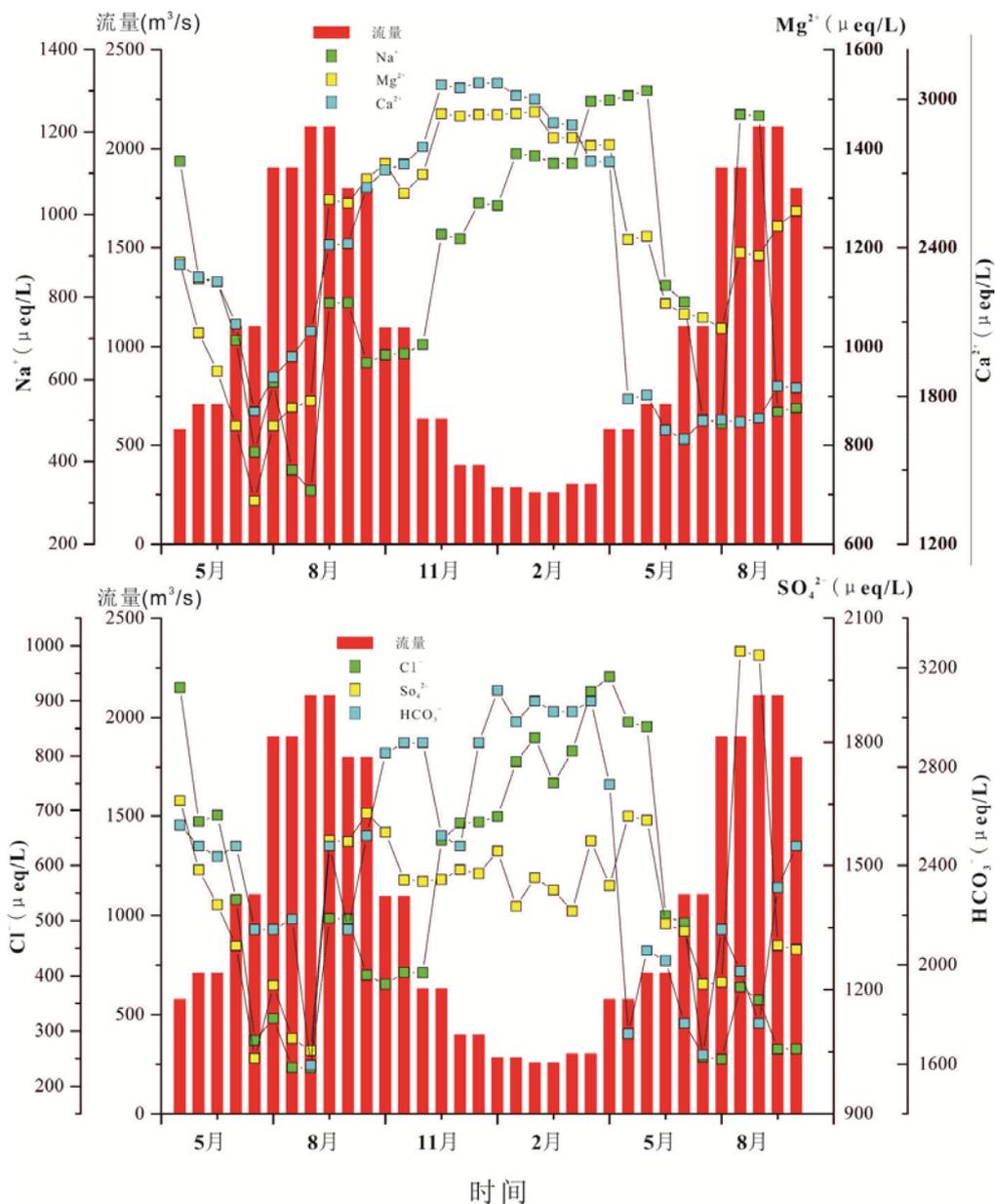


图 10 澜沧江流域河水水化学组成时间变化特征

Fig.10 Temporal variations of hydrochemical composition in river water of Lancang River Basin

怒江流域河水主要阳离子和阴离子时间变化曲线如下图 11 所示，可以看出：①丰水期(6 月-8 月)河水溶解性离子含量普遍较低，12 月份河水溶解离子钙离子和镁离子含量普遍到达最高值，与澜沧江类似；② 钠离子表现不同，5 月份和 6 月份达到最大值，然后降低；③硫酸根离子在 11 月份和 4 月份有两个峰值，氯离子在 4 月份和 5 月份离子含量最大。

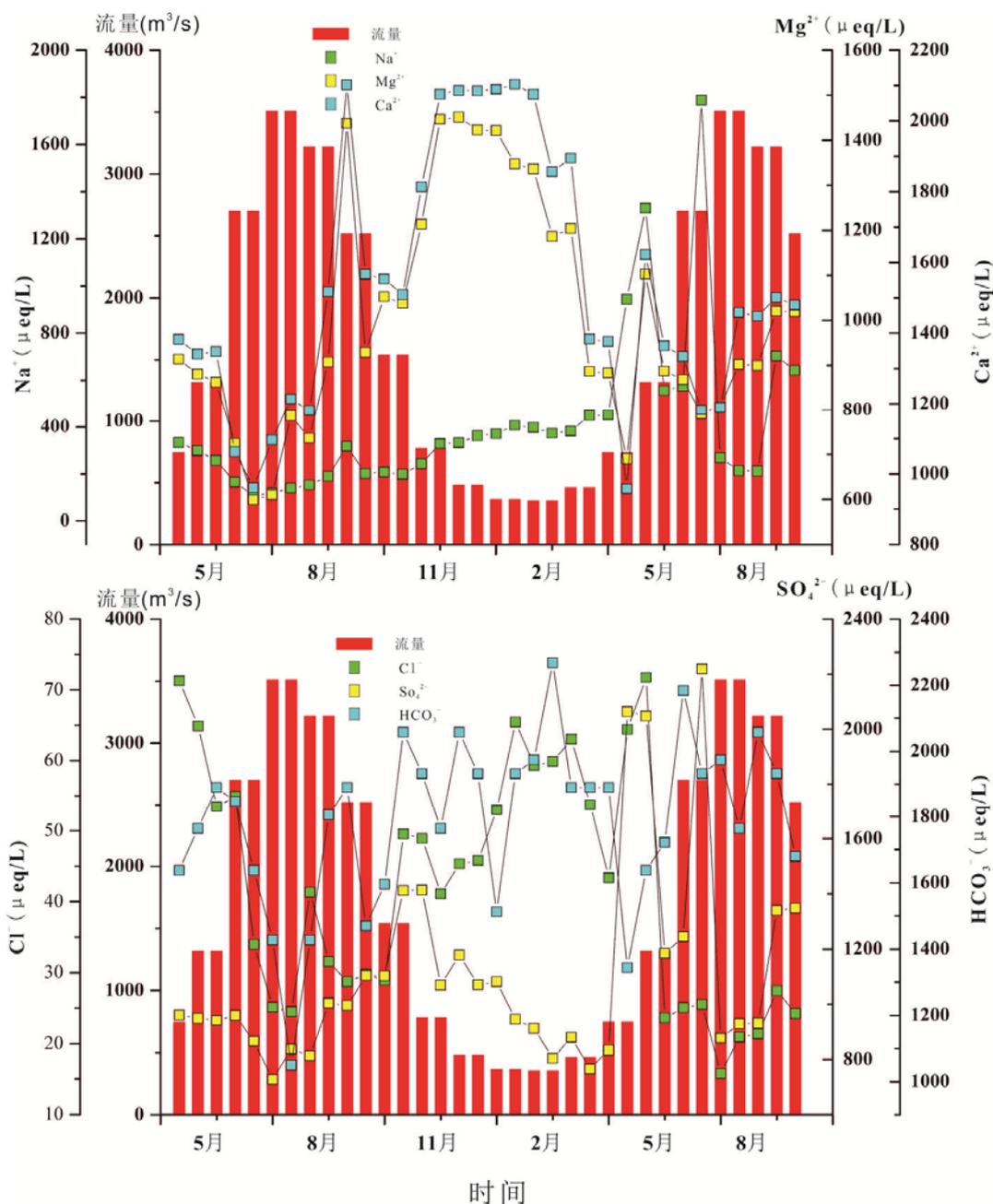


图 11 怒江流域河水水化学组成时间变化特征

Fig.11 Temporal variations of hydrochemical composition in river water of Nu River Basin

4.2 流域河水水化学组成的控制因素

河水搬运物质可能来源主要包括岩石/土壤风化以及人为输入(Gaillardet et al., 1999; Meybeck, 1987), 其中前者主要指 CO_2 或其它酸性介质在水文过程驱动下溶解碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物, 在个别地区蒸发盐岩溶解和硫化物矿物氧化也较为重要, 后者主要以大气沉降、农业施肥、工业和城镇污水排泄为标志。

4.2.1 水-岩相互作用

碳酸盐矿物溶解产生的 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值分别为 50 和 20(Gaillardet et al.,

1999), 硅酸盐矿物溶解产生的 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值分别为 0.35 和 0.24(Li et al., 2014), 蒸发盐溶解产生的 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔浓度比值分别为 0.17 和 0.02(Li et al., 2014)。流域河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值关系如图 12 所示。金沙江河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 3.42 和 1.24, 澜沧江河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 3.01 和 1.55, 怒江河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 5.32 和 3.44, 黄河唐乃亥站河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 5.95 和 2.98, 青铜峡站河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 1.36 和 0.87, 花园口站河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 1.21 和 0.90, 济南站河水 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值分别为 1.00 和 0.78。由此可见, 黄河上游唐乃亥以及怒江河水中来自碳酸盐矿物溶解的比例要高于其他河流, 金沙江和澜沧江 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值降低, 显示硅酸盐矿物风化贡献增加, 而黄河流域上游到下游 Ca/Na 和 Mg/Na 摩尔比值均值逐渐降低, 显示硅酸盐和蒸发盐共同影响。

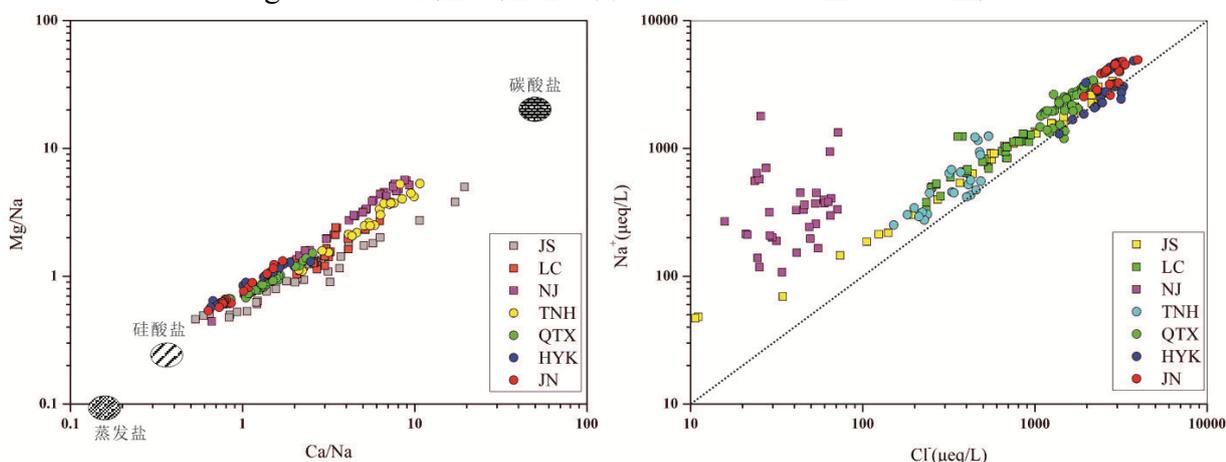


图 12 流域河水离子关系图

Fig.12 Ion ratios in river water

怒江流域河水氯离子和钠离子没有明显相关关系, 而金沙江、澜沧江以及黄河流域河水氯离子和钠离子相关关系明显, 说明在这些流域, 蒸发盐对其影响是存在的。但同时钠离子含量要多于氯离子含量, 特别是怒江流域, 说明硅酸盐矿物溶解导致河水中钠离子含量高于氯离子含量, 因为硅酸盐矿物溶解不会释放氯离子。

4.2.2 人为活动影响

(1) 黄河流域

河水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 常作为人为输入的特征污染物, 黄河流域河水 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 呈现良好的正相关关系(表 9), 这些离子与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 之间也有很好的正相关关系(表 9)。

表 9 黄河流域河水溶解性离子间相关性

Table 9 Correlation coefficients of dissolved ions of river water in Yellow River Basin

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Mg ²⁺	0.83**						
Na ⁺	0.51**	0.83**					
K ⁺	0.51**	0.77**	0.81**				
HCO ₃ ⁻	0.45**	0.31**	0.18*	-0.03			
Cl ⁻	0.64**	0.91**	0.92**	0.80**	0.24*		
SO ₄ ²⁻	0.66**	0.87**	0.86**	0.80**	0.18*	0.94**	
NO ₃ ⁻	0.61**	0.82**	0.78**	0.67**	0.40**	0.85**	0.84**

