文章编号:1004-8227(2009)04-0350-06

丰水期乌江上游干流水库*一*河流 体系硫同位素组成

李干蓉¹,刘丛强^{2*},陈 椽¹,汪福顺³,王宝利²,李 军²,灌 瑾² (1.贵州师范大学生命科学学院,贵州贵阳 550001; 2.中国科学院地球化学研究所环境地球化学 国家重点实验室,贵州贵阳 550002; 3.上海大学环境与化工学院,上海 201800)

摘 要: 2007 年 7 月对乌江上游河流、乌江干流上的 3 座不同库龄的梯级水库(洪家 渡水库、东风水库、乌江渡水 库) 表层及垂直剖面水体的可溶性硫酸盐的硫同位素组成进行了研究。在垂直剖面上,洪家渡水库硫同位素 值 $(\delta^{34}S)$ 介于+ 0 3‰~ + 3.1‰,下泄水为-0.7‰;东风水库 $\delta^{34}S$ 值介于-7.5‰~ -5 5‰,下泄水为-6 8‰;乌江 渡水库 $\delta^{34}S$ 值介于-4.3‰~ -0 6‰,下泄水为-2 9‰。上述结论表明,硫同位素组成变化反映了水库硫的不同 来源及生物地球化学过程。不同水库表层和垂直剖面水体的硫同位素平均值有差别,水库表层的硫同位素比值主 要受输入水体的控制,垂直剖面由表层向下硫同位素比值偏负,主要是由于生物作用以及有机硫的氧化造成的。

关键词: 硫同位素; 乌江流域; 丰水期; 梯级水库 文献标识码: A

随着大坝建设的快速发展,河流水化学环境逐 步受到重要影响,河流-水库系统生源要素的生物 地球化学循环也因此而发生明显变化. 进而影响河 流甚至河口水生生态系统和环境的变化。在地表河 流、水库、地下水体系中. 硫的生物地球化学循环与 流域陆地和水生生态系统的变化有关,因此较多的 学者广泛利用硫同位素示踪流域生态系统中硫的来 源与迁移转化途径。国外自20世纪60年代开始对 河流体系的硫同位素地球化学进行研究^{1~5]}。国内 对河流硫同位素组成变化的研究较广泛,如对大气 降水,黄河、长江、乌江等流域的地表水硫同位素组 成的研究^[6~10],这些研究指出中国大气降水和地表 水硫同位素组成具有区域分异的格局,反映了硫的 生物地球化学循环与生态系统、区域地质背景和人 为活动有关。同时,稳定硫同位素还广泛地应用在 硫沉降(当地和远源迁移)、酸性矿山排水或硫酸盐 矿物沉降等矿山环境研究中^[11,12],还被利用来判别 各地区酸雨的硫的来源^[13~17]。国外已有对大坝建 成的水库硫同位素组成分布进行的研究,并认为水 库中的硫同位素组成具有季节性变化,同时指出水 库的进出水体中硫同位素也存在差异^[18]。

前人对乌江水系枯水期硫同位素组成变化特征 进行了研究,其研究目的在于用其讨论流域尺度硫 的来源和循环过程特征,但并未对水库效应做出详 细探讨^[9,10]。本项研究以乌江流域梯级水库为研究 对象,通过对喀斯特地区乌江上游水库(洪家渡、东 风、乌江渡)水体硫同位素组成特征的研究,探讨水 库生物地球化学过程对水中 SO²⁺ 分布的控制机 理,同时进一步认识硫和其它养分循环的耦合机理, 为流域水环境管理提供科学依据。

1 研究区概况

贵州省地处世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、 分布面积最大的东亚岩溶区域中心,是我国碳酸盐 岩分布面积最大、岩溶最发育的省区。贵州岩溶发 育面积约 13 万 km²,占全省总面积的 73 6%。乌江 发源于贵州西部高原乌蒙山脉东麓,横穿贵州中部

