

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

李小倩^{1,2}, 刘运德², 周爱国^{1,2*}, 张彬¹

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 碳酸盐岩的硫酸风化机制及其与碳循环的关系是全球碳循环研究中最关注的科学问题之一, 其关键问题是识别硫酸盐来源。通过分析长江干流丰水期 SO_4^{2-} 浓度及其硫、氧同位素组成特征, 探讨长江硫酸盐的来源及其主要控制因素。长江河水 SO_4^{2-} 含量呈现逐年增加的趋势, 并且年增幅度逐渐加大。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 变化范围为 $-3.5\text{‰} \sim 5.6\text{‰}$ 和 $3.7\text{‰} \sim 9.2\text{‰}$, 二者呈现显著的线性负相关关系。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值从上游到下游的增加趋势受长江水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值的空间组成特征的影响。研究表明, 大气降水(酸雨)和硫化物氧化是控制长江干流丰水期河水硫、氧同位素组成及其来源的主要机制, 为研究长江流域化学风化侵蚀作用和碳循环过程提供重要的理论依据。

关键词: 硫同位素; 氧同位素; 硫酸盐来源; 长江; 地球化学。

中图分类号: P736.5

文章编号: 1000-2383(2014)11-1547-08

收稿日期: 2014-04-29

Sulfur and Oxygen Isotope Compositions of Dissolved Sulfate in the Yangtze River during High Water Period and Its Sulfate Source Tracing

Li Xiaoqian^{1,2}, Liu Yunde², Zhou Aiguo^{1,2*}, Zhang Bin¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Crustal weathering by sulfuric acid and its relationship with carbon cycling is a subject of greatest concern in the domain of global carbon cycling, with its key issue of the identification of riverine sulfate sources. In this study, stable sulfur and oxygen isotope compositions of riverine sulfate in the mainstream of the Yangtze River during rainy season are determined to trace the riverine sulfate sources and controlling factors. The SO_4^{2-} concentration keeps increasing with ever-increasing annual growth rate. The isotope compositions of dissolved sulfate in the Yangtze River range from -3.5‰ to 5.6‰ for $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and from 3.7‰ to 9.2‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, showing a significantly negative linear correlation between $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. The tendency of increased $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values from upstream to downstream is controlled by $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values of the Yangtze River water. It is indicated that atmospheric acid deposition and sulfide oxidation are dominant sources of dissolved sulfate in the Yangtze River. This study offers theoretical basis which facilitates further environmental explorations for chemical weathering of carbonate and carbon cycling.

Key words: sulfur isotope; oxygen isotope; sulfate source; the Yangtze River; geochemistry.

河流作为陆地和海洋物质循环的重要纽带, 在全球生物地球化学循环中起着关键作用。河流的溶解性物质携带着丰富的地质过程和人类活动的综合信息(Stögbauer *et al.*, 2008), 同时与区域甚至全

球气候与环境变化密切相关(夏星辉等, 2012)。溶解性硫酸盐(SO_4^{2-})是河水中重要的化学组成, 不仅是导致河水酸化、矿物度增加、水质恶化的主导因素, 而且是碳酸盐岩风化和侵蚀过程乃至全球碳循

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41202169); 中国博士后基金项目(No. 2014M552114); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. CUGL140407)。

作者简介: 李小倩(1982-), 博士, 讲师, 主要从事同位素地球化学与环境地球化学研究。E-mail: lixiaoqian2007@gmail.com

* 通讯作者: 周爱国, E-mail: aiguo Zhou@cug.edu.cn

环演化的重要影响因素(Calmels *et al.*, 2007;李军等, 2010; Turchyn *et al.*, 2013). 河水硫酸盐主要来源于大气(酸雨)沉降、蒸发岩(石膏)溶解、硫化物(黄铁矿等)氧化以及其他人类活动的输入(农业化肥、生活污水、工业废水、矿山废水等). 其中,酸雨沉降(H_2SO_4)和硫化物氧化产酸能够参与碳酸盐溶解过程,其本质是一个大气 CO_2 净释放的过程,不仅加剧碳酸盐岩的风化侵蚀,还影响全球碳循环,正引起越来越多研究者的重视. 因此,河流硫酸盐的来源解析是关键问题,对于控制河流水质、评价硫酸风化在碳循环中的影响以及河口生态和海洋环境的研究都具有重要的环境意义.

硫酸盐硫、氧同位素组成的“指纹”特征,被广泛成功地应用在硫酸盐来源的识别与硫生物地球化学循环过程的示踪研究中. 目前,国内应用硫酸盐硫和氧同位素识别河流硫酸盐来源的应用实例较少,主要集中在长江上游支流与下游河口、黑河和黄河流域. 蒋颖魁等(2006, 2007)分别对乌江水系枯水期和丰水期河水硫酸盐硫同位素组成特征进行研究,表明其 $\delta^{34}S$ 值主要受岩石风化与大气降水的影响,具有明显的区域分异特征, SO_4^{2-} 主要来源于煤中黄铁矿的氧化、矿床硫化物的氧化和大气降水. Li *et al.* (2011a)应用硫氧同位素分析了嘉陵江河水硫酸盐的来源,表明硫化物氧化及燃煤产生酸雨是重要来源,生活污水与工业废水对枯水期河水硫酸盐的影响较大. Li *et al.* (2011b)应用硫氧同位素分析了长江河口地区河水硫酸盐来源,表明其来源受到大气降水、硫化物氧化、碳包裹硫化物氧化及海水硫酸

盐的共同作用. Li *et al.* (2013a)应用硫氧同位素探讨了地表水与地下水的相互作用对西北黑河流域河水硫酸盐来源的影响. 张东等(2013)应用硫氧同位素探讨自然风化作用和人类活动输入对黄河干流及其支流河水硫酸盐的控制过程.