注：*代表 0.05 水平；**代表 0.01 水平

河水硝酸盐来源一般包括大气降水、土壤有机氮矿化、合成化学肥料、人畜粪肥、工业废水和生活污水以及农业灌溉退水等(张东等, 2012)。黄河流域不同站点河水 NO₃⁻含量呈现从上游到下游逐渐升高的趋势, 并同时呈现丰水期最低, 2 月份和 3 月份左右达到最高的趋势(表 6 和图 13)。丰水期河水 NO₃⁻含量受降水稀释影响(唐乃亥站点附近瓦里关山 1997 年大气降水中 NO₃⁻含量均值仅为 8.3μeq/L(汤洁等, 2000)), 2 月份和 3 月份左右含量升高除与冰融期土壤溶解外, 还可能与人为输入生活污水等有关。黄河流域引黄灌溉区域主要集中在宁夏平原、内蒙古河套平原以及河南平原等(陈静生等, 2000), 下游花园口和济南站河水 5 月份和 6 月份左右 NO₃⁻含量略微升高可能与之有关(图 13a)。上游唐乃亥站点河水少受城市污水影响(图 13b), 青铜峡、花园口以及济南站河水受到城市污水的影响, 花园口站河水还受到农业面源的影响(图 13b), 这与 Liu 等(2013)和张东等(2012)研究结论一致。

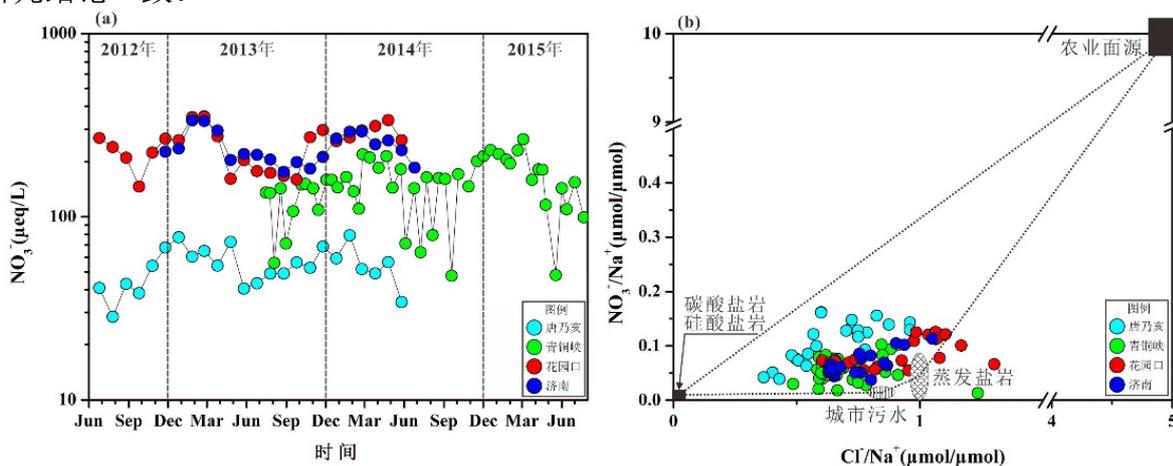


图 13 黄河流域不同站点河水 NO₃⁻含量时间变化(a)以及[NO₃⁻]/[Na⁺]和[Cl⁻]/[Na⁺]摩尔浓度比值关系图(b)

Fig. 13 Temporal variations of NO₃⁻ contents (a) and Ion equivalent concentration ratios (b) of river water in different station in Yellow River Basin

(2)西南三江流域

金沙江流域河水中离子间相关性如表 10 所示, SO₄²⁻和 Cl⁻相关性好, NO₃⁻与主要阴阳离子之间关系不明显。

表 10 金沙江流域河水溶解性离子间相关性

Table 10 Correlation coefficients of dissolved ions of river water in Jinsha River Basin

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
K ⁺	0.93**						
Mg ²⁺	0.82**	0.84**					
Ca ²⁺	0.48**	0.57**	0.84**				
Cl ⁻	0.99**	0.89**	0.76*	0.43**			
NO ₃ ⁻	0.42**	0.37*	0.47**	0.38*	0.43**		
SO ₄ ²⁻	0.98**	0.95**	0.87**	0.56**	0.96**	0.37*	
HCO ₃ ⁻	0.53**	0.56**	0.80**	0.83**	0.49**	0.39*	0.56**

注：*代表 0.05 水平；**代表 0.01 水平

澜沧江流域河水中离子间相关性如表 11 所示，可见 SO₄²⁻和 Cl⁻相关性不高，NO₃⁻与其他离子相关性较差。

表 11 澜沧江流域河水溶解性离子间相关性

Table 11 Correlation coefficients of dissolved ions of river water in Lancang River Basin

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
K ⁺	0.68**						
Mg ²⁺	0.57**	0.52**					
Ca ²⁺	0.34*	0.37*	0.76**				
Cl ⁻	0.84**	0.68**	0.52**	0.53**			
NO ₃ ⁻	0.09	0.24	0.38*	0.49**	0.16		
SO ₄ ²⁻	0.71**	0.26	0.49**	0.15	0.36*	0.02	
HCO ₃ ⁻	0.31*	0.24	0.65**	0.85**	0.49**	0.20	0.10

注：*代表 0.05 水平；**代表 0.01 水平

怒江流域河水中离子间相关性如表 12 所示，可见 SO₄²⁻和 Cl⁻相关性不高，NO₃⁻与 Cl⁻、Mg²⁺和 Ca²⁺有一定的相关性，与其他离子相关性较差。

表 12 怒江流域河水溶解性离子间相关性

Table 12 Correlation coefficients of dissolved ions of river water in Nu River Basin

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
K ⁺	-0.31*						
Mg ²⁺	-0.10	0.45**					
Ca ²⁺	-0.08	0.50**	0.98**				
Cl ⁻	0.11	0.27	0.29	0.27			
NO ₃ ⁻	-0.18	0.29	0.45**	0.46**	0.45**		
SO ₄ ²⁻	0.84**	-0.38	-0.08	-0.10	0.10	-0.85	
HCO ₃ ⁻	0.08	0.01	0.36*	0.37*	0.07	0.27	-0.04

注：*代表 0.05 水平；**代表 0.01 水平

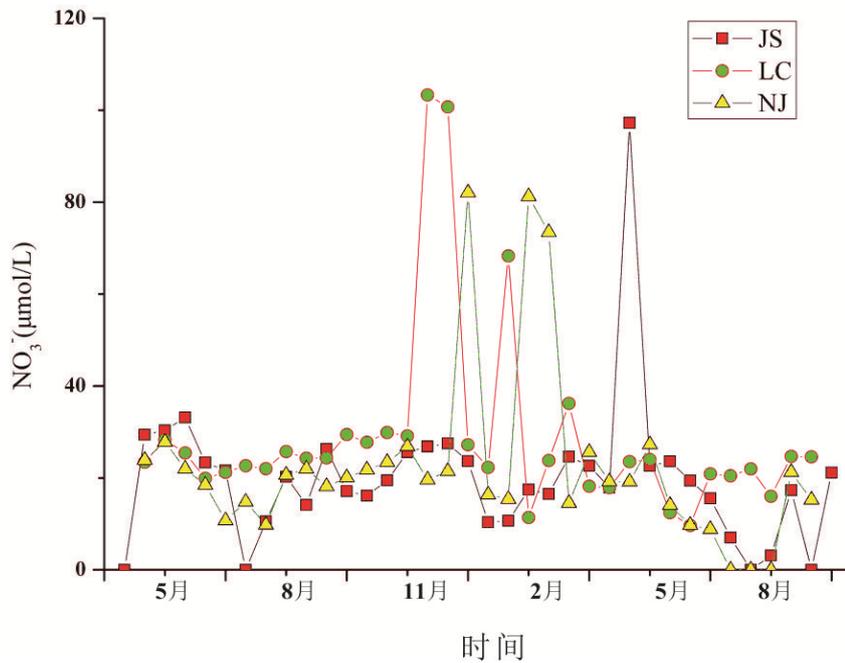


图 14 三江流域河水硝酸盐时间变化特征

Fig.14 Temporal variations of nitrate concentration in river water of STRB

金沙江、澜沧江河怒江河水硝酸盐浓度均值分别为 19.8、28.8 和 22.5 $\mu\text{mol/L}$ ，澜沧江河水硝酸盐浓度稍高，金沙江河水硝酸盐浓度均值最低。金沙江河水硝酸盐浓度普遍较低，除 4 月份一个样品外，其余时间点河水硝酸盐含量较低，一般在 5 月份、12 月份、3 月份有峰值，说明这些月份受人类活动影响较大，如 5 月份施肥、12 月份生活污水等的影响；澜沧江河水硝酸盐在 12 月份和 1 月份最大，明显受生活污水的影响，另外 5 月份也较高，受化学肥料的影响；怒江河水硝酸盐浓度最高值也出现在冬季，与生活污水有关系，其余季节也呈现出 5 月份较高的特点，显示受化学肥料的影响。

总体来说，人类活动，如施用化学肥料以及生活污水等对西南三江河水溶解性离子贡献不大，只是在个别季节有所表现，河水溶解性离子来源还是自然因素控制，如水-岩作用等。

4.3 硫酸参与岩石化学风化过程的同位素示踪研究

4.3.1 流域河水硫酸盐来源的硫和氧同位素组成时间变化特征

(1) 黄河流域

黄河流域不同站点河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征差异明显，显示黄河流域河水硫酸盐来源及迁移转化行为在空间上是不同的。

① 上游唐乃亥站

上游唐乃亥站点河水硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)组成具有明显的同步时间变化特征，8 月份至 1 月份河水硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)值逐步升高，然后急剧降低，4 月份达到最

低, 然后继续升高, 至 12 月份达到一个高值, 接着继续降低(图 15)。因此在连续两个水文年的表现略有不同, 但是 8 月份至第二年 1 月份是持续升高的, 在 8 月份和 1 月份是拐点。硫酸盐氧同位素(^{17}O)值与氧同位素(^{18}O)值时间变化趋势截然相反, 即氧同位素(^{18}O)值高时(1 月份), 氧同位素(^{17}O)值则低。

上游唐乃亥站点河水硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)组成表明, 该站点河水硫酸盐受两个端源硫酸盐控制, 分别是硫化物和蒸发盐矿物, 二者具有明显的硫酸盐双同位素特征, 混入比例不同造成在不同季节河水硫酸盐双同位素组成存在差异性。该站点河水硫酸盐双同位素最低组成是 4 月份($\delta^{34}\text{S}=-0.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=-1.6\text{‰}$), 最高值出现在 1 月份($\delta^{34}\text{S}=16.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=10.9\text{‰}$)。

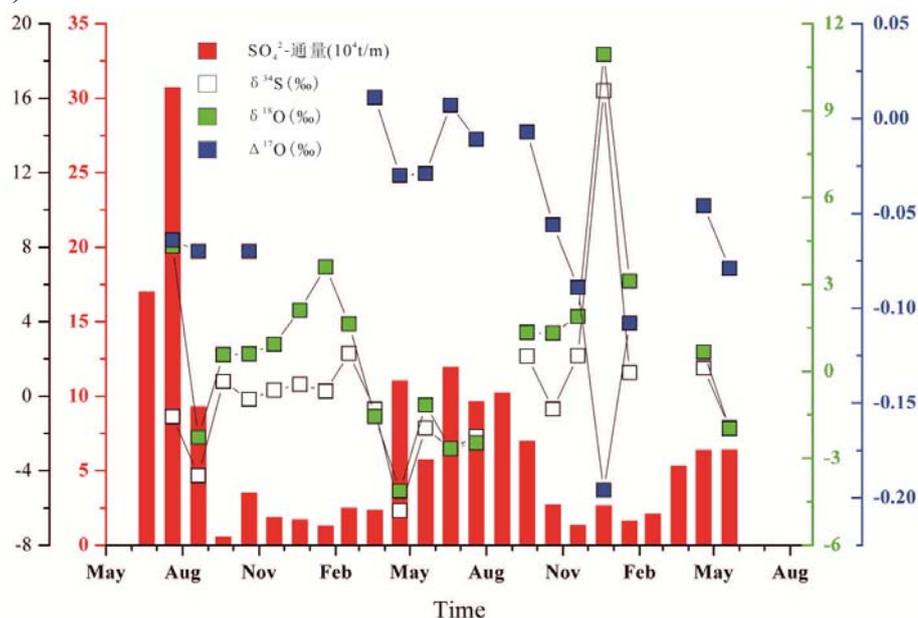


图 15 唐乃亥站点河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征

Fig. 15 Temporal variations of sulfate isotope compositions of river in TNH

② 青铜峡站点

青铜峡站点河水硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)组成时间同步变化特征虽然没有上游唐乃亥站点河水明显, 但是仍存在同步性, 说明两个端源仍控制河水硫酸盐来源。硫酸盐硫同位素值和氧同位素(^{18}O)值从 9 月份至第二年 2 月份逐渐升高, 接着逐渐降低(4 月份和 5 月份间), 5 月份又升高, 6 月份到达最低值, 然后 7 月和 8 月份达到最高值, 9 月份开始降低(图 15)。7 月至 9 月间河水硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)略有不同, 其中硫同位素值两个水文年变化不大, 但是氧同位素(^{18}O)值差异较大, 说明不同水文年河水硫酸盐来源控制因素存在差异性。硫酸盐氧同位素(^{17}O)值与氧同位素(^{18}O)值时间变化趋势截然相反, 即氧同位素(^{18}O)值高时(2 月份和 7 月份), 氧同位素(^{17}O)值则低。

该站点河水硫酸盐双同位素最低组成是 4 月份($\delta^{34}\text{S}=4.2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=3.1\text{‰}$), 较高值出现