收稿日期: 2008-07-30; 修回日期: 2008-11-12

基金项目: 中国科学院海外合作伙伴计划项目; 国家自然科学基金项目(90610037, 40603004, 40721002); 国家重点基础发展研究计划 (2006CB403205)

作者简介: 李干蓉(1982~), 女, 贵州省贵阳人, 硕士研究生, 主要从事生物地球化学研究. E-mail: liganrong2008@ yahoo. cn

^{*} 通讯作者 E-mail: liuconggiang@vip.skleg. cn © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和东北部,至涪陵入长江,是长江上游南岸的最大支 流。乌江也是贵州省境内的第一大河,干流全长 1037 km,流域面积87 920 km²,在贵州境内干流长 874 km,其中贵州省境内面积为67 500 km²,多年平 均流量1295 m³/s,每年5月到10月为丰水期,占 全年总水量的80%^①。乌江属典型的山区雨源型河 流,大气降水除蒸发损失以外,大部分可形成地表径 流,另一部分则形成地下径流。在岩溶发育地区,河 流可以通过落水洞以伏流的形式转化为地下水,地 下水也可以通过泉眼或者暗河的形式排出补给地表 径流,雨水一地表水一地下水相互转化,互为补给, 这种特征在丰水期尤为突出。

本文选取不同年龄段的乌江渡水库、东风水库 和洪家渡水库为研究对象,这3座水库均位于乌江 中上游,它们分别于1979、1994和2004年开始投入 运行,到2008年时运营年龄分别为30、15和5年。 水库库容量分别为24.40、8.64和30.98亿m^{3[19]}。

2 采样与分析方法

于 2007 年 7 月采集乌江水系丰水期主要支流、 库区及其干流样品 19 个,图 1 表示采样位置。河流 断面在水下 0 5 m 深处采集,水库分别采表层、5、 15、30 和 60 m 深的水样。其中 1、2、6、7、8、9、 10、11、12、15 等 10 个点采自干流河道,4、5、14、 17、18、19 为采自支流河道,3、13、16 位水库库区 样点,其中 2、12、15 分别为乌江渡、东风、洪家渡 水库的下泄水。



图 1 采样点的布置及示意图 Fig. 1 M ap Showing the Location of the Wujiang River and the Sampling Sites

现场测定 pH 值、溶解氧(DO)。水样采集后经 0 45 μ m 醋酸纤维滤膜过滤,用于阴、阳离子及硫同 位素组成的测定。用于阳离子测定的样品加入超纯 硝酸酸化至 pH < 2,避光密封保存;用于阴离子测 定的样品,直接避光密封保存。用电感耦合等离子 体光谱仪测定阳离子含量,用离子色谱仪测定阴离 子含量。用于硫同位素组成的测定的样品加入超纯 盐酸调至 pH < 2 后,加入过量 10% BaCl₂ 溶液放置 过夜再用慢速定量滤纸过滤,并用超纯水反复清洗 沉淀清除 CF,将滤纸转移至瓷坩锅,并在 800℃马 弗炉中灼烧 2 h。将灼烧后的 BaSO4 称取 500 μ g 于小锡杯中,然后将称量好的样品用连续流同位素 质谱仪(EA-Isoprime)测定。其结果用相对于国际 标准 CDT [Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁 (Troilite)]值的千分差值表示:

$$\delta^{34}S(\%) = [(R_{sa}/R_{st}) - 1] \times 10^3 \tag{1}$$

式中: *R_{sa}*、*R_{st}分别为样品和标准*的硫同位素比值。测试精度优于 ±0.2%。

3 结果与讨论

3.1 硫酸盐与碳酸盐岩风化的水化学特征

研究区属碳酸盐岩地区,水体 pH 值在 7.20~ 9.37,平均值为 7.93。HCO₃ 平均占阴离子的 60%以上, Ca²⁺和 Mg²⁺占阳离子总量的 90%以上。 河流溶解氧在 18.1%~128 1%;水库下部溶解氧 均小于 10%。水体中 SO²⁻浓度介于 0.62~2.18 mmol/L,平均值为 0.92 mmol/L。