长江是我国乃至亚洲最大的入海河流,该流域是中国人口密集、经济繁荣的地区,在国民经济的发展战略中占有重要地位. 长江是一条典型的碳酸盐河流,流域内分布广泛的碳酸盐岩矿物的风化侵蚀是控制长江河水化学组成的主要因素(王亚平等, 2010). 由于人类活动的强烈影响,长江流域的绝大部分地区,特别是中上游的四川、贵州等地区,已成为我国严重的“硫酸型”酸雨沉降地区. 而且,近半世纪以来长江呈现出以 SO_4^{2-} 离子显著增加为表征的河水酸化趋势(Chen *et al.*, 2002;夏学齐等, 2008). 然而,有关长江河水硫酸盐的来源问题至今未开展研究工作. 因此,本研究以长江干流丰水期河水为研究对象,结合水化学特征与硫酸盐硫和氧同位素组成特征,探讨长江干流河水硫酸盐的来源与主要控制因素.

1 研究区概况

长江发源于青藏高原,其干流全长 6 300 余 km,自西而东横贯中国中部,流经青海、西藏、四川、云南、重庆、湖北、湖南、江西、安徽、江苏、上海 11 个省、自治区、直辖市,于崇明岛以东注入东海(图 1). 长江流域介于北纬 $24^{\circ}30' \sim 35^{\circ}45'$,东经 $90^{\circ}33' \sim$

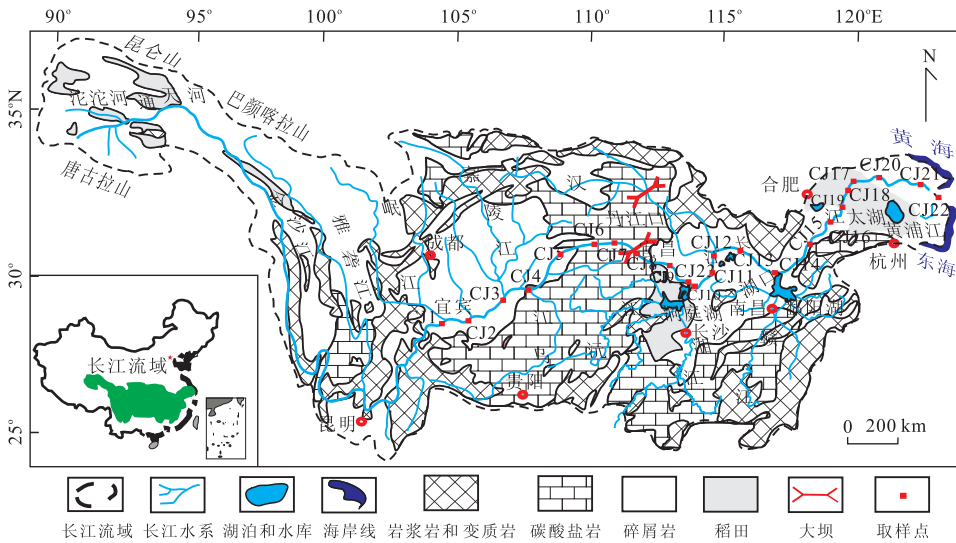


图 1 长江流域采样点分布(据丁梯平等(2013)修改)

Fig. 1 A sketch map of the Yangtze River drainage area with sampling locations

112°25′,流域面积 $1.8 \times 10^6 \text{ km}^2$,多年平均入海水量近 $9.8 \times 10^{11} \text{ m}^3$,居世界第 3 位。长江干流自江源至入海口以湖北宜昌和江西湖口为界点分为上、中、下游,沿途水系发达,支流可分为金沙江水系、岷沱江水系、嘉陵江水系、乌江水系、洞庭湖水系、汉江水系和鄱阳湖水系。长江流域流经高原山地气候区与亚热带季风气候区,以亚热带季风气候为主,年均降水量 1 067 mm。60%的年降雨量集中在雨季(4—10 月),最大流量出现在 7—8 月。

长江流域内地层发育齐全,从太古宇到第四系均有出露,岩相组成变化复杂,具体变化见图 1。基于前人调查资料(李军等, 2010; 丁悌平等, 2013)可将其概况为:河源区主要为碎屑岩、碳酸盐岩,并有火山岩侵入,金沙江流域变质岩广泛分布,雅砻江流域是长江流域岩浆活动的主要分布区;从宜宾到奉节,沿江出露的岩石主要为含石膏的侏罗纪红层砂岩,且分布着大片稻田和湿地;从奉节到宜昌,河流通过三峡地段,江边出露的岩石主要为灰岩,岷江流域主要为碳酸盐岩、碎屑岩和膏盐沉积;长江过宜昌主要流经沙砾和粘土冲积层,进入江汉平原后穿行于第四系冲积层,湖相沉积物沿河广泛出露,汉江流域为变质碎屑岩、碳酸盐岩,有酸性火山岩侵入分布,在干流与支流两岸,分布着大面积的稻田与湿地;湖口以下第四纪河湖相沉积物沿河广泛出露,在干流两岸与湖泊周围分布着大面积的稻田与湿地。