在 9 月份($\delta^{34}\text{S}=6.2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=11.1\text{‰}$)。

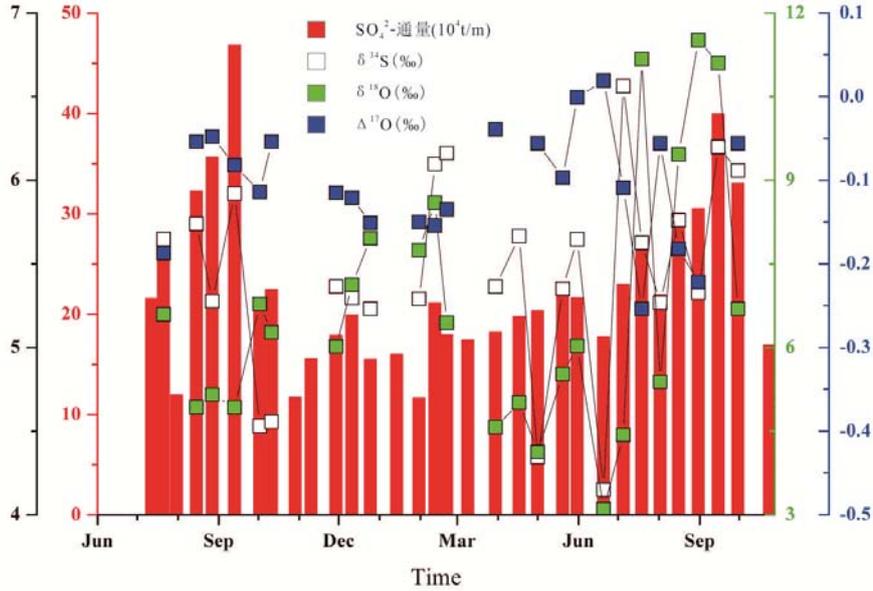


图 16 青铜峡站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征

Fig. 16 Temporal variations of sulfate isotope compositions of river in QTX

③ 花园口站点

受小浪底水库周期性蓄水的影响，水体在水库内停留一年的时间，不同时期来水混合后，河水硫酸盐硫和氧同位素发生均一化，所以花园口站点河水硫酸盐同位素组成在一年内变化范围较小，其中硫同位素集中在 8~9‰之间，氧同位素(^{18}O)值集中分布在 4~8‰之间，氧同位素(^{17}O)值集中分布在 -0.02~0.02‰之间(图 17)。

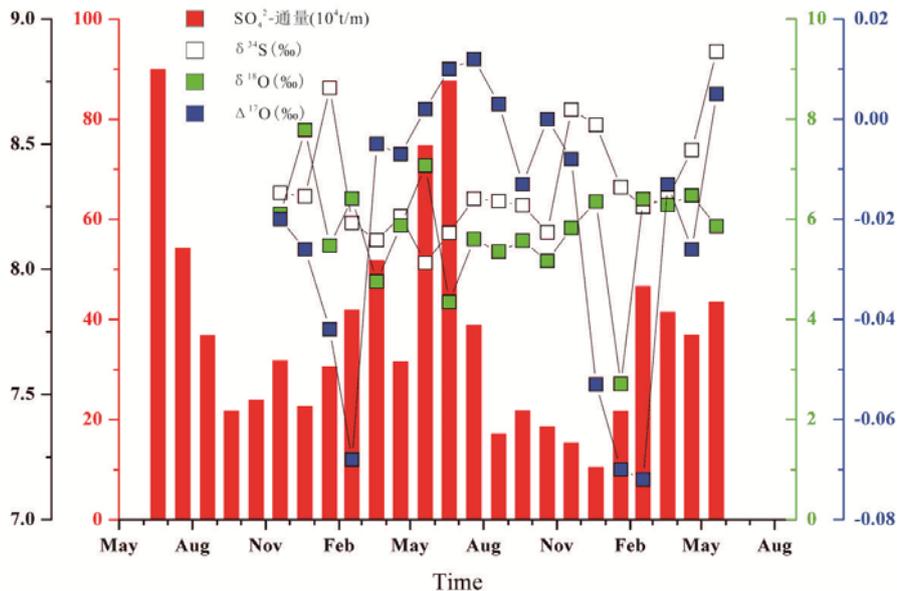


图 17 花园口站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征

Fig. 17 Temporal variations of sulfate isotope compositions of river in HYK

虽然一个水文年内河水硫酸盐硫和氧同位素变化较小，但仍存在一定的季节变化，

其中 2 月份和 3 月份河水硫酸盐硫和氧同位素均偏负，而 11 月份和 12 月份硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)值处于高值，氧同位素(^{17}O)值在 4 月至 10 月份均处于高值(9 月份最高)。

该站点河水硫酸盐双同位素最低和最高值并不出现在同一月份，说明花园口站河水硫酸盐的形成过程比上游站点河水复杂，其中硫同位素最高是 7 月份($\delta^{34}\text{S}=9.0\text{‰}$)，最低值出现在 6 月($\delta^{34}\text{S}=8.0\text{‰}$)，氧同位素最高值出现在 1 月份($\delta^{18}\text{O}=7.8\text{‰}$)，最低值出现在 2 月份($\delta^{18}\text{O}=2.7\text{‰}$)。

④ 济南站点

与花园口站河水类似，受小浪底水库以及下游黄河地上河的控制，河水硫酸盐硫和氧同位素组成变化不大，其中硫同位素集中在 7.5~8.5‰之间，氧同位素(^{18}O)值集中分布在 5~8‰之间，氧同位素(^{17}O)值集中分布在-0.16~0.02‰之间(图 18)，相对花园口站河水，济南站点河水氧同位素(^{17}O)值变化范围较大。

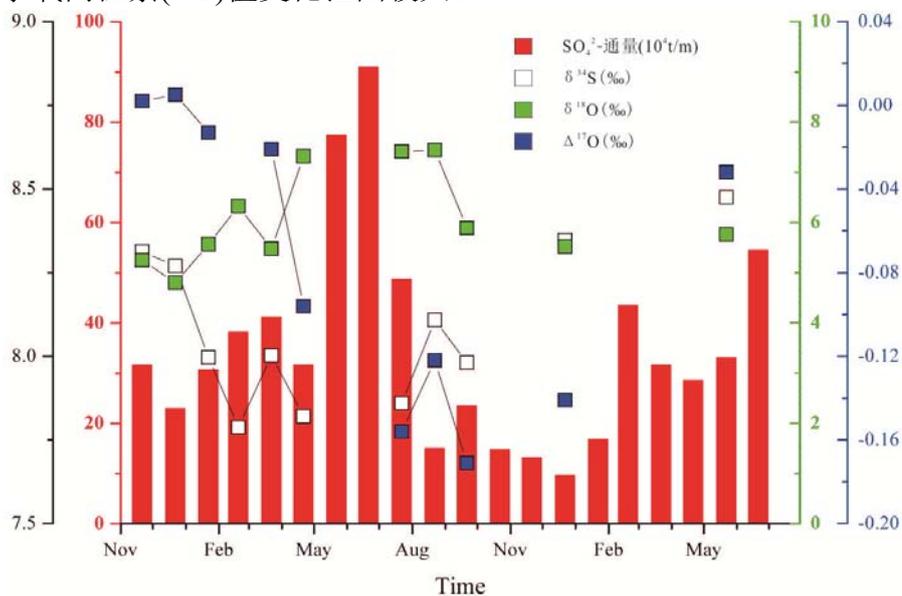


图 18 济南站河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征

Fig. 18 Temporal variations of sulfate isotope compositions of river in JN

由于缺乏足够的监测数据，济南站点河水不同季节间的变化不是很清楚，还需要做进一步研究。

(2) 西南三江流域

① 金沙江流域

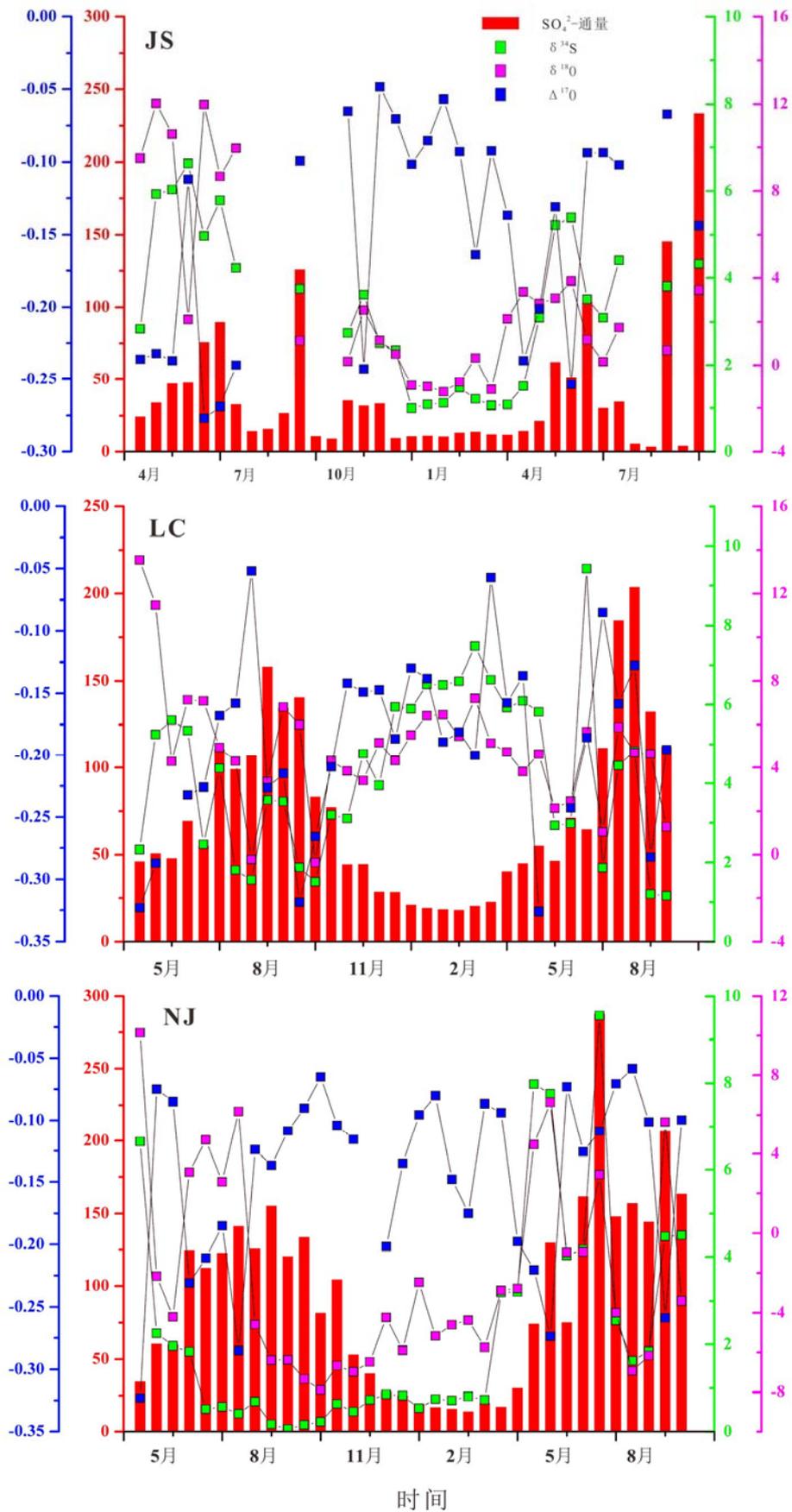


图 19 西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成的时间变化特征

Fig. 19 Temporal variations of sulfate isotope compositions of river in STRB

金沙江流域河水硫酸盐硫和氧同位素值在两个连续水文年表现略有不同。河水硫酸盐硫和氧同位素值基本处于同步变化，时间变化趋势如下：4月份和5月份硫和氧同位素值较高，随着雨季的到来，河水硫酸盐硫和氧同位素值持续降低，在11月有一个小的峰值，然后继续降低，在1月左右降至最低，然后升高，直到第二年4月和5月份到达最高峰，然后又继续降低，重复这一循环过程。氧同位素(^{17}O)值与黄河部分站点河水表现类似，与氧同位素(^{18}O)值变化趋势相反（图19）。

金沙江流域河水硫酸盐硫和氧同位素最低值出现在1月份($\delta^{34}\text{S}=1.0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=-1.0\text{‰}$)，硫酸盐硫同位素最高值出现在5月份($\delta^{34}\text{S}=6.6\text{‰}$)，氧同位素值最高出现在4月份($\delta^{18}\text{O}=12.0\text{‰}$)。

② 澜沧江流域

澜沧江流域河水硫酸盐硫和氧同位素值同步性较金沙江差，说明澜沧江流域河水硫酸盐来源复杂。河水硫酸盐硫同位素和氧同位素时间变化趋势如下：5月份左右到达一个峰值，然后持续降低，8月份降低至较低值，但是9月份又升高，10月份再次降低，接下来持续升高，在3月份达到峰值，后持续降低，在7月份和8月份间又再次升高，后又下降，重复这一循环。因此澜沧江河水硫酸盐硫和氧同位素值在4月、7、8或9月会短暂升高，其他月份降低。氧同位素(^{17}O)值和氧同位素(^{18}O)值在不同月份关系不同，其中4月至8月间变化趋势相反，接下来9月至来年3月，变化趋势基本相同。