图 2 显示了 3 座水库与河流丰水期[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3] 与[SO_4^{2+}]/[HCO_3] 当量浓度比值 的变化关系,图中同时还描述了 H_2SO_4 参与碳酸盐 岩风化和硫酸盐蒸发岩溶解对水库化学组成的影响。 在水岩作用过程中,如果只是 H_2CO_3 风化碳酸盐岩, [Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3] 当量比应为 1, [SO_4^{2+}]/ [HCO_3]比趋于 0。如图 2 中(1)所示,即满足反应式:

 $Ca_{x}Mg_{1-x}CO_{3} + H_{2}CO_{3} = xCa^{2+} + (1-x)$ $Mg^{2+} + 2HCO_{3}$ (2)

然而, 当仅有 H₂SO₄ 参与碳酸盐岩风化时, 水体 中[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃]当量比应为 2, [SO₄²⁻]/ [HCO₃]为 1。如图 2 中(2) 所示, 即满足反应式:

 $2Ca_{x}Mg_{1-x}CO_{3} + H_{2}SO_{4} = 2xCa^{2+} + 2(1-x)$ $Mg^{2+} + SO_{4}^{2-} + 2HCO_{3}^{-}$ (3)

当[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[SO²⁻]= 1, 表示石膏溶解 的情况^[9], 图 2 中的(3)表示, 即满足反应式:

 $Ca_{x} M g_{1-x} SO_{4} \cdot 2H_{2}O = x Ca^{2+} + (1-x) M g^{2+}$ + SO₄²⁻ + 2H₂O (4)





Fig. 2 Variation of [Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃] and [SO₄²⁻]/[HCO₃] in the Reservoir of the Upper Wujiang River

(a)

从图 2 可以看出, 乌江上游水库样品的[Ca²⁺ + Mg²⁺]/[HCO₃]当量浓度比大多为 1~ 2, 证明 H₂SO₄的确参与了碳酸盐岩的风化,并在很大程度 上影响了水库水体的化学组成。

3.2 河水和水库水体硫酸盐的硫同位素组成特征 及其来源判别

已有对乌江干流河水 δ^{34} S 值的研究报道介于 - 3 7‰~ 0. 0‰^[9,10],与此相比,乌江上游水库丰水 期的 δ^{34} S 值变化较大,介于- 7. 1‰~ + 3 1‰,乌 江河流与水库水体硫酸盐存在较大的差异(如图 3 所示)。

图 3 表明, 河水中 SO²⁻ 含量除凹水河(2 18 mmol/L) 高于其它地方之外, 其余平均值为 0 90 mmol/L; 硫同位素组成除洪家渡水库较高外, 其余 数值相对较低。图 4 显示, 乌江上游水库水体的硫 酸盐硫同位素组成具有明显的区域性和垂直变化的 差异。洪家渡水库作为乌江的龙头水库, 其硫同位 素组成在 + 0 3 ‰~ + 3.1‰, 下泄水为-0.7‰; 东 风水库硫同位素组成在-7.5‰~ - 5 5‰, 下泄水 为-6.8‰; 乌江渡水库硫同位素组成在-4.3‰~ -06‰, 下泄水为-2.9‰。



图 3 乌江上游水系河水 SO_4^{2-} 浓度(a) 和 $\delta^{34}S$ 值(b) 空间分布 Fig. 3 Spatial Distributions of SO_4^{2-} Concentration (a) and $\delta^{34}S$ (b) of the Upper Wujiang River