2 样品采集与测试

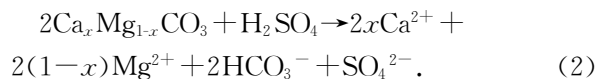
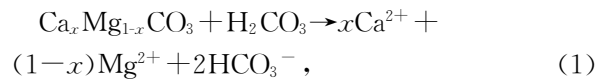
本研究样品采集于 2013 年 7 月 28 日至 8 月 22 日,属长江丰水期,主要分布在长江干流宜宾至上海段,共采集河水样 23 个,采样点的分布如图 1 所示。野外现场测定水温、pH 值和电导率,并采用盐酸滴定法于采样 12 h 内分析碱度。水样采用预清洗干净的高密度聚乙烯(HDPE)塑料瓶进行采集,取样前均用待取水样冲洗样品瓶至少 3 次。水化学常规离子和水同位素样品均采用 50 mL 塑料瓶,经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后,不留顶空密封低温保存。用于阳离子分析的样品加入浓 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$ 。河水硫酸盐硫、氧同位素样品采集在 5 L 塑料桶中,运回实验室后,经化学沉淀法将其中的 SO_4^{2-} 完全转化为 BaSO_4 沉淀,并采用 DTPA 试剂溶解再沉淀法(DDARP)(Bao, 2006)进行纯化制备为纯净的 BaSO_4 样品,待同位素质谱测试分析。

阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^-)含量采用离子色谱仪(IC,

Dionex ICS-1100)测定;阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})含量采用电感耦合等离子体一发射光谱仪(ICP-AES, IRIS Intrepid II XSP)测定;阴离子电荷平衡误差 $< 10\%$ 。水的氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)采用液态水同位素分析仪(Picarro L2120-i)测定,测试精度优于 0.1% ;硫酸盐的硫和氧同位素($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$)分别采用元素分析仪(Flash 2000)结合稳定同位素比质谱仪(Delta V Advantage 和 MAT253)测定,测试精度分别优于 0.2% 和 0.5% 。样品的分析测试由中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成,测试结果见表 1。

3 结果与讨论

长江干流河水 pH 值的变化范围为 7.58~8.19,平均值为 7.84,呈弱碱性,显示了碳酸盐岩溶解对河流水化学的影响。河水总溶解固体(TDS)含量的变化范围为 165.9~227.7 mg/L,平均值为 178.9 mg/L,远高于世界河流平均值(69 mg/L)(李军等, 2010),显示了长江流域剧烈的化学侵蚀作用。岩石风化是控制河流化学组成的主要因素。长江干流河水的优势阴离子是 HCO_3^- ,可占离子总量的 52%;优势阳离子是 Ca^{2+} ,占离子总量的 15%。长江与北半球主要河流类似,是一条典型的碳酸盐河流,并且是北半球大河中 NCO_3^- 相对比例最大的河流(夏学齐等, 2008),受长江流域广泛分布的碳酸盐岩的影响。碳酸盐岩($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$, $0 \leq x \leq 1$)风化的侵蚀方程可用下式表示:



H_2CO_3 风化碳酸盐的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值为 1, H_2SO_4 风化碳酸盐的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值为 2。长江干流河水样品的 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ 的当量比值除 CJ12 外都大于 1,说明仅 HCO_3^- 不足以平衡 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,需要 H_2SO_4 可能参与了流域的碳酸盐岩的风化。而其 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 当量比值除 CJ21 外都小于 1(0.7~0.9),需要 K^+ 、 Na^+ 等加以平衡,显示了硅酸盐岩风化的影响。

表 1 长江干流丰水期河水主要离子与同位素组成的分析结果

Table 1 Chemical and isotopic compositions of Yangtze River during high water period