澜沧江流域河水硫酸盐硫和氧同位素最低值出现在8月份和10月份($\delta^{34}\text{S}=1.6\text{‰}$ 左右, $\delta^{18}\text{O}=-0.4\text{‰}$ 左右)，硫酸盐硫同位素最高值出现在3月份($\delta^{34}\text{S}=7.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=7.2\text{‰}$)，氧同位素值最高出现在4月份($\delta^{34}\text{S}=2.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=13.5\text{‰}$)。

③ 怒江流域

怒江流域河水硫酸盐硫和氧同位素的时间变化基本具有同步性，一般在5月份左右具有较高的硫和氧同位素组成，在10月份左右到达一个低值，然后逐渐升高，在4月份和5月份左右又重新回到高值，然后又下降，在8月份有一个小的峰值(图18)。氧同位素(^{17}O)值季节变化不明显，但与氧18值基本呈现负相关关系($r^2=0.65$ ，见4.3.2部分)。

怒江流域河水硫酸盐硫和氧同位素最高值出现在5月($\delta^{34}\text{S}=7.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=6.6\text{‰}$)，最低值出现在10月份($\delta^{34}\text{S}=0.2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=-7.9\text{‰}$)。

黄河流域以及西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成情况如下表13所示。

表 13 黄河流域及西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成

Table. 13 Sulfate isotope compositions of river water in YRB and STRB

河流	平均值/‰			最大值/‰			最小值/‰		
	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$
黄河-唐乃亥	0.3	0.8	-0.056	16.4/1月	10.9/1月	0.011/4月	-6.1/5月	-4.1/5月	-0.196/1月
黄河-青铜峡	5.4	6.5	-0.101	6.6/7月	11.5/9月	0.019/6月	4.1/6月	3.1/6月	-0.254/7月
黄河-花园口	8.4	5.6	-0.020	8.8/6月	7.8/1月	0.012/8月	8.0/6月	2.7/2月	-0.072/3月
黄河-济南	8.1	6.4	-0.086	8.5/5月	9.9/7月	0.005/1月	7.8/3月	4.8/1月	-0.205/7月
金沙江	3.4	3.2	-0.149	6.6/5月	12.0/4月	-0.048/11月	1.0/12月	-1.3/1月	-0.277/6月
澜沧江	4.3	4.9	-0.191	9.4/6月	13.5/4月	-0.052/8月	1.2/9月	-0.4/10月	-0.326/5月
怒江	2.3	-2.2	-0.144	9.6/6月	10.1/4月	-0.059/7月	0.1/9月	-7.9/10月	-0.323/4月

由表 13 可以看出，黄河流域由于流域内梯级水库较多，对河水硫酸盐的季节性变化起到了很大的缓冲和均一化作用，特别是中游和下游地区，上游唐乃亥站点以上水库很少，所以河水硫酸盐硫和氧同位素季节变化比较明显，其中最大值均出现在 1 月，而最小值则出现在 5 月。

西南三江流域河水硫酸盐硫和氧同位素也存在季节性变化，最大值主要出现在 4 月至 6 月间，而澜沧江和怒江最小值主要出现在雨季的 9 月和 10 月，金沙江出现在冬季 12 月和 1 月间。

4.3.2 流域河水硫酸盐来源的硫和氧同位素示踪

① 流域河水潜在硫酸盐来源

河流体系化学风化过程中硫酸盐的来源主要包括硫化物矿物氧化、有机硫氧化、石膏溶解、大气降水以及人为输入等。从前述内容可知，无论是黄河流域还是西南三江流域，人类活动，如施用化学肥料和生活污水排放等仅仅在典型月份有所体现，其他月份对河水硫酸盐的影响甚微。由于人类活动排放的含硫污染物成分复杂，无法给定一个明确的同位素组成范围，所以为了计算方便，不再考虑人类活动的贡献，这与实际情况也基本相符。

硫化物矿物以及有机硫的硫同位素偏低，如图 20 所示，黄河唐乃亥站点和西南三江流域河水硫同位素存在差异，黄河流域唐乃亥站硫酸盐同位素硫同位素值更偏负(-7‰左右)，而西南三江流域河水硫同位素值更偏正(-1‰)。因此我们在计算硫化物贡献的时候分别选择 A 和 B 点作为黄河流域和西南三江流域硫化物矿物的端源值(A: $\delta^{34}\text{S}=-7\text{‰}$;B: $\delta^{34}\text{S}=-1\text{‰}$)。不同年代不同岩石类型中所含石膏的硫和氧同位素差异明显，其中三叠纪和侏罗纪的蒸发盐中硫同位素值+12‰左右，而元古代时期的蒸发盐中硫同位素值接近+20‰，另外寒武和奥陶纪石膏的硫同位素更高，达到+30‰以上。结合区域岩性特征，我们选择+20‰作为黄河流域石膏硫同位素值，西南三江流域石膏硫同位素值为+12‰。

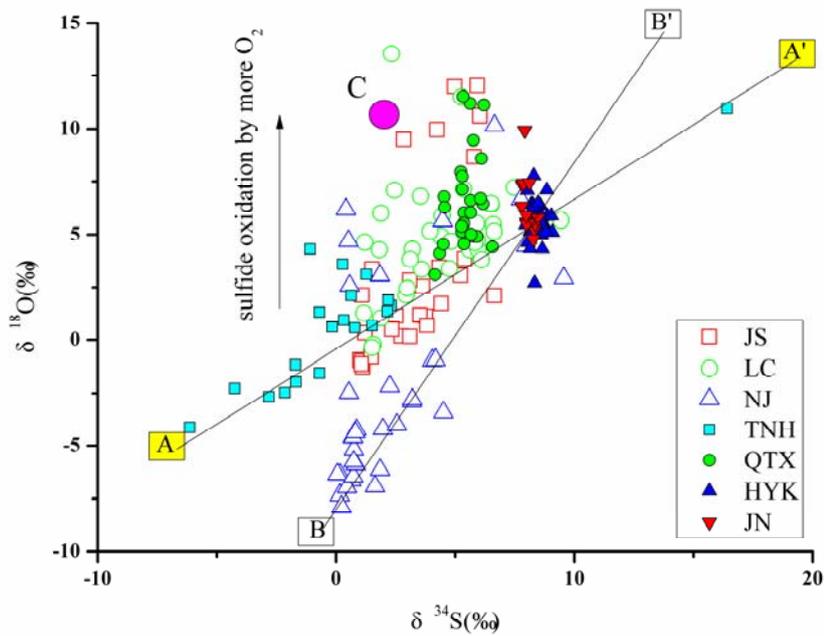


图 20 流域河水硫酸盐硫和氧同位素组成

Fig.20 Sulfur and oxygen isotope compositions in river water of YRB and STRB

C 点是焦作地区雨季大气降水硫酸盐硫和氧同位素组成范围，其中硫同位素均值为+2.2‰，氧同位素(^{18}O)均值为+11.0‰，氧同位素(^{17}O)均值为+0.973‰。由图 20 可以看出，大气降水本可以作为一个重要端源来计算其对河流硫酸盐的贡献，但是实际情况并不是这样。

图 21 给出了流域河水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ 同位素组成结果，可以发现， $\delta^{18}\text{O}$ 值越高，则 $\Delta^{17}\text{O}$ 值越低。大气降水 $\Delta^{17}\text{O}$ 值是正值(图 C 点)，显然这些 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏正的河水不是由于大气降水贡献的，而是由氧气硫化硫化物而产生的，因为氧气的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值为-0.2‰左右，氧气的加入不但引起生成的硫酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高，同时造成 $\Delta^{17}\text{O}$ 降低。石膏的溶解会引起 $\delta^{18}\text{O}$ 值更高，同时 $\Delta^{17}\text{O}$ 值更低，接近于-0.4‰。

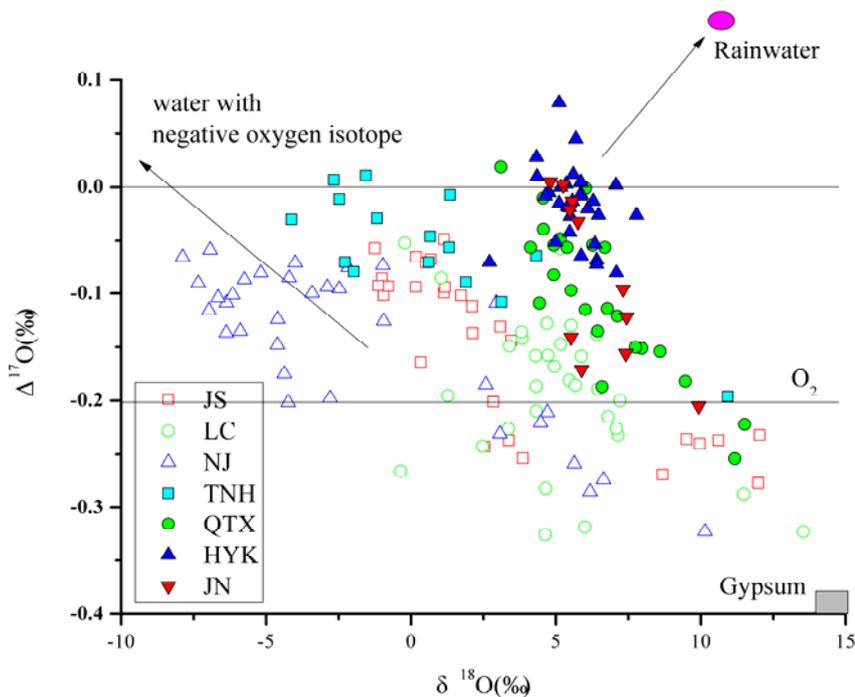


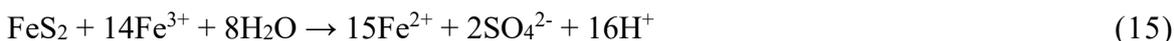
图 21 流域河水硫酸盐氧同位素组成

Fig.21 Oxygen-18 and oxygen-17 isotope compositions in river water of YRB and STRB

从图 21 中可以看出，西南三江流域河水硫酸盐主要受硫化物和石膏两个端源控制，黄河流域河水显示大气降水存在一定贡献，但是不大。

② 硫化物氧化过程的氧同位素示踪

硫化物氧化过程的主要反应途径包括：



上述两个反应最大的区别在于是否有 O_2 参与反应，自然界中两种反应均存在，在流域中可能出现的先后顺序不同或者两者参与反应的 FeS_2 比例不同，从而造成河水中硫酸盐氧同位素呈现不同的变化范围。

方程式(14)中生成的 SO_4 中来自氧气的氧的比例为 7/8，来自水的氧的比例为 1/8，方程式(15)中生成的 SO_4 中的氧全部来自于水。

假定方程式(14)和方程式(15)中自然界中参与反应的比例分别为 a 和 b，其中 $a+b=1$ ，不考虑其他形式硫化物，如有机硫的氧化等，假定河水中 SO_4 中硫全部来自于硫化物矿物。

上述假定中实际计算过程中最难确定的是参与硫化物氧化反应的水的氧同位素值，因为本身硫化物来源复杂，土壤中的硫化物和岩石圈中的硫化物，这些硫化物形成过程中水的参与对于 SO_4 的形成极为重要，但是水中氧同位素值往往是在变化的，这也导致

我们在确定水的氧同位素值时十分困难。

为了计算简单，我们根据参考文献资料，假定黄河流域上游来水中参与硫化物氧化的水的氧同位素值为-16‰，而西南三江流域上游来水中参与硫化物氧化的水的氧同位素值为-18‰，氧气的氧同位素值恒定，均为+23‰。

据此，我们选择二元混合模型，首先对流域河水硫化物的贡献进行计算，公式如下：

$$[\text{SO}_4]_{\text{river}} = A \times [\text{SO}_4]_{\text{sulfide}} + B \times [\text{SO}_4]_{\text{gypsum}} \quad (16)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{river}} = A \times \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}} + B \times \delta^{34}\text{S}_{\text{gypsum}} \quad (17)$$

$$A + B = 1 \quad (19)$$

经过计算，流域内硫化物的氧化对河水硫酸盐的贡献比例如表 14 所示。

表 14 黄河流域及西南三江流域河水硫化物来源的比例

Table. 14 Sulfate isotope compositions of river water in YRB and STRB

河流	平均值/%	最大值/%	最小值/%
黄河-唐乃亥	72.9	96.8	13.3
黄河-青铜峡	54.0	58.7	49.8
黄河-花园口	42.9	44.6	40.4
黄河-济南	44.2	45.2	42.7
金沙江	66.5	84.6	41.3
澜沧江	59.2	83.4	19.8
怒江	74.8	91.9	18.8