图 4 表示分析水样品的 δ^{34} S 值 与 SO²⁺ 浓度 [mol/L]的倒数的关系。河水中硫酸盐的来源通常 包括硫化物氧化、煤矿废水、大气降水(酸雨)和人为 输入。根据已有报道,乌江上游流域内分布有较多 的硫化物矿床,其硫同位素比值为 8 0%^[7,9,20],受 其影响的水体一般都有中等的 SO²⁺ 浓度和正的 δ^{34} S 值,因此,上游河水中 SO²⁺ 的一个来源可能是 矿床硫化物的氧化。六冲河具有正的 δ^{34} S 值,这条 支流汇入洪家渡水库,对水库水体的硫同位素组成 的影响很太。根据已有报道^[9,10,13,14]可以认为通 过降水输入乌江的 SO^{2^-} 主要来源于当地的人类活动。贵阳地区夏季大气降水的硫同位素组成主要在 – 8.1‰~ – 2.0‰^[13], 涵盖了乌江干流硫同位素组 成范围, 说明丰水期河水中较大部分的硫酸盐来源 于大气降水。贵州地区煤系地层中的硫化物的氧化 形成的硫酸盐的硫同位素一般较低。贵州地区海相 蒸发盐(石膏) 的 δ^{34} S值为+ 23.7‰~ + 29.56‰^[21]。 然而本次研究中的 δ^{34} S 值普遍偏低, 因此, 可以认 为膏盐层的溶解对本次研究中水体的硫酸盐贡献较

物影响很大。根据已有报道^[9,10,13,14],可以认为课。小爱问题:All rights reserved. http://www.cnki.net



Fig. 4 Variation of Sulfur Isotopic Composition With the Reciprocal of SO_4^{2-} Concentration in the Three Reservoirs

乌江上游河水的 SO²⁻ 含量和硫同位素组成具 有明显的区域性差异。在上游的支流河水中,15 号点与 17 号点的 SO²⁻ 浓度相对较高, 其同位素组 成相对偏负(见图1和图3)。17号点位于大方火电 厂附近,可能受燃煤的 SO2 颗粒物影响较大; 15 号 为下泄水,可能受煤厂废水排入影响。贵州地区煤 系地层具有含硫量高而硫同位素值偏负的特 点^[10,20], 故该区河水中的 SO²⁻ 很可能来源于煤中 还原态硫的氧化。除此之外,乌江流域上游分布矿 床较多,矿床硫化物的氧化向水体输入较多的 SO²⁻,其硫同位素值一般为正值^[11]。因此,对于洪 家渡水库水体的硫酸盐主要来源于矿床硫化物的风 化,其 δ^{34} S 值较高。另外,位于乌江上游的 14 号点 三岔河的 SO²⁻ 含量为 0.89 mmol/L, 其 δ³⁴S 值 -7.8‰ 乌江流域下游干流的水体的 δ^{34} S 值与此 相似。已有研究表明,该区域分布贵州大部分的煤 炭资源^[7,20],说明煤矿废水或煤系地层硫化物的氧 化是乌江流域中硫酸盐的一个重要来源。乌江渡水 库位于研究区的下游,偏岩河与息烽河这两条支流 的汇入其中。由于这两条支流河水都含有较高 ${
m \delta}^{
m 34}{
m S}$ 值,使乌江水库水体硫酸盐的硫同位素值升高。

图 5 表示 3 座水库的硫同位素值在水柱剖面上 的变化。洪家渡水库与东风水库表层水体的硫同位 素值低于底层,中部水体的硫同位素值最低;而乌江 渡水库则不同,表层水体的硫同位素值最高,底层较 低,但在大约 15m 深处出现最低值。不同水库水体 的硫同位素平均值有差别,如洪家渡水库最高,其次 为乌江渡水库,东风水库最低。水库整体水体上的 这种硫同位素比值差别可能主要是由于入库水体的 相应同位素比值的差别引起的。例如,东风水库的 入库河流因受到上游煤矿开采的影响,其硫同位素 比值很低,所以造成水库水体的同位素比值明显比 其它水库偏低。而洪家渡水库表层水体硫同位素比 值较高的原因则由上游硫化物矿床的风化输入引起 的。