样品 编号	采集时间	采样 地点	经纬度坐标	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$ (mg/L)	Ca^{2+}	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (% vs. VCDT)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (% vs. VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (% vs. VSMOW)
CJ1	2013. 8. 14	宜宾	E104°36'50. 65", N28°45'23. 84"	8. 19	317	37. 3	24. 9	124. 4	22. 4	31. 3	7. 7	5. 0	-14. 6
CJ2	2013. 8. 15	泸州	E105°26'07. 41", N28°52'13. 31"	8. 07	306	37. 9	20. 1	127. 7	19. 8	32. 1	7. 5	5. 9	-13. 9
CJ3	2013. 8. 16	重庆	E106°31'28. 72", N29°31'39. 03"	7. 90	319	41. 3	19. 4	129. 6	19. 4	34. 6	7. 3	5. 0	-13. 7
CJ4	2013. 8. 17	涪陵	E107°23'20. 32", N29°42'53. 31"	7. 96	312	39. 5	18. 0	128. 3	18. 0	35. 4	7. 3	—	-13. 2
CJ5	2013. 8. 19	万州	E108°22'54. 51", N30°48'34. 17"	7. 88	312	28. 8	14. 6	127. 0	17. 0	36. 0	6. 9	6. 0	-12. 7
CJ6	2013. 8. 20	奉节	E109°27'23. 70", N31°00'05. 66"	7. 86	319	41. 9	16. 8	132. 9	17. 0	36. 8	6. 8	6. 9	-12. 7
CJ7	2013. 8. 20	巴东	E110°19'46. 73", N31°02'55. 35"	7. 80	328	45. 4	15. 0	130. 3	16. 0	39. 6	6. 8	4. 5	-11. 9
CJ8	2013. 8. 20	宜昌	E111°16'50. 94", N30°45'16. 03"	8. 01	329	43. 1	16. 4	133. 6	17. 6	37. 6	7. 2	5. 7	-11. 8
CJ9	2013. 8. 22	沙市	E112°14'19. 51", N30°18'22. 67"	7. 84	335	42. 2	17. 3	128. 3	17. 0	37. 0	7. 0	3. 7	-11. 1
CJ23	2013. 8. 14	监利	E110°03'51. 87", N29°26'44. 78"	7. 96	324	36. 1	14. 8	130. 0	17. 4	37. 3	6. 9	8. 0	-11. 5
CJ10	2013. 8. 23	岳阳	E113°31'00. 27", N29°49'53. 60"	7. 88	312	30. 4	14. 2	124. 1	16. 5	36. 4	6. 6	7. 6	-12. 3
CJ11	2013. 8. 22	洪湖	E114°14'27. 08", N30°30'15. 16"	7. 88	321	30. 7	15. 3	130. 6	15. 1	31. 3	5. 6	9. 2	-10. 1
CJ12	2013. 8. 22	武汉	E115°03'58. 39", N30°14'48. 88"	7. 82	312	33. 3	12. 6	126. 7	14. 5	38. 9	6. 3	5. 2	-10. 7
CJ13	2013. 8. 7	黄石	E116°00'32. 40", N29°44'30. 52"	7. 77	313	35. 8	12. 4	128. 3	15. 1	38. 3	6. 4	7. 0	-10. 3
CJ14	2013. 8. 6	九江	E117°03'09. 14", N30°30'10. 59"	7. 73	293	34. 5	11. 8	117. 3	14. 2	35. 5	6. 0	8. 0	-9. 5
CJ15	2013. 8. 5	安庆	E117°43'51. 69", N30°51'09. 96"	7. 78	304	33. 9	12. 7	123. 8	14. 7	36. 5	6. 0	5. 1	-9. 6
CJ16	2013. 8. 4	铜陵	E118°21'03. 37", N31°20'21. 64"	7. 73	306	35. 0	12. 9	122. 2	15. 1	37. 7	6. 1	7. 0	-9. 5
CJ17	2013. 8. 4	芜湖	E118°29'11. 98", N31°45'58. 97"	7. 73	317	36. 8	13. 0	126. 7	14. 9	39. 0	6. 4	8. 4	-9. 4
CJ18	2013. 8. 3	马鞍山	E118°37'08. 29", N31°56'32. 31"	7. 73	319	38. 0	12. 8	128. 7	14. 8	39. 7	6. 5	6. 3	-8. 5
CJ19	2013. 8. 2	南京	E119°22'47. 55", N32°13'55. 79"	7. 73	330	39. 3	15. 1	123. 1	17. 4	39. 1	6. 6	6. 3	-9. 1
CJ20	2013. 7. 31	镇江	E120°48'09. 53", N32°01'03. 04"	7. 81	319	36. 9	15. 4	114. 0	21. 3	45. 7	7. 6	8. 4	-9. 2
CJ21	2013. 7. 30	南通	E121°36'44. 00", N31°21'29. 00"	7. 58	409	37. 4	34. 9	123. 5	35. 4	39. 4	7. 4	7. 0	-8. 4
CJ22	2013. 7. 28	上海	E113°01'25. 00", N29°31'44. 50"	7. 78	338	48. 9	13. 5	137. 5	17. 0	39. 7	7. 0	8. 8	-7. 6

表 2 铜陵—芜湖段 SO_4^{2-} 含量与历史数据的对比

Table 2 Comparisons of SO_4^{2-} concentration and its growth rate in the lower Tongling-Wuhu area

取样地点	取样时间	SO_4^{2-} (mg/L)	年增幅 ($\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{a})$)
铜陵—芜湖段	2013 年 8 月	35. 0~36. 8(35. 9) ^a	1. 00 ^b
大通附近	2007 年 7 月	29. 6~30. 1(29. 9)(夏学齐等, 2008)	0. 85 ^c
大通	1958—1990 年平均值	11. 9(Chen <i>et al.</i> , 2002)	0. 22 ^d

a. 本研究的数据, 括号内为铜陵—芜湖段数据的平均值; b. 2007—2013 年的 SO_4^{2-} 增加速率; c. 1990—2007 年的 SO_4^{2-} 增加速率. 其中, 1990 年 SO_4^{2-} 含量(15. 4 mg/L)是结合 1958—1990 年 SO_4^{2-} 含量平均值(11. 9 mg/L)及其年增幅估算的; d. 1958—1990 年的 SO_4^{2-} 增加速率, 数据来源于 Chen *et al.* (2002).

3.1 长江干流河水 SO_4^{2-} 浓度的时空变化特征

长江干流河水 SO_4^{2-} 含量变化范围为 28.8~48.9 mg/L, 平均值为 37.6 mg/L, 明显高于历史数据(Chen *et al.*, 2002; 夏学齐等, 2008). 为使数据具有可比性, 选取下游铜陵至芜湖段 SO_4^{2-} 含量与其区间内大通的历史数据进行对比分析(表 2). 1958—1990 年、1990—2007 年和 2007—2013 年期间 SO_4^{2-} 年增幅分别为 0.22、0.85 和 1.00 mg/(L·a), 这表明长江 SO_4^{2-} 含量仍然呈现增加趋势, 并且年增幅逐渐加大, 这可能与人为活动加剧的硫化物氧化和大气酸沉降有关.