由此可见，黄河流域唐乃亥站点河水以及怒江流域硫化物来源比例较大，金沙江次之，黄河花园口和济南站比例最低。

<1>黄河流域

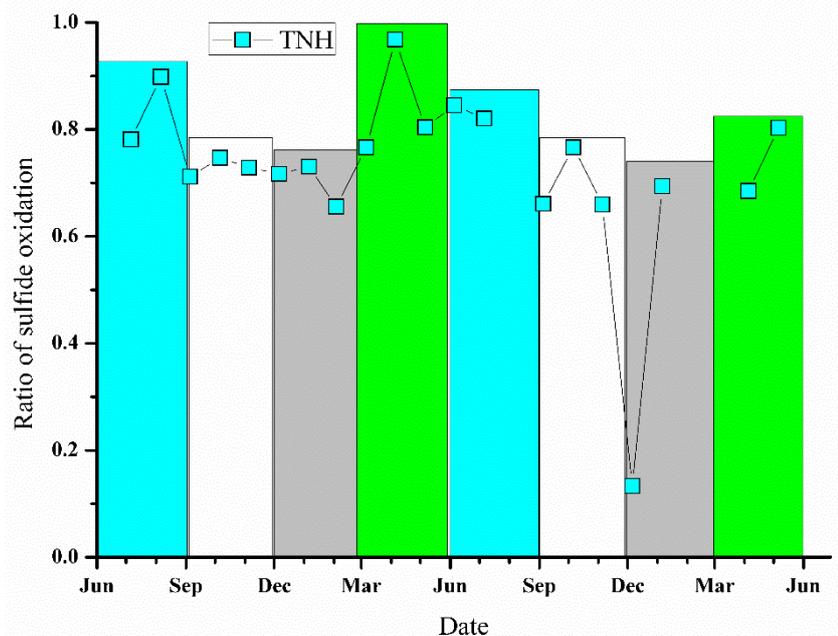


图 22 黄河流域唐乃亥站点河水硫化物氧化比例的时间变化

Fig.22 Temporal variations of ratios of sulfide oxidation for river sulfate in TNH of YRB

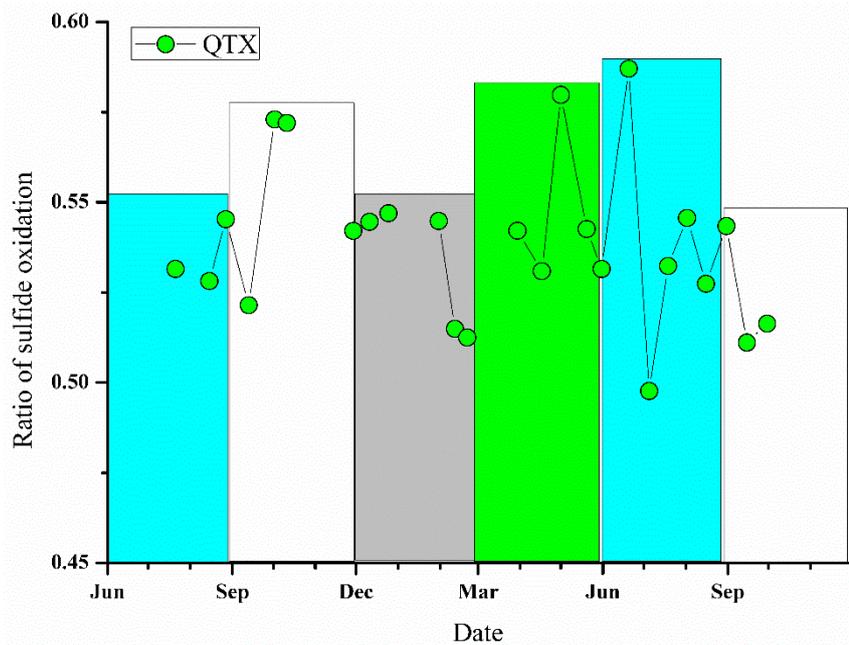


图 23 黄河流域青铜峡站河水硫化物氧化比例的时间变化

Fig.23 Temporal variations of ratios of sulfide oxidation for river sulfate in QTX in YRB

黄河上游唐乃亥和青铜峡站河水硫化物氧化来源的比例分别在 75%和 55%左右，春季和夏季硫化物氧化的比例较秋季和冬季要大一些，说明地下水以及雨水对河水硫酸盐来源的贡献，因为春季河水水位降低，冰川冻土开始融化，携带土壤中的硫化物氧化产物进入河水。河水和地下水水位下降的结果导致部分原来处于还原环境的含水层暴露在空气中，硫化物进而氧化，到雨季时，这一部分硫化物氧化的硫酸盐随雨水一起进入河水，导致河水硫化物来源的硫酸盐含量增加。

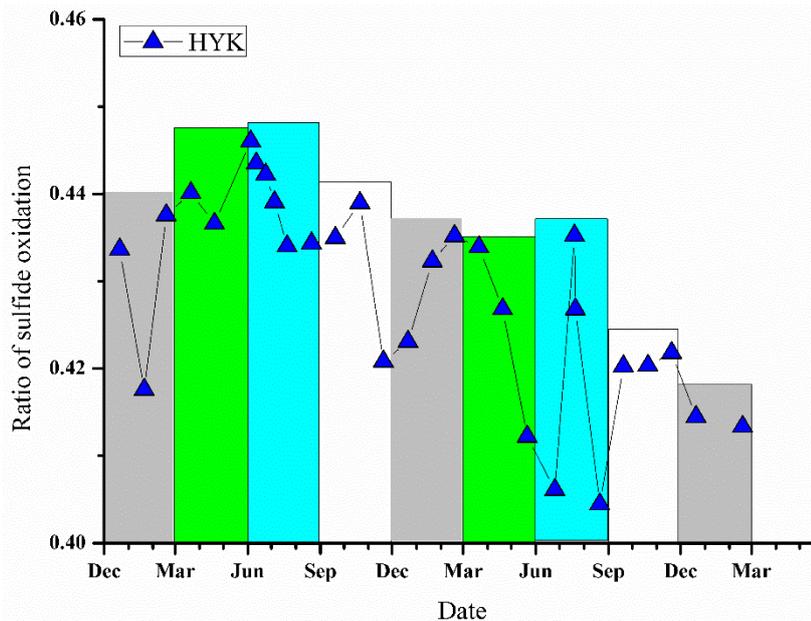


图 24 黄河流域花园口站河水硫化物氧化比例的时间变化

Fig.24 Temporal variations of ratios of sulfide oxidation for river sulfate in HYK in YRB

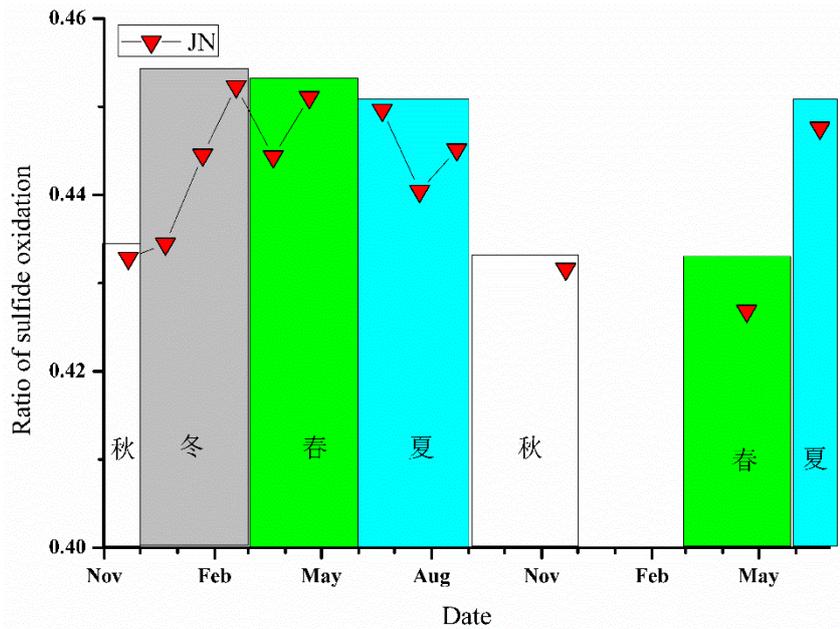


图 25 黄河流域济南站河水硫化物氧化比例的时间变化

Fig.25 Temporal variations of ratios of sulfide oxidation for river sulfate in JN in YRB

中游花园口和下游济南站河水硫化物来源的比例基本处在 44%左右，变化不大。季节上的微小变化也显示春季和夏季河水硫化物来源比例有所升高，但是幅度不大。主要原因与中游梯级水库的混合作用有关。

<2>西南三江流域

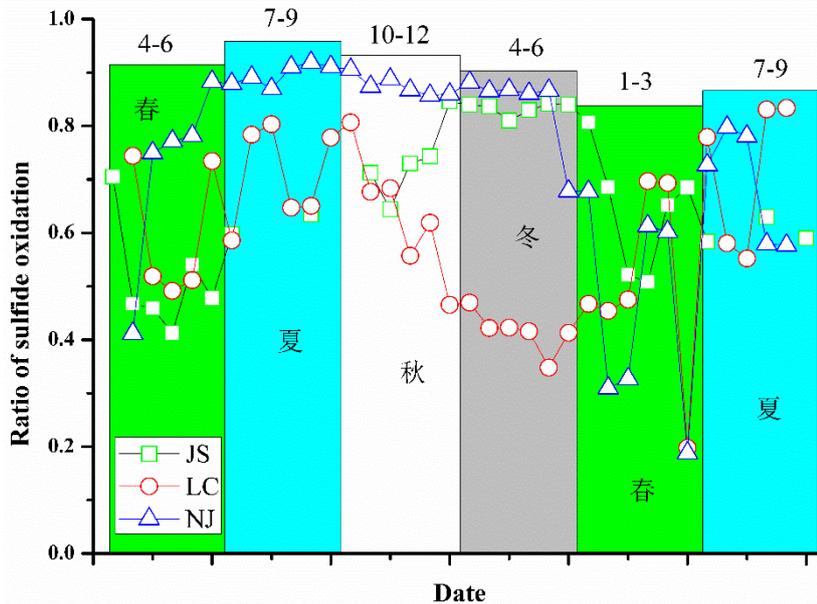


图 26 西南三江流域河水硫化物氧化比例的时间变化

Fig.26 Temporal variations of ratios of sulfide oxidation for river sulfate in STRB

西南三江流域河水硫化物氧化比例的季节变化中金沙江、澜沧江和怒江表现不同。金沙江冬季-春季，硫化物氧化比例有所降低，石膏溶解比例有所升高；春季-夏季，硫化物氧化比例持续升高，一直持续到冬季，然后降低。

澜沧江有所不同，春季-夏季硫化物氧化比例持续升高，到秋季时开始降低，冬季降

至最低，春季又持续升高。

怒江春季-夏季，硫化物氧化比例持续升高，秋季有所降低，但是降幅不大，一直持续到冬季，春季又开始降低，后又开始升高。但是前后两个夏季硫化物氧化比例有所不同，显示两个水文年间硫化物氧化有所不同。

总之，西南三江流域硫化物氧化来源的硫酸盐比例在不同季节表现不同，说明控制硫化物氧化的因素占三江流域不同地点和不同季节存在差异，这种差异主要表现在硫化物矿物分布范围、土壤层有机硫的分布特征，地下水水文地质单元不同及其对地表河水的影响、水文条件差异性等，这些控制因素对河流溶解性物质硫酸盐的来源是如何影响，如何造成硫酸盐浓度以及同位素组成的空间和时间变化，本身问题十分复杂，但是仍然值得我们继续去研究。

前面提到 4 月份和 5 月份枯水期河水的硫酸盐硫和氧同位素较高，而 $\Delta^{17}\text{O}$ 值较低，与枯水季地下水补给河水有关，地下水中流经膏盐层时会溶解石膏，进入补给河水，提高了河水硫酸盐硫和氧同位素，同时降低河水 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。也可能是 4 月份和 5 月份地下水水位降低，硫化物暴露在空气中受到氧气氧化作用的影响；而雨季河水硫酸盐硫和氧同位素值低，与雨水冲刷地表，枯水期受水位下降暴露空气中硫化物氧化后在雨水的作用再次冲刷出来进入河流，导致河水硫酸盐硫和氧同位素值较低，同时进入河流的有机硫或硫化物会继续和氧气发生反应，再次提高硫酸盐的氧同位素值，而硫同位素值则不变。

③ 氧气参与硫化物氧化的过程及比例

下面是我们计算得到的硫化物氧化过程中方程式(14)参与比例，如下表 15 所示。

表 15 黄河流域及西南三江流域河水氧气参与硫化物氧化的比例

Table. 15 Ratios of sulfide oxidation by oxygen of river water in YRB and STRB

河流	平均值/%	最大值/%	最小值/%
黄河-唐乃亥	51.5	61.7	38.2
黄河-青铜峡	62.2	70.9	56.8
黄河-花园口	58.6	61.7	54.7
黄河-济南	60.0	65.1	57.6
金沙江	59.1	74.0	50.8
澜沧江	62.2	84.1	53.0
怒江	47.3	70.4	32.5

由表 15 可以看出，黄河上游唐乃亥以及怒江具有较低的氧气参与硫化物氧化的比例，也就是三价铁与水参与硫化物氧化的比例在黄河上游以及怒江参与比例较高。相反青铜峡以及济南站和澜沧江等河流氧气参与硫化物氧化比例较高，说明这些地区硫化物主要是氧气参与得来的。我们再看一下氧气参与硫化物氧化比例的季节变化。