Compositions in the Upper Wujiang River

总体上,水库表层的溶解氧含量高,有机质容易 耗氧被分解,而底部溶解氧低,硫酸盐则容易被还 原。水库表层水的硫同位素比值主要受输入水体的 控制,向下偏负可能是因为生物作用以及有机硫的 氧化造成的。底层水体的硫同位素升高则很有可能 是硫酸盐的还原作用引起。乌江渡水库的垂直变化 呈较明显的"S"型变化。乌江渡水库水体硫同位素 值在 60 m 深处偏负,仍然反映了有机硫氧化形成 的硫酸盐的同位素组成特征。综上所述,水坝拦截 使水动力变化,水库中各种营养物质和光热条件的 变化造成生物地球化学过程的差别,最终导致硫的 生物地球化学循环在不同水库表现各异,使得硫酸 盐的硫同位素比值在不同水库和同一水库不同空间 上的不同。

4 结论

河水中的阴离子以 H CO³ 和 SO²⁻ 为主、阳离 子以 Ca²⁺ 和 M g²⁺ 为主。丰水期乌江上游水库 SO²⁻ 的含量较高,远远高于长江的平均含量,与黄 河的平均含量相当。化学计量分析认为不同来源 H₂SO₄ 参与了碳酸盐岩的风化作用。流域中 SO²⁻ 的 δ^{34} S 值具有较大的变化范围,硫同位素组成主要 受流域岩石风化及大气降水的影响,具有明显的区 域性差异。

3 座水库的硫同位素值在水柱剖面上的变化主 要表现在:不同水库水体的硫同位素平均值有差别, 水库表层水的硫同位素比值主要受输入水体的控 制。例如:东风水库的入库河流因受到上游煤矿开 采的影响,其硫同位素比值很低,所以造成水库水体 的同位素比值明显比其它水库偏低。而洪家渡水库 表层水体硫同位素比值较高的原因则由上游硫化物 矿床的风化输入引起的。垂直剖面由表层向下层硫 同位素比值偏负,主要是由于生物作用以及有机硫 的氧化造成的。底层水体的硫同位素升高则很有可 能是硫酸盐的还原作用引起。

综上所述,水坝拦截使水动力变化,水库中各种 营养物质和光热条件的变化造成生物地球化学过程 的差别,最终导致硫的生物地球化学循环在不同水 库表现各异,使得硫酸盐的硫同位素比值在不同水 库和同一水库不同空间上的不同。

致谢 对中国科学院地球化学研究所环境地球化学 国家重点实验室郎赟超、耿龙年、安宁在样品分析及 文章撰写过程中给予的帮助表示衷心感谢!

参考文献:

- IVANOV M V, FRENEY J R. The global biogeochemical sup phur cycle[M]. Chichester: Johnwiley, 1983.
- [2] HITCHON B, KROUSE H R. Hydrogeochemistry of the sulphur water of the Mackenzie River drainage basin, canada-III, stable isotopes of oxygen; carbon and sulphur [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1972, 36(12):1 337~1 357.
- [3] CLARK I D, FRITZ P. Sulphate, sulphide and sulphur Cycle
 [M]//CLARK I D, FRITZ P. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis, New York, 1997: 138~ 148.
- [4] JÇDRYSEK M O, KALUZRY A, HOEFS J. Sulphur and oxygen isotope ratios in spruce needles as a tracer of atmospheric

pollution[J]. J Gephys Res Atoms, 2002, 107(D18): 43~ 53.