河水 SO_4^{2-} 浓度的变化受流域地质背景、水文条件和人类活动等多种因素的综合影响. 长江干流宜宾至上海段河水 SO_4^{2-} 浓度沿程呈现出一定的波动变化, 但变化范围较小(37.6 ± 4.8 mg/L)(图 2). 长江干流上游(宜宾至宜昌段)河水 SO_4^{2-} 浓度变化范围为 28.8~45.4 mg/L, 平均值为 39.4 mg/L; 中游(宜昌至湖口段)河水 SO_4^{2-} 浓度变化范围为 30.7~42.4 mg/L, 平均值为 34.7 mg/L; 下游(湖口至上海段)河水 SO_4^{2-} 浓度变化范围为 33.9~39.3 mg/L, 平均值为 36.8 mg/L, 而在黄浦江汇入之后河水 SO_4^{2-} 浓度增加至 48.9 mg/L. 长江干流宜宾至巴东段河水 SO_4^{2-} 浓度整体呈增加趋势, 仅万州的长江河水样品 CJ5 的 SO_4^{2-} 浓度异常偏低(28.8 mg/L), 受到显著的稀释作用, 可能是受降雨或支流汇入的影响. 奉节至宜昌段长江河水样品(CJ6~CJ8) SO_4^{2-} 浓度由 28.8 mg/L 增加至 45.4 mg/L, 表明长江在万州后的径流过程中有 SO_4^{2-} 的显著输入. 宜昌至湖湖段河水(CJ8~CJ11) SO_4^{2-} 浓度呈显著减小趋势, 与此段长江流量的显著增加有关, 长江干流宜昌站流量为 14 300 m^3/s ,

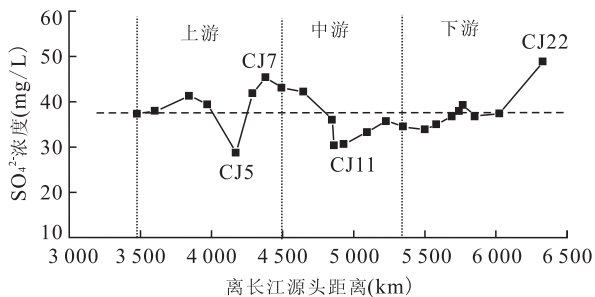


图 2 长江干流丰水期河水 SO_4^{2-} 浓度沿径流途径的变化曲线

Fig. 2 Plots showing spatial variations of SO_4^{2-} concentrations from the mainstream of the Yangtze River during high water period

至武汉站增加为 23 700 m^3/s . 自洪湖后至上海长江河水 SO_4^{2-} 浓度基本稳定, 略有增加, 表明随长江流量的增加沿途有 SO_4^{2-} 的稳定输入. 而河水样品 CJ22 的 SO_4^{2-} 浓度的增加是受黄浦江汇入的影响, 黄浦江 SO_4^{2-} 浓度可达 77.7 mg/L.

3.2 长江干流河水硫酸盐硫、氧同位素的空间组成特征

长江干流河水硫酸盐的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$)的变化范围为 -3.5‰ ~ 5.6‰ , 平均值为 1.5‰ , 氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$)变化范围为 3.7‰ ~ 9.2‰ , 平均值为 6.6‰ . 张东等(2013)报道了黄河干流河水硫酸盐的硫氧同位素组成, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的变化范围分别为 8.0‰ ~ 11.0‰ 和 8.0‰ ~ 13.5‰ , 其平均值分别为 8.9‰ 和 10.4‰ . 与黄河干流河水相比, 长江干流硫酸盐的硫氧同位素组成明显偏负, 体现了河水硫酸盐不同来源与形成过程. 长江干流上游河水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的平均值分别为 2.4‰ 和 5.6‰ ; 中游河水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的平均值分别为 1.6‰ 和 7.0‰ ; 下游河水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的平均值分别为 0.6‰ 和 7.2‰ . 因此, 长江干流河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值沿河水流动方向整体呈逐渐降低趋势(图 3a), 而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值沿河水流动方向整体呈逐渐增加趋势(图 3b).

长江干流河水样品 CJ5 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 0.8‰ 和 6.0‰ , 接近长江干流河水硫酸盐硫氧同位素的组成, 也表明万州段河水 SO_4^{2-} 浓度

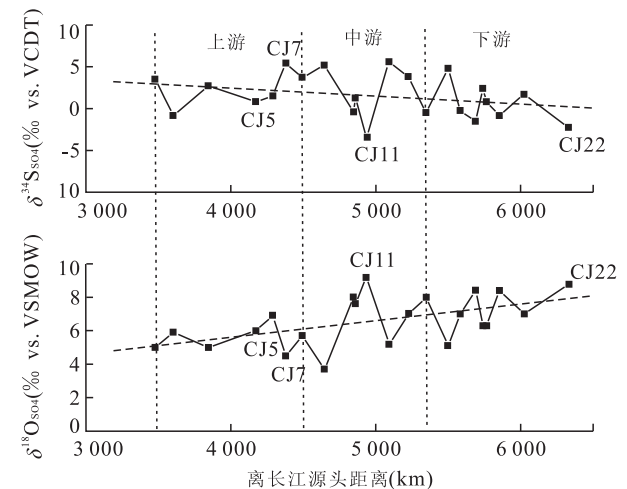


图 3 长江干流丰水期河水硫酸盐硫和氧同位素组成沿径流途径的变化曲线

Fig. 3 The special $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ variations of dissolved sulfate in the water from the mainstream of the Yangtze River during high water period

的减小主要是受稀释作用的结果. 奉节至宜昌段河水硫酸盐(CJ6~CJ8)的硫同位素组成与 CJ5 相比, 表明该段输入的 SO_4^{2-} 具有偏正的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值 ($>5.4\%$). 宜昌至洪湖段河水硫酸盐(CJ8~CJ11)的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值减小, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值增大, 表明该段河水 SO_4^{2-} 在受到稀释作用的同时, 仍然有 SO_4^{2-} 的输入. 而洪湖后至上海段因流经区域输入硫酸盐来源及比例的不同使得长江干流河水硫酸盐的同位素组成呈现波动变化. 海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值约为 21% , 因此由河水样品 CJ22 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值 (-2.3%) 可排除海水混合作用导致 SO_4^{2-} 浓度增加的可能性.