<1>黄河流域

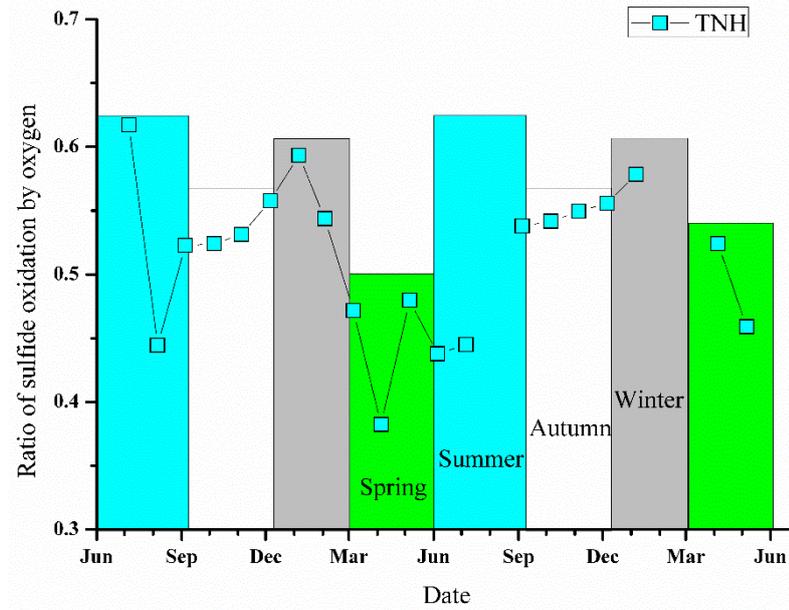


图 27 黄河流域唐乃亥站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化

Fig. 27 Temporal variations of sulfide oxidation by oxygen in TNH in YRB

黄河流域唐乃亥站河水氧气参与硫化物氧化的比例春季最低，夏季到冬季逐渐变高，这可能与河水水位持续降低，硫化物暴露在空气中氧化有关。

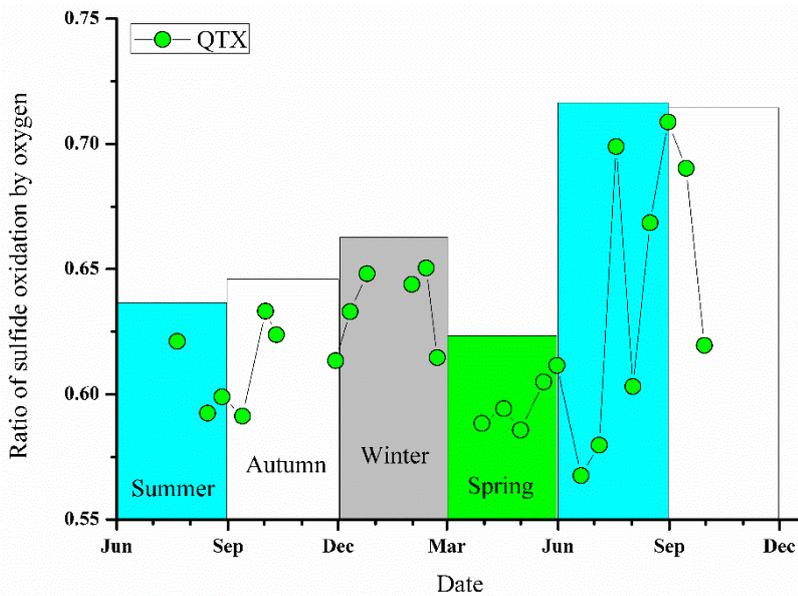


图 28 黄河流域青铜峡站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化

Fig. 28 Temporal variations of sulfide oxidation by oxygen in QTX in YRB

黄河流域青铜峡站河水氧气参与硫化物氧化的比例春季和夏季交界时间，夏季到冬季逐渐变高，这可能与河水水位持续降低，硫化物暴露在空气中氧化有关。

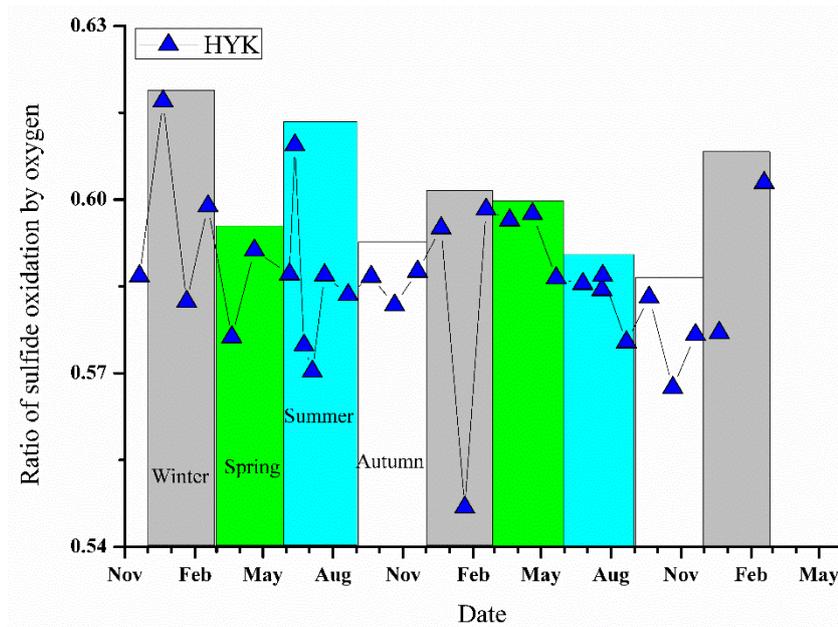


图 29 黄河流域花园口站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化

Fig. 29 Temporal variations of sulfide oxidation by oxygen in HYK in YRB

黄河流域花园口站河水氧气参与硫化物氧化的比例集中在 54~63%之间，变化幅度较唐乃亥和青铜峡站河水小很多，冬季比例较高，其他季节比例较低。

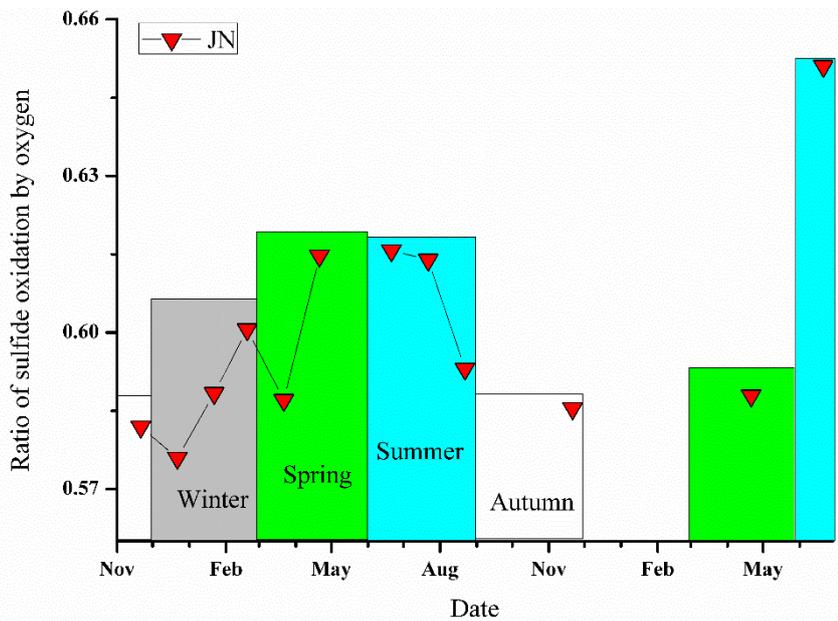


图 30 黄河流域济南站河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化

Fig. 30 Temporal variations of sulfide oxidation by oxygen in JN in YRB

黄河流域济南站河水氧气参与硫化物氧化的比例集中在 57~66%之间，变化幅度也较小，夏季比例较高，其他季节比例较低，表现出与花园口站河水不同的氧气参与氧化比例特征。

<2>西南三江流域

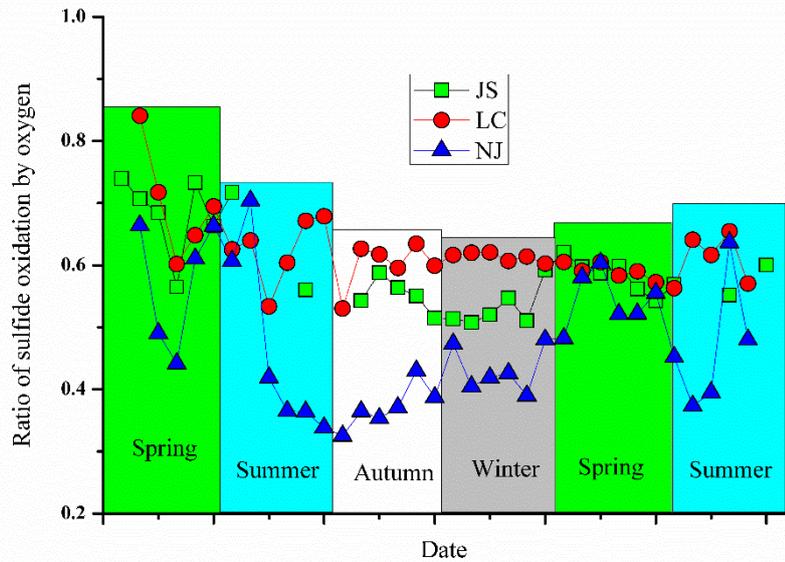


图 31 西南三江流域河水硫酸盐来自氧气氧化的比例时间变化

Fig. 31 Temporal variations of sulfide oxidation by oxygen in JN in YRB

西南三江流域河水氧气参与硫化物氧化的比例变化较大，其中金沙江夏季比例高，冬季比例低，澜沧江夏季比例高，怒江春季和夏季较高，秋季低，这些变化与金沙江、澜沧江和怒江水文特征有很大关系。

4.4 硫酸参与流域化学风化过程 CO₂ 净释放量

4.4.1 硫酸参与流域化学风化过程 CO₂ 净释放量

借助前述公式(10)(1.1.4 部分)，结合流域流量和流域面积，计算得出硫酸参与流域化学风化过程 CO₂ 净释放量如表 16 所示。

表 16 黄河流域及西南三江流域 CO₂ 净释放量

Table. 16 Net-release of CO₂ during chemical weathering in YRB and STRB

河流	流域面积	年径流量	CO ₂ 净释放量		时间段
	×10 ⁵ km ²	km ³ /a	×10 ⁹ mol/a	×10 ⁵ mol/km ² /a	
黄河-唐乃亥	1.22	21.5	5.7	0.46	12.09-13.08
黄河-青铜峡	3.09	51.4	28.4	0.92	13.08-14.07
黄河-花园口	7.30	32.8	20.6	0.28	13.01-13.12
黄河-花园口	7.30	23.1	15.9	0.22	14.01-14.12
黄河-济南	7.34	24.8	16.4	0.23	13.01-13.12
金沙江	2.29	42.9	11.3	0.50	13.10-14.09
澜沧江	0.86	29.0	13.8	1.60	13.09-14.08
怒江	1.13	46.7	18.3	1.62	13.09-14.08

(1) 黄河流域

由表 15 可以看出，黄河流域 CO₂ 净释放量在不同站点表现不同，上游由于流域面积小，总体每年释放的 CO₂ 量也低；青铜峡水量大，流域面积增加，导致 CO₂ 净释放量增加；花园口和济南站由于沿河取水导致河水流量降低，导致 CO₂ 净释放量减少。西南三江流域河水 CO₂ 净释放量差异不大，最高的是怒江，最低的是金沙江。

前人对黄河流域硅酸盐和碳酸盐风化消耗 CO₂ 量进行估算(李晶莹和张经, 2003; Fan

et al., 2014), 结果表明黄河全流域硅酸盐风化消耗 CO_2 量为 $19.5 \times 10^9 \text{ mol/a}$, 碳酸盐风化消耗的 CO_2 量为 $84.7 \times 10^9 \text{ mol/a}$, 二者合计消耗 CO_2 量为 $104 \times 10^9 \text{ mol/a}$, 该结果与其他研究者结果接近(Wu et al., 2005; Wu et al., 2008a; 温志超, 2009; 张龙军和温志超, 2009)。本次研究计算得出的黄河全流域 CO_2 净释放量(济南站, $16.4 \times 10^9 \text{ mol/a}$)与前人研究得出的硅酸盐吸收 CO_2 量($19.5 \times 10^9 \text{ mol/a}$, 李晶莹和张经, 2003; $26.2 \times 10^9 \text{ mol/a}$, Fan et al., 2014)相当, 但是其余站点与 Fan 等(2014)结果比较发现, CO_2 释放量均高于对应的硅酸盐的吸收量。碳酸盐岩对 CO_2 的吸收量远高于硫酸参与释放的 CO_2 量, 但是百万年尺度上碳酸盐风化对大气 CO_2 贡献为 0, 所以硫酸参与风化释放的 CO_2 量与硅酸盐吸收的 CO_2 量对于大气 CO_2 收支平衡具有重要作用。

(2) 西南三江流域

陶正华等(2015)和 Noh 等(2009)分别计算了西南三江流域化学风化对 CO_2 收支平衡的影响, 其中陶正华等(2015)选择的数据是丰水期监测数据, 计算结果偏大, 可能与河水硫酸盐浓度选择有关(结合硫酸盐硫和氧同位素, 不同时期河水硫酸盐来源差异明显, 造成河水硫酸盐浓度存在季节性差异); Noh 等(2009)选择丰水期和平水期数据, 代表性要好一些。

结合表 5 内容, 本次研究表明: 西南三江流域, 硫酸参与碳酸盐化学风化过程 CO_2 净释放量是相当可观的, 高于陶正华等(2015)计算得出的硅酸盐吸收 CO_2 相量, 也高于 Noh 等(2009)计算得出的硅酸盐吸收 CO_2 量(除金沙江外, 作者将河水硫酸盐全部归因于蒸发盐, 但从本次硫酸盐硫和氧同位素组成来看, 这一假设与实际不符)。