- [5] JÇDRYSEK M O. S-O-C isotopic of sulphate methane carbonate system in freshwater lakes from Poland[J]. A Review Erviron Chem Lett, 2005, 3(4): 100~ 122.
- [6] 洪业汤,张鸿斌,朱咏煊,等.中国大气降水的硫同位素组成特征[J].自然科学进展,1994,4(6):741~745.
- [7] 洪业汤, 顾爱民, 王宏卫, 等. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆 起[J]. 第四纪研究, 1995, 15(4): 360~366.
- [8] 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 等. 贵阳城-郊近地面大气颗粒物的 硫同位素组成研究[J]. 矿物学报, 1996, 16(4): 353~357.
- [9] 蒋颖魁,刘丛强,陶发祥.贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组 成研究[J].地球化学,2006,35(6):623~628.
- [10] 蒋颖魁, 刘丛强, 陶发祥. 贵州 乌江水系 河水硫同 位素组成 特 征研究[J]. 水科学进展, 2007, 18(4):558~565.
- [11] 吴 攀. 碳酸盐岩地区 矿山环境 地球化 学研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2002.
- [12] ZHANG GP, LIU CQ, YANG YG, et al. Characterization of heavy metals and sulphur isotope in water and sediments of a mine tailing area rich in Carbonate[J]. Water Air Soil Pullut, 2004, 155(1-4): 51~62.
- [13] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地 球化学特征[J]. 地球化学, 2003, 32(3): 248~ 254.
- [14] 张洪斌, 胡霭琴, 卢承祖, 等. 华南地区酸雨沉降的硫同位素组成及其环境意义[J]. 中国环境科学, 2002, 22(2): 165~169.
- [15] 吴 攀,刘丛强,张国新,等.矿山环境地表水系的硫同位素研究——以贵州赫章后河为例[J].矿物岩石地球化学通报, 2007,26(3):225~228.
- [16] 张丽芬,张树明,潘家永.酸雨的硫源及其硫同位素示踪(综述)[J].地球与环境,2006,34(1):65-69.
- [17] 柳泽文孝,贾疏源,益田晴惠,等.峨眉山雨水所含硫酸根的硫
 同位素组成[J].成都理工大学学报(自然科学版),2003,30
 (1):96~98.
- [18] DOMINIKA L S, ADRIANA T, MACIEJ G, et al. Sulphur isotope mass balance of dissolved sulphate Ion in a freshwater dam reservoir[J]. Environ Chem Lett, 2008, 6(3):169~173.
- [19] 苏维词. 乌江流域梯级开发的不良环境效应[J]. 长江流域资源与环境, 2002, 11(4): 388~ 394.
- [20] 郑永飞,陈江峰.稳定同位素地球化学[M].北京:科学出版 社,2000.
- [21] 韩至钧,金占省.贵州省水文地质志[Z].北京:地震出版社, 1996:1~508.

SULFUR ISOTOPE COMPOSITION OF RIVER CHANNEL AND RESERVOIR WATER IN UPPER REACHES OF WUJIANG RIVER IN HIGH FLOW SEASON

LI Gan-rong¹, LIU Cong-qiang², CHEN Chuan¹, WANG Fu-shun³, WANG Bao-li², LI Jun², GUAN Jin²

(1. School of Life Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of

Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, University of Shanghai, Shanghai 201800, China)

Abstract: The compositions of sulfur isotopes were investigated in cascade reservoirs with different running ages (Hongjiadu Reservoir, Dongfeng Reservoir and Wujiang du Reservoir) along Wujiang River. Water samples in the front of dams were collected along water column, and other river water samples were collected at 0.5m below water surface in July, 2007. The sulfur isotopic compositions (δ^{34} S) along water column varied from + 0.3‰ to + 3.1‰ in Hongjiadu Reservoir, - 7.5‰ to - 5.5‰ in Dongfeng Reservoir, and - 4.3‰ to - 0.6‰ in Wujiangdu Reservoir, respectively. The δ^{34} S in the release water of these three reservoirs were - 0.7‰ - 6.8‰, and - 2.9‰, respectively. The results indicate that the changes in sulfur isotopic compositions mainly reflect the biogeochemical processes and the different sources of sulfur entering into reservoirs. Sulfur isotopic compositions in surface water and along water column showed a variation in different reservoirs. The δ^{34} S in surface layer was controlled by the sulfur isotopic compositions of the input water, while the δ^{34} S along water column decreased with the increase in depth, reflecting an influence of biological function and organic sulfur oxidation.

Key words: Sulfur isotope; Wujiang drainage basin; high flow season; cascade reservoirs