3.3 长江干流丰水期 SO_4^{2-} 来源的同位素解析

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 被广泛成功地应用在 SO_4^{2-} 来源及其硫生物地球化学过程的示踪研究中. 不同来源的 SO_4^{2-} 可能具有不同的硫、氧同位素组成, 烙印着其来源的“指纹”特征. 而在硫的生物地球化学循环过程中除细菌硫酸盐还原反应外, 其他过程几乎都不产生硫同位素分馏 (Tuttle *et al.*, 2009). 硫酸盐的细菌还原是最重要的硫同位素分馏过程, 其实质是一种同位素动力学分馏效应, 使得还原生成的硫化物中富集轻同位素, 而剩余硫酸盐中富集重同位素 (Brunner and Bernasconi, 2005; 张凤娥等, 2012). 同时硫酸盐细菌还原过程中的中间产物会与周围水体发生氧同位素交换反应而改变硫酸盐的氧同位素组成 (Brunner *et al.*, 2005). 因此, 硫酸盐细菌还原的同位素分馏结果通常表现为硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值呈线性正相关关系, 或 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值持续增加而和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值趋于稳定. 长江干流丰水期河水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 呈显著的线性负相关关系 ($R^2=0.74$, 图 4), 表明其河水硫酸盐可能未受到显著的细菌还原作用, 或可能被其他因素的影响而弱化了细菌还原作用的影响. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$

的显著线性相关关系说明长江干流河水硫酸盐有 2 个主要来源, 二元混合作用是控制其硫氧同位素组成的主要因素.

河水 SO_4^{2-} 潜在来源主要包括大气(酸雨)沉降、蒸发岩(石膏)溶解、硫化物(黄铁矿等)氧化以及其他人类活动的输入(农业化肥、生活污水、工业废水、矿山废水等). 其中, 长江流域横贯整个中国中部, 其大气降水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值具有较大的变化范围 ($-12.0\% \sim 9.4\%$), 主要集中在 $-3.2\% \sim 6.6\%$ (Mukai *et al.*, 2001; 乐淑葵等, 2007; 肖红伟等, 2011; 杜锋, 2012; 吴起鑫和韩贵琳, 2012; Li *et al.*, 2013b). 目前, 长江流域仅仅报道了武汉大气降水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值 ($8.0\% \sim 15.0\%$), 其在全球温带地区大气降水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的范围内 ($7.0\% \sim 18.0\%$) (Li *et al.*, 2013b). 长江流域的蒸发岩 SO_4^{2-} 的明显富集重同位素, 通常具有较正的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值 ($14.5\% \sim 32.5\%$ 和 $13\% \sim 15\%$) (Li *et al.*, 2011a), 落在图 4 的右上方. 与蒸发岩硫酸盐的同位素组成相比, 硫化物氧化生成的 SO_4^{2-} 通常具有较负的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, 长江流域的硫化物氧化生成的硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化范围为 $-10.0\% \sim 17.7\%$ (Li *et al.*, 2011a). 一般硫化物氧化生成的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值为 $-5\% \sim 4\%$ (Krouse and Mayer, 2000), 主要依赖于还原硫的氧化途径, 受氧化过程中氧源 (H_2O 或 O_2) 的氧同位素组成及其贡献量的影响. 由图 4 可以看出, 长江干流丰水期的 SO_4^{2-} 主要源于硫化物氧化和大气降水, 这与长江流域分布较多的含硫矿物(金属矿和煤矿)以及普遍存在的酸雨区相一致. 由此可见, 人为活动加剧的硫化物氧化和大气酸沉降, 导致了上述的长江 SO_4^{2-} 含量呈现逐年增加趋势, 并且年增幅度逐渐加大的现象(表 2).

如果 SO_4^{2-} 来源于酸雨沉降或硫化物氧化, 其 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值主要依赖于还原硫 (SO_2 或硫化物) 的氧化途径, 受氧化过程中氧源 (H_2O 或 O_2) 的氧同位素组成及其贡献量的影响. 由于还原硫氧化成因 SO_4^{2-} 中的氧部分来自于水体, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值会与参与氧化过程的水体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值间存在一定的关系. Van Stempvoort and Krouse (1994) 总结了世界不同区域不同水体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 间的关系 (图 5). 图 5 中 RAWSO 是根据北半球大气降水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值拟合得到的回归线, 斜率约为 0.5, 它可近似表示北半球大多数区域通常情况下大气降水和硫酸盐的氧同位素的组成特征. 图中区域

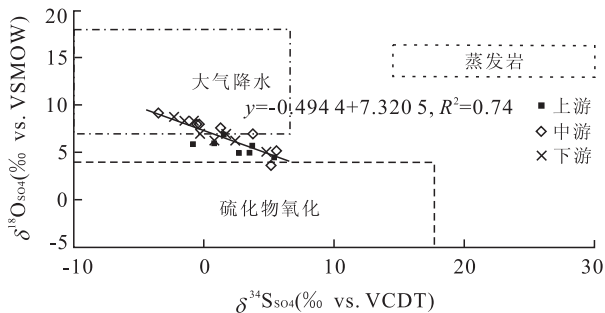


图 4 长江干流丰水期 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 关系

Fig. 4 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ of dissolved sulfate in the water of the Yangtze River during high water period