因此硫酸参与岩石风化过程在全球大气 CO_2 平衡中的作用应该引起足够的重视。

4.4.2 硫酸参与岩石化学风化释放 CO_2 量的控制因素

Noh 等(2009)分析西南三江流域硅酸盐风化消耗 CO_2 影响因素是认为物理侵蚀速率、河流流量、河流坡降、温度、降雨量以及蒸发量等因素。

(1) 河流输沙量

河流输沙量表征流域物理侵蚀速率特征, 黄河流域硫酸参与风化释放 CO_2 量与河流输沙量的关系如图 22 所示。

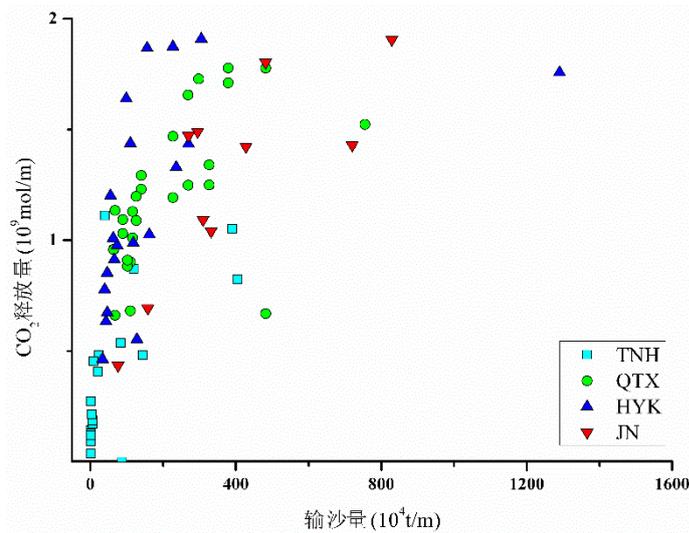


图 32 黄河流域河水输沙量与 CO₂ 净释放量关系图

Fig.32 Relations between sand content and CO₂ net-release in YRB

由图 22 可以看出,黄河流域河水 CO₂ 净释放量与河水输沙量之间呈现比较的正相关关系,说明输沙量增加,雨季冲刷地表,新鲜的硫化物暴露出来,继而继续氧化产酸,对碳酸盐矿物进行风化。

(2) 河水 pH

硫酸产生后会降低水体 pH 值,同时增加水体溶解性 CO₂ 含量,超过饱和度后,CO₂ 便会逸出进入大气。这一过程可以反应硫化物氧化产酸过程,从图 23 中可以看出,在黄河流域源头唐乃亥以及怒江流域可以看出,随着硫化物氧化进行,CO₂ 逸出越多,水体的 pH 越低,但是到达一定程度后,则水体 pH 会升高,可能与雨季冲刷产生碳酸盐矿物进入河流体系中和 pH 值有关。

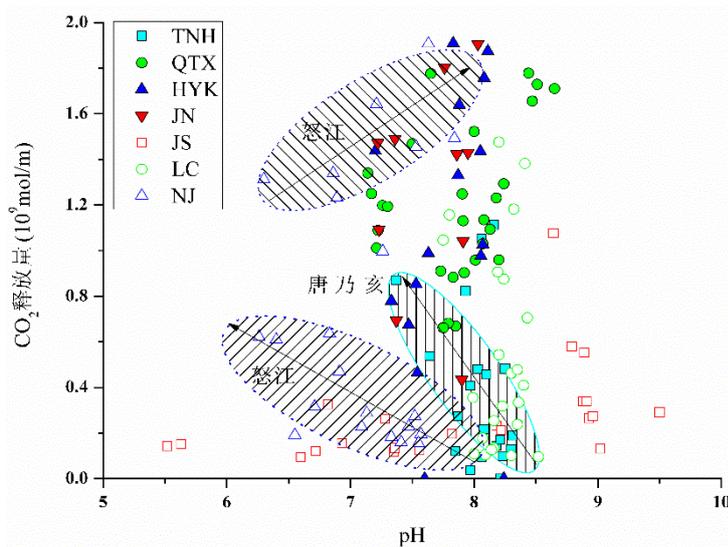


图 33 流域河水 pH 值与 CO₂ 净释放量的关系图

Fig.33 Relations between pH values and CO₂ net-release in YRB and STRB

5 结论

选择黄河流域和西南三江流域作为研究对象, 讨论硫酸参与岩石化学风化过程净释放 CO₂ 对大气 CO₂ 收支平衡的影响。通过高分辨率采样, 借助水化学以及硫酸盐硫和氧同位素方法, 辨识硫化物氧化过程, 计算硫酸参与岩石风化过程产生的 CO₂ 净释放量。研究主要得出以下几点结论:

(1) 水-岩相互作用是控制黄河流域和西南三江流域河水水化学的主要因素, 黄河流域上游碳酸盐岩化学风化对河水溶解性离子贡献较高, 往下游硅酸盐和蒸发盐溶解的贡献在增加; 金沙江和怒江流域碳酸盐岩化学风化的贡献较高, 澜沧江硅酸盐和蒸发盐溶解的贡献增加。

(2) 黄河流域河水 $\delta^{34}\text{S}$ 组成在空间上表现为往下游逐渐增加的趋势, $\delta^{18}\text{O}$ 值在花园口站略有降低, $\Delta^{17}\text{O}$ 均值在花园口站最高, 济南和青铜峡站最低, 显示越往下游, 来自蒸发盐的硫酸盐贡献在增加。澜沧江河水具有较高的硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)均值, 怒江硫酸盐硫和氧同位素(^{18}O)均值最低, 金沙江次之, 显示硫化物氧化作用在怒江占据重要地位, 澜沧江河水混入较多的来自蒸发盐的硫酸盐。

(3) 黄河流域不同站点河水 NO₃⁻含量呈现从上游到下游逐渐升高的趋势, 并同时呈现丰水期最低, 2 月份和 3 月份左右达到最高的趋势, 显示人为输入以及冰融期土壤溶解的影响。下游花园口和济南站河水 5 月份和 6 月份左右 NO₃⁻含量略微升高可能与农田灌溉水退水有关。西南三江流域河水一般在 5 月份、12 月份以及 3 月份会受到农业施肥、生活污水以及化学肥料等的影响。但是总体而言人类活动对西南三江河水溶解性离子贡献不大。

(4) 黄河唐乃亥、青铜峡、花园口和济南站点硫化物来源的比例均值分别为 72.9、54.0、42.9 和 44.2%; 金沙江、澜沧江和怒江河水硫化物来源比例均值分别为 66.5、59.2 和 74.8%。由此带来的 CO₂ 净释放量在黄河流域唐乃亥、青铜峡、花园口以及济南站点分别为 5.7、28.4、20.6 和 15.9×10⁹ mol/a, 金沙江、澜沧江和怒江流域分别为 11.3、13.8 和 18.3×10⁹ mol/a。

与前人研究结果比较, 黄河流域硫酸风化产生的 CO₂ 净释放量与硅酸盐风化消耗的 CO₂ 量相当, 西南三江流域硫酸风化产生的 CO₂ 净释放量则高于硅酸盐风化消耗的 CO₂ 量, 因此硫酸参与岩石风化过程在全球大气 CO₂ 平衡中的作用应该引起足够的重视。

参考文献

- Bao, H., Chen, Z.-Q., Zhou, C. 2012. An O-17 record of late Neoproterozoic glaciation in the Kimberley region, Western Australia. *Precambrian Research*, 216: 152-161.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Labat, D., et al. 2011. Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids. *Chemical Geology*, 289(1): 114-123.
- Bottrell, S.H., Newton, R.J. 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Science Reviews*, 75(1-4): 59-83.
- Brenot, A., Carignan, J., France-Lanord, C., et al. 2007. Geological and land use control on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: The Moselle river basin, France. *Chemical Geology*, 244(1-2): 25-41.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., et al. 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, 35(11): 1003-1006.
- Cox, P.M., Betts, R.A., Jones, C.D., et al. 2000. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature*, 408(6809): 184-187.
- Dixon, R.K., Solomon A.E., Brown, S., et al. 1994. Carbon Pools and Flux of Global Forest Ecosystems. *Science*, 263(5144): 185-190.
- Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., et al. 2000. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, 290(5490): 291.
- Fan, B.-L., Zhao, Z.-Q., Tao, F.-X., et al. 2014. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, 96(0): 17-26.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., et al. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.
- Han, G., Liu, C.-Q. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204(1-2): 1-21.
- Han, G., Tang, Y., Xu, Z. 2010. Fluvial geochemistry of rivers draining karst terrain in Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 38(1-2): 65-75.
- Hartmann, J. 2009. Bicarbonate-fluxes and CO_2 -consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago — Application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology*, 265(65): 237-271.
- Hartmann, J., Jansen, N., Dürr, H.H., et al. 2009. Global CO_2 -consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change*, 69(4): 185-194.
- Holser, W.T., 1979. Mineralogy of evaporates. *Reviews in Mineralogy*, 6, 211-294.

- Hosono, T., Nakano, T., Igeta, 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(1–3): 342-354.
- Karim, A., Veizer, J. 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology*, 170(1): 153-177.
- Killingsworth, B.A., Bao, H. 2015. Significant Human Impact on the Flux and $\delta^{34}\text{S}$ of Sulfate from the Largest River in North America. *Environmental Science & Technology*, 49(8): 4851-4860.
- Li, S.-L., Calmels, D., Han, G., et al. 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(3–4): 189-199.
- Li, S.-L., Chetelat, B., Yue, F., et al. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88(0): 74-84.
- Li, X.-D., Liu, C.-Q., Liu, X.-L., 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(3): 370-380.
- Li, X., Gan, Y., Zhou, A., et al. 2015. Relationship between water discharge and sulfate sources of the Yangtze River inferred from seasonal variations of sulfur and oxygen isotopic compositions. *Journal of Geochemical Exploration*, 153: 30-39.
- Li, X., Gan, Y., Zhou, A., et al. 2013. Hydrological controls on the sources of dissolved sulfate in the Heihe River, a large inland river in the arid northwestern China, inferred from S and O isotopes. *Applied Geochemistry*, 35: 99-109.
- Liu, T., Wang, F., Michalski, G., et al. 2013. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O To Determine Nitrate Sources in the Yellow River, China. *Environmental Science & Technology*, 47(23): 13412-13421.
- Liu, Z., Dreybrodt, W. 2015. Significance of the carbon sink produced by H_2O –carbonate– CO_2 –aquatic phototroph interaction on land. *Science Bulletin*, 60(2): 182-191.
- Meybeck, M. 1981. Pathways of major elements from land to ocean through rivers, Review and Workshop on River Inputs to Ocean Systems, Rome (Italy), 26 Mar 1979. UN.
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287(5): 401-428.
- Munhoven, G. 2002. Glacial-interglacial changes of continental weathering: estimates of the related CO_2 and HCO_3^- flux variations and their uncertainties. *Global & Planetary Change*, 33(s 1–2): 155–176.
- Noh, H., Huh, Y., Qin, J., et al. 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7): 1857-1877.

- Otero, N., Canals, À., Soler, A. 2007. Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: a case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain). *Aquatic Geochemistry*, 13(2): 109-126.
- Otero, N., Soler, A., Canals, À. 2008. Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry*, 23(5): 1166-1185.
- Rai, S.K., Singh, S.K., Krishnaswami, S. 2010. Chemical weathering in the plain and peninsular sub-basins of the Ganga: Impact on major ion chemistry and elemental fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2340-2355.
- 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(3-4): 121-130.
- Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Park, Y., et al. 2011. Chemical weathering and associated CO_2 consumption in six major river basins, South Korea. *Geomorphology*, 129(3-4): 334-341.
- Spence, J., Telmer, K. 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5441-5458.
- Suchet, P.A., Probst, J.L., Ludwig, W. 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *17(2)*: 214-6.
- Turchyn, A.V., Tipper, E.T., Galy, A., et al. 2013. Isotope evidence for secondary sulfide precipitation along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 36-46.
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M. 2009. Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA. *Chemical Geology*, 265(3-4): 455-467.
- Wu, L., Huh, Y., Qin, J., et al. 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5279-5294.
- Wu, W., Xu, S., Yang, J., et al. 2008a. Silicate weathering and CO_2 consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 249(3-4): 307-320.
- Wu, W., Yang, J., Xu, S., et al. 2008b. Geochemistry of the headwaters of the Yangtze River, Tongtian He and Jinsha Jiang: Silicate weathering and CO_2 consumption. *Applied Geochemistry*, 23(12): 3712-3727.
- Xu, Z., Liu, C.-Q. 2010. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO_2 consumption. *Applied Geochemistry*, 25(10): 1603-1614.