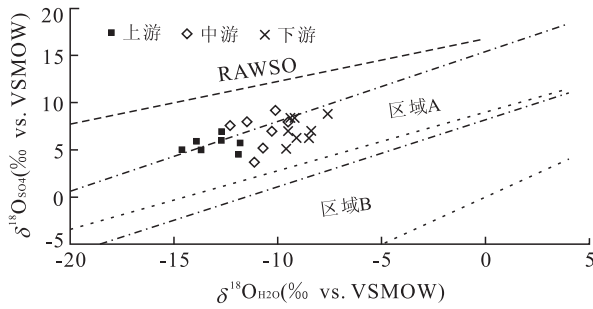


图 5 长江水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 与硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的关系

Fig. 5 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ of water vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ of dissolved sulfate in the water of the Yangtze River

A 表示溶液中 SO_2 氧化成因 SO_4^{2-} 。图 5 中区域 B 表示硫化物氧化成因 SO_4^{2-} ，区间上限 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 0.62\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 9$) 与下限 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) 是由室内实验所确定的，分别表示硫化物氧化成因 SO_4^{2-} 中的氧以最小比例和最大比例来自于 H_2O 。长江干流河水样品主要分布在大气降水硫酸盐 (RAWSO) 与硫化物氧化区域 A 之间，且多数样品落在溶液中 SO_2 氧化区域 B 内，进一步揭示了长江干流丰水期的 SO_4^{2-} 主要源于硫化物氧化和大气降水 (酸雨沉降)。而且长江干流河水样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值从上游到下游逐渐升高，与长江水的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) 沿程逐渐偏正的变化趋势相对应 (图 5)，体现了还原硫 (SO_2 和硫化物) 氧化过程中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的影响。

4 结论

长江干流丰水期宜宾至上海段河水 SO_4^{2-} 浓度为 28.8~48.9 mg/L，其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的变化范围为 $-3.5\text{‰} \sim 5.6\text{‰}$ 和 $3.7\text{‰} \sim 9.2\text{‰}$ 。大气降水 (酸雨) 和硫化物氧化是控制长江干流河水硫酸盐硫氧同位素组成及其来源的主要机制，表现为：(1) SO_4^{2-} 含量呈现逐年增加的趋势，并且年增幅度逐渐加大；(2) 长江河水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值间呈现显著的线性负相关关系 ($R^2 = 0.74$)，且同位素组成落在大气降水硫酸盐与硫化物氧化硫酸盐的混合区域内；(3) 长江河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值从上游到下游逐渐升高，与长江河水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值沿程逐渐偏正的变化趋势相对应，受还原态硫化物氧化过程的控制。

References

Bao, H. M., 2006. Purifying Barite for Oxygen Isotope Meas-

urement by Dissolution and Reprecipitation in a Chelating Solution. *Analytical Chemistry*, 78(1): 304–309. doi:10.1021/ac051568z

Brunner, B., Bernasconi, S. M., 2005. A Revised Isotope Fractionation Model for Dissimilatory Sulfate Reduction in Sulfate Reducing Bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(20): 4759–4771. doi:10.1016/j.gca.2005.04.015

Brunner, B., Bernasconi, S. M., 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(20): 4773–4785. doi:10.1016/j.gca.2005.04.017

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. doi:10.1130/G24132A.1

Chen, J. S., Wang, F. Y., Xia, X. H., et al., 2002. Major Element Chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology*, 187(3–4): 231–255. doi:10.1016/S0009-2541(02)00032-3

Ding, T. P., Gao, J. F., Shi, G. Y., et al., 2013. The Contents and Mineral and Chemical Compositions of Suspended Particulate Materials in the Yangtze River, and Their Geological and Environmental Implications. *Acta Geologica Sinica*, 87(5): 634–660 (in Chinese with English abstract).

Du, F., 2012. Inorganic Sulfur and Nitrogen Isotope Variation in Atmospheric Precipitation at Chengdu, China (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu, 30–32 (in Chinese with English abstract).

Jiang, Y. K., Liu, C. Q., Tao, F. X., 2006. Sulfur Isotope Compositions of Wujiang River Water in Guizhou Province during Low-Flow Period. *Geochimica*, 35(6): 623–628 (in Chinese with English abstract).

Jiang, Y. K., Liu, C. Q., Tao, F. X., 2007. Sulfur Isotope Composition Characters of Wujiang River Water in Guizhou Province. *Advances in Water Science*, 18(4): 558–565 (in Chinese with English abstract).

Krouse, H. R., Mayer, B., 2000. Sulphur and Oxygen Isotopes in Sulphate. In: Cook, P. G., Herczeg, A. L., eds., *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 195–231.

Li, J., Liu, C. Q., Li, L. B., et al., 2010. The Impacts of Chemical Weathering of Carbonate Rock by Sulfuric Acid on the Cycling of Dissolved Inorganic Carbon in Changjiang River Water. *Geochimica*, 39(4): 305–313 (in Chinese with English abstract).