- 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, X.-D., Zhao, Z.-Q., 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(0): 43-56.
- Zhang, J., Huang, W.W., Létolle, R., et al. 1995. Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 168(1-4): 173-203.
- Zhang, Q., Jin, Z., Zhang, F., et al. 2015. Seasonal variation in river water chemistry of the middle reaches of the Yellow River and its controlling factors. *Journal of Geochemical Exploration*, 156: 101-113.
- 陈静生, 李荷碧, 夏星辉, 等. 2000. 近 30 年来黄河水质变化趋势及原因分析. *环境化学*, 19(02): 97-102.
- 陈静生, 王飞越, 何大伟. 2006. 黄河水质地球化学. *地学前缘*, 13(01): 58-73.
- 高建飞, 丁悌平, 田世洪, 等. 2011. 黄河水及其悬浮物硅同位素组成的变化特征及其地质环境意义. *地质学报*, 85(10): 1613-1628.
- 耿雷华, 杜霞, 姜蓓蕾, 等. 2007. 澜沧江流域水资源开发利用影响分析. *水资源与水工程学报*, 18(04): 17-22.
- 过常龄. 1987. 黄河流域河流水化学特征初步分析. *地理研究*, 6(3): 65-73.
- 胡军, 郑宝山, 王明仕, 等. 2005. 中国煤中硫的分布特征及成因. *煤炭转化*, 28(4): 1-6.
- 金章东, 李英, 王苏民. 2005. 不同构造带硅酸盐化学风化率的制约: 气候还是构造? *地质论评*, 51(06): 672-680.
- 乐嘉祥和王德春. 1963. 中国河流水化学特征. *地理学报*, 29(1): 1-13.
- 李斌, 李丽娟, 李海滨, 等. 2011. 澜沧江流域干旱变化的时空特征. *农业工程学报*, 27(05): 87-92, 393.
- 李晶莹, 张经. 2003. 黄河流域化学风化作用与大气 CO₂ 的消耗. *海洋地质与第四纪地质*, 23(2): 43-49.
- 李军, 刘丛强, 李龙波, 等. 2010. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响. *地球化学*, 39(04): 305-313.
- 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-中国地质大学学报*, 39(11): 1547-1554.
- 李孝廉, 郝俊卿, 王雁林. 2010. 黄河流域三水转化关系及其模式探讨. *干旱区地理*, 33(04): 607-614.
- 刘宝剑, 赵志琦, 李思亮, 等. 2013. 寒温带流域硅酸盐岩的风化特征——以嫩江为例. *生态学杂志*, 32(4): 1006-1016.
- 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 2008. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环. *地球化学*, 37(4): 404-414.
- 刘冬英, 沈燕舟, 王政祥. 2008. 怒江流域水资源特性分析. *人民长江*, 39(17): 64-66.

- 刘新平, 郭辉军, 高昌海. 2002. 云南怒江流域可持续发展对策研究. 农村生态环境, 18(04): 48-51.
- 潘桂棠, 李兴振, 王立全, 等. 2002. 青藏高原及邻区大地构造单元初步划分. 地质通报, 21(11): 701-707.
- 曲建升, 孙成权, 张志强, 等. 2003. 全球变化科学中的碳循环研究进展与趋向. 地球科学进展, 18(6): 980-987.
- 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 2000. 瓦里关山降水化学特征的初步分析. 环境科学学报, 20(4): 420-425.
- 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 2014. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程. 环境科学, 35(06): 2099-2107.
- 唐跃刚, 贺鑫, 程爱国, 等. 2015. 中国煤中硫含量分布特征及其沉积控制. 煤炭学报, 40(9): 1977-1988.
- 陶正华, 赵志琦, 张东, 等. 2015. 西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程. 生态学杂志, 34(8): 2297-2308.
- 温志超. 2009. 夏季黄河流域化学风化及无机碳输运研究. 硕士学位论文, 中国海洋大学.
- 翁金桃. 1995. 碳酸盐岩在全球碳循环过程中的作用. 地球科学进展, 10(2): 154-158.
- 吴卫华, 郑洪波, 杨杰东, 等. 2011. 中国河流流域化学风化和全球碳循环. 第四纪研究, 31(3): 397-407.
- 徐长江, 范可旭, 肖天国. 2010. 金沙江流域径流特征及变化趋势分析. 人民长江, 41(7): 10-14.51.
- 姚冠荣和高全洲. 2007. 河流碳输移与陆地侵蚀-沉积过程关系的研究进展. 水科学进展, 18(01): 133-139.
- 尹福光, 潘桂棠, 万方, 等. 2006. 西南“三江”造山带大地构造相. 沉积与特提斯地质, 26(04): 33-39.
- 于艳青, 李英, 薛忠歧, 等. 2014. 宁夏清水河平原地下水水化学现状及演变规律. 宁夏工程技术, 13(4): 289-294.
- 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(03): 418-426.
- 张东, 秦勇, 赵志琦. 2015. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究. 环境科学学报, 35(11): 3568-3578.
- 张东, 杨伟, 赵建立. 2012. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析. 生态与农村环境学报, 28(6): 622-627.
- 张龙军和温志超. 2009. 黄河流域硅酸盐风化的讨论. 中国海洋大学学报(自然科学版), 39(5): 988-994.

致谢

首先感谢合作导师赵志琦研究员，感谢赵老师免费提供黄河流域以及西南三江流域定点监测分析资料，并提供硫酸钡样品和测试经费，得以在美国路易斯安那州立大学完成河水硫酸盐硫和三氧同位素测试工作，确保本研究项目按照计划顺利完成。赵老师为人诚恳，待人和蔼，平易近人，是一位真正值得交往的良师益友，借此机会对赵老师所做的工作表示感谢。

感谢刘丛强院士及所带领的科研团队，每次来贵阳都能得到课题组的老师和学生对自己的帮助，感受到家的温暖。自己平时的科研工作也得到了课题组李晓东研究员、李思亮研究员、郎赞超研究员、王宝利研究员、丁虎副研究员、刘涛泽副研究员以及上海大学汪福顺教授的大力支持，再次表示感谢。

最后感谢我的父母、妻子和女儿，三年期间忙于奔波，与家人聚少离多，感到亏欠他们很多，希望在接下来的时间里能够弥补。

博士生期间发表的学术论文，专著

- **张东**, 贾保军, 2009. 稳定同位素示踪技术在电厂灰场对浅层地下水影响研究中的应用. 河南理工大学学报(自然科学版), 28(1): 119-122.
- **张东**, 刘丛强, 尹国勋, 2010. 基于稳定同位素和水化学的内陆地下水咸化过程的研究:以焦作市为例. 地球与环境, 38(2): 177-183.
- **张东**, 杨伟, 王明仕, 2010. 焦作市空气可吸入颗粒物元素组成及其来源分析. 河南理工大学学报(自然科学版), 29(1): 106-111.
- 朱利霞, 刘运涛, **张东**, 2010. 淮河中上游农业区浅层地下水固有脆弱性评价. 安全与环境学报, 10(4): 64-68.
- **张东**, 李成杰, 刘运涛, 樊宇红, 2011. 基于多元统计的淮河中上游农业区地下水水质控制因素分析. 安全与环境学报, 11(6): 135-140.

博士后期间发表的学术论文，专著

- **Dong Zhang**, Congqiang Liu. 2014. A Preliminary Study on Sulfate Reduction Bacteria Behaviors in Groundwater by Sulfur and Carbon Isotopes: a Case in Jiaozuo City, China. *Ecotoxicology*, 23:2014-2024. (SCI, IF=2.500)
- **Dong Zhang**, Xiaodong Li, Zhiqi Zhao, Congqiang Liu. 2015a. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain, *Applied Geochemistry*, 52:43-56. (SCI, IF=2.021)
- **张东**,秦勇,赵志琦. 2015b. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究[J]. *环境科学学报*, 35(11):3568-3578
- **张东**,刘丛强,汪福顺,赵志琦.2015c.农业活动干扰下的地下水水化学特征和无机碳循环过程研究[J].*中国环境科学*, 35(11): 3359-3370(EI)
- 陶正华,赵志琦,**张东**,等.西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程[J].*生态学杂志*,2015,34(8):2297-2308
- 秦勇,**张东***,赵志琦. 沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征[J].*生态学杂志*,2016,35(6):1516-1524
- 贾新生,**张东***,赵志琦. 南太行山山前平原地下水和地表水氢和氧同位素组成研究及环境意义[J].*地球与环境*,2016,44(3):281-289
- 何姜毅, **张东***,赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J].*生态学杂志*, DOI:10.13292/j.1000-4890.201705.016
- 刘运涛,**张东***,赵志琦. 焦作地区山前平原地下水水化学组成特征及形成过程研究[J].*地球与环境*, 2017,45(2):203-213.

已接受/录用

- 何姜毅,**张东***,赵志琦. 豫北大田蔬菜种植区地下水重金属的分布特征及来源解析[J].*环境化学*, 录用。
- 张永惠,麻冰涓,**张东***,赵志琦. 南太行山山前平原工业园区土壤重金属来源及污染特征[J].*环境化学*, 录用。
- 范百龄,**张东***,陶正华,赵志琦*.黄河流域河水氢、氧同位素组成时空变化特征及对气候变化的响应. *中国环境科学*, 已提交校样稿。

个人简历

张东, 河南理工大学, 资源环境学院, 副教授(2012-)

(1) 教育经历

2008/9 - 2012/1, 中国科学院研究生院, 地球化学, 博士, 导师: 刘丛强

2001/9 - 2004/7, 河南理工大学, 工学, 地质工程, 硕士, 导师: 尹国勋

1997/9 - 2001/7, 焦作工学院, 工学, 环境工程, 学士, 导师: 尹国勋

(2) 工作经历

2016/3-2017/3, 美国路易斯安那州立大学, 地质与地球物理系, 访问学者

2012/4-至今, 河南理工大学, 资源环境学院, 副教授

2007/9-2012/4, 河南理工大学, 资源环境学院, 讲师

2004/7-2007/9, 河南理工大学, 资源环境学院, 助教

(3) 主持或参加科研项目及人才计划项目情况

主持项目

1、国家自然科学基金青年基金项目, 41103053, 南太行山山前平原地下水硫酸盐来源的硫和氧同位素示踪研究-以焦作市为例, 2012/01-2014/12, 25 万元, 已结题, 主持

2、国家自然科学基金面上基金项目, 41573095, 我国北方小流域硫酸参与矿物化学过程研究, 2016/01-2019/12, 73 万元, 在研, 主持

参与项目

1、国家自然科学基金面上项目, 21377035, 城市污水和污泥处理过程中甲基汞的生成和降解机理, 2014/01-2017/12, 80 万元, 在研, 参与

2、国家自然科学基金委员会与国际山地综合发展中心合作研究项目, 41661144042, 多同位素示踪雅鲁藏布江(布拉马普特拉河)流域水质变化及其受控机理 201701-201912, 198 万元, 在研, 参与

(4) 代表性研究成果和学术奖励情况(每项均按时间倒序排序)

第一作者/通讯作者论文

- 何姜毅, 张东*, 赵志琦. 黄河流域河水水化学组成的时间和空间变化特征[J]. 生态学杂志, DOI:10.13292/j.1000-4890.201705.016
- 刘运涛, 张东*, 赵志琦. 焦作地区山前平原地下水水化学组成特征及形成过程研究[J]. 地球与环境, 2017, 45(2): 203-213.
- 秦勇, 张东*, 赵志琦. 沁河流域水化学组成的空间和时间变化特征[J]. 生态学杂志, 2016, 35(6): 1516-1524.
- 贾新生, 张东*, 赵志琦. 南太行山山前平原地下水和地表水氢和氧同位素组成研究及

环境意义[J].地球与环境,2016,44(3):281-289.

- **Dong Zhang**, Xiaodong Li, Zhiqi Zhao, Congqiang Liu. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain, Applied Geochemistry, 2015, 52:43-56.(SCI)
 - **张东**,秦勇,赵志琦. 我国北方小流域硫酸参与碳酸盐矿物化学风化过程研究[J].环境科学学报, 2015, 35(11):3568-3578
 - **张东**,刘丛强,汪福顺,赵志琦.农业活动干扰下的地下水水化学特征和无机碳循环过程研究[J].中国环境科学, 2015, 35(11): 3359-3370. (EI)
 - **Dong Zhang**, Congqiang Liu. A Preliminary Study on Sulfate Reduction Bacteria Behaviors in Groundwater by Sulfur and Carbon Isotopes: a Case in Jiaozuo City, China. Ecotoxicology, 2014, 23:2014-2024.(SCI)
 - **张东**,黄兴宇,李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源[J].水科学进展, 2013, 24(3):418-426(EI)
 - **张东**,黄兴宇,李成杰.自然与人为控制下河流水化学组成演变过程[J].干旱区资源与环境, 2012, 26(12):75-80
 - **张东**, 杨伟, 赵建立. 氮同位素控制下黄河及主要支流硝酸盐来源[J].生态与农村环境学报, 2012, 28(6):622-627
 - **张东**, 李成杰, 刘运涛, 樊宇红.基于多元统计的淮河中上游农业区地下水水质控制因素分析[J].干旱区资源与环境, 2011, 11(6):135-140
- 既非第一作者又非通讯作者论文**
- 张永领,**张东**,毛宇翔.小浪底水库水沙调控影响下的黄河POC输送特征研究[J].环境科学学报, 2015, 35(6):1721-1727
 - 张永领,**张东**.小浪底水库水沙调控影响下的黄河DIC输送特征[J].地球与环境, 2015, 43(2):217-222
 - 张永领,杨小林,**张东**.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[J].环境科学, 2015, 36(1): 40-48
 - 张永领,董玉龙,**张东**.在三门峡水库影响下黄河有机碳的输送特征[J].地理科学,2015.35(7):919-924
 - 陶正华,赵志琦,**张东**,等.西南三江(金沙江、澜沧江和怒江)流域化学风化过程[J].生态学杂志,2015,34(8):2297-2308.

永久通信地址

河南省焦作市山阳区世纪大道 2001 号，河南理工大学资源环境学院，邮政编码：
454000，联系电话：13203946590，Email: zhangdonghpu@126.com、
zhangdong@hpu.edu.cn