- Li, X. D., Liu, C. Q., Liu, X. L., et al., 2011a. 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. doi: 10.1016/j.jseaes. 2011.06.002
- Li, S. L., Liu, C. Q., Patra, S., et al., 2011b. Using a Dual Isotopic Approach to Trace Sources and Mixing of Sulfate in Changjiang Estuary, China. *Applied Geochemistry*, 26(S): S210–S213. doi: 10.1016/j.apgeochem. 2011.03.106
- Li, X. Q., Gan, Y. Q., Zhou, A. G., et al., 2013a. Hydrological Controls on the Sources of Dissolved Sulfate in the Heihe River, a Large Inland River in the Arid North-western China, Inferred from S and O Isotopes. *Applied Geochemistry*, 35: 99–109. doi: 10.1016/j.apgeochem. 2013.04.001
- Li, X. Q., Bao, H. M., Gan, Y. Q., et al., 2013b. Multiple Oxygen and Sulfur Isotope Compositions of Secondary Atmospheric Sulfate in a Mega-City in Central China. *Atmospheric Environment*, 81: 591–599. doi: 10.1016/j.atmosenv. 2013.09.051
- Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., et al., 2001. Regional Characteristics of Sulfur and Lead Isotope Ratios in the Atmosphere at Several Chinese Urban Sites. *Environmental Science and Technology*, 35(6): 1064–1072. doi: 10.1021/es001399u
- Stögbauer, A., Strauss, H., Arndt, J., et al., 2008. Rivers of North-Rhine Westphalia Revisited: Tracing Changes in River Chemistry. *Applied Geochemistry*, 23(12): 3290–3304. doi: 10.1016/j.apgeochem. 2008.06.030
- 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. doi: 10.1016/j.epsl. 2013.04.033
- 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. doi: 10.1016/j.chemgeo. 2009.05.009
- Van Stempvoort, D. R., Krouse, H. R., 1994. Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in Sulphate. In: Alpers, C. A., Blowes, D. W., eds., *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. American Chemical Society, Washington D. C., 445–479.
- Wang, Y. P., Wang, L., Xu, C. X., et al., 2010. Hydro-Geochemistry and Genesis of Major Ions in the Yangtze River, China. *Geological Bulletin of China*, 29(2–3): 446–456 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Q. X., Han, G. L., 2012. Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Science*, 33(7): 2145–2150 (in Chinese with English abstract).
- Xia, X. H., Wu, Q., Mou, X. L., 2012. Advances in Impacts of Climate Change on Surface Water Quality. *Advances in Water Science*, 23(1): 124–133 (in Chinese with English abstract).
- Xia, X. Q., Yang, Z. F., Wang, Y. P., et al., 2008. Major Ion Chemistry in the Yangtze River. *Earth Science Frontiers*, 15(5): 194–202 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, H. W., Xiao, H. Y., Long, A. M., et al., 2011. Sulfur Isotopic Geochemical Characteristics in Precipitation at Guiyang. *Geochimica*, 40(6): 559–565 (in Chinese with English abstract).
- Yue, S. K., Pan, J. Y., Chen, Y. P., et al., 2007. Study on Sulfur Isotopes in Rain Water and Lake Water in Nanchang City. *Earth and Environment*, 35(4): 297–302 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D., Huang, X. Y., Li, C. J., 2013. Sources of Riverine Sulfate in Yellow River and Its Tributaries Determined by Sulfur and Oxygen Isotopes. *Advances in Water Science*, 24(3): 418–426 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. E., Lu, Y. R., Yin, M. Y., et al., 2012. Sulfur Isotopic Evidence for Biological Karst of Sulfate Rocks in Burial Environment. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(2): 357–364 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 丁悌平, 高建飞, 石国钰, 等, 2013. 长江水中悬浮物含量与矿物和化学组成及其地质环境意义. *地质学报*, 87(5): 634–660.
- 杜锋, 2012. 成都市大气降水中无机硫、氮同位素的变化特征 (硕士学位论文). 成都: 成都理工大学, 30–32.
- 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥, 2006. 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成研究. *地球化学*, 35(6): 623–628.
- 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.
- 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(4): 305–313.
- 王亚平, 王岚, 许春雪, 等, 2010. 长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因. *地质通报*, 29(2–3): 446–456.

nese with English abstract).

Vogel, H. , 1921. The Temperature Dependence Law of the Viscosity of Fluids. *Phys. Z.*, 22: 645—646.

Witherspoon, P. A. , Bonoli, L. , 1969. Correlation of Diffusion Coefficients for Paraffin, Aromatic, and Cycloparaffin Hycrocarbons in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8 (3): 589 — 591. doi: 10. 1021/i160031a038

Witherspoon, P. A. , Saraf, D. N. , 1965. Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and N-Butane in Water from 25 °C to 43 °C. *The Journal of Physical Chemistry*, 69 (11): 3752—3755.

Wise, D. L. , Houghton, G. , 1966. The Diffusion Coefficients of Ten Slightly Soluble Gases in Water at 10 °C to 60 °C. *Chemical Engineering Science*, 21 (11): 999 —

1010. doi:10. 1016/0009—2509(66)85096—0

Zhang, Z. S. , 1990. Big Gas Fields in the World. Petroleum Industry Press, Beijing, 246—272 (in Chinese).

附中文参考文献

姜元勇,徐曾和,曹建立,2011. 多孔介质中的溶质扩散与浮重关系研究. *矿业研究与开发*, 31(5): 30—34, 53.

吕延防,陈章明,付广,1993. 松辽盆地朝长地区青山口组天然气盖层封闭特征及封闭有效性研究. *石油勘探与开发*, 20(1): 55—61.

唐蒙,迟永杰,2002. 天然气组成常规分析方法及其标准化. *石油与天然气化工*, 31(增刊): 64—70.

张子枢,1990. 世界大气田概论. 北京:石油工业出版社, 246—256.

(上接 1554 页)

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.

夏星辉,吴琼,牟新利,2012. 全球气候变化对地表水环境质量影响研究进展. *水科学进展*, 23(1): 124—133.

夏学齐,杨忠芳,王亚平,等,2008. 长江水系河水主要离子化学特征. *地学前缘*, 15(5): 194—202.

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.

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.

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.

张凤娥,卢耀如,殷密英,等,2012. 埋藏环境中硫酸盐岩生物岩溶作用的硫同位素证据. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(2): 357—364.