

黔中茶店桥地下河流域不同水体硫酸盐 浓度特征及来源识别

任坤^{1,2)}, 潘晓东^{1,2)}, 兰干江³⁾, 焦友军^{1,2)}, 曾洁^{1,2)}, 孟小军^{1,2)}, 庞园⁴⁾

- 1) 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西桂林, 541004; 2) 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004;
3) 桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林, 541004; 4) 广州市水务科学研究所, 广东广州, 510220

内容提要:茶店桥地下河位于西南岩溶区, 流域内“三水”转换迅速, 地下水是当地的重要饮用水源。本文对流域内雨水、地表水、地下水中的 SO_4^{2-} 浓度进行了测试, 利用氘($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$)、氧($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) 同位素示踪地表水、地下水补给来源, 用硫酸盐硫($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$)、氧($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) 同位素探讨了地表水、地下水中 SO_4^{2-} 的来源, 并计算了地下河出口河水中不同 SO_4^{2-} 来源的贡献比例。结果表明: ①不同水体中 SO_4^{2-} 浓度大小顺序为地表水>地下水>雨水, 与邻近区域相比, 茶店桥地下河流域雨水、地表水、地下水呈现富集 SO_4^{2-} 的特征。②地表水、地下水的主要补给来源为大气降水, 硫酸不仅和 HCO_3^- 共同参与了流域内碳酸盐岩的溶解, 也参与了雨水中含钙镁颗粒物的溶解。③地表水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别介于 $-12.98\text{‰} \sim -10.19\text{‰}$ 和 $-0.54\text{‰} \sim +9.13\text{‰}$ 之间, 地下水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别介于 $-14.32\text{‰} \sim +16.58\text{‰}$ 和 $+2.81\text{‰} \sim +14.35\text{‰}$ 之间, SW02 的 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水, SW01、SW03、GW02、GW03、GW06 主要来源于煤层, GW05 主要来源于石膏, GW01、GW04 为混合输入源。④地下河出口河水中大气降水带来的 SO_4^{2-} 贡献比例为 13%, 煤层硫化物氧化的贡献比例为 40%, 石膏溶解的贡献比例为 47%。

关键词:硫酸盐; 硫氧同位素; 不同水体; 来源识别; 茶店桥地下河

溶解性硫酸盐(SO_4^{2-})是地下水中重要的化学组成, 不仅是导致水体酸化、矿物度增加、水质恶化的主导因素, 而且是影响碳酸盐岩风化和侵蚀过程乃至全球碳循环演化的重要因素(Tostevin et al., 2014; Li Xiaoqian et al., 2014)。地下水中 SO_4^{2-} 主要来源包括硫酸盐岩的溶解、硫化矿物的氧化、大气沉降和人类活动的输入(Liu Congqiang et al., 2008), 不同来源的 SO_4^{2-} 具有不同的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ “指纹”特征, 因而 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 被广泛运用于示踪 SO_4^{2-} 的来源(Crowley et al., 1997; Hosono et al., 2007; Niu Xinsheng et al., 2014; Yang Xiuqing et al., 2014; Zhu Qiaoqiao et al., 2016)。然而, 单一的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 示踪水体中 SO_4^{2-} 来源存在局限性, 主要表现在: ①大气降水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ($< +10\text{‰}$) 与硫化物氧化产生的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ($< +5\text{‰}$) 往往发生重叠, 难以区分; ②硫酸盐细菌还原过程中导致 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值升高, 与石膏溶解

产生的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ($> +15\text{‰}$) 难以区分(Zhang Dong et al., 2013)。不过, 大气降水中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值较高, 在 $+12\text{‰}$ 左右(Mayer et al., 2010); 硫化物氧化多在 $-5\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 之间(Krouse et al., 2000); 石膏则多分布在 $+14.5\text{‰} \sim +32.5\text{‰}$ 之间(Li Xiaodong et al., 2011)。因此, 结合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 可以解决不同来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 重叠问题, 并开始运用于识别水体中 SO_4^{2-} 来源。Hosono et al. (2010) 分析了菲律宾马尼拉市地下水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 组成特征, 发现人造化合物(如含硫化肥和洗涤剂等)出现在浅层地下水中; Li Xiaodong et al. (2011) 用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 识别出嘉陵江河水 SO_4^{2-} 来源, 表明硫化物氧化及燃煤产生的酸雨是河水中 SO_4^{2-} 的重要来源, 生活污水与工业废水对枯水期 SO_4^{2-} 的来源影响较大; Zhang Dong et al. (2013) 结合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 识别出黄河及支流水中 SO_4^{2-} 来源于蒸发岩类矿物的溶

注: 本文为中国地质调查局地质调查项目(DD20160285)、中国地质科学院基本科研业务费专项经费资助项目(2016005, 2014022)、国家自然科学基金项目(41103068)和广东省水利科技创新项目(2012-17)联合资助的成果。
收稿日期: 2016-04-23; 改回日期: 2016-06-06; 责任编辑: 黄敏。
作者简介: 任坤, 男, 1988 年生。硕士, 主要从事岩溶环境与水文地质方面研究。Email: rkhlhk@163.com。通讯作者: 潘晓东, 男, 1984 年生。博士, 高级工程师, 主要从事岩溶水文地质方面研究。通讯地址: 541004, 广西桂林七星区七星路 50 号; Email: panxiaodong@karst.ac.cn。

解、土壤硫酸盐溶解,人为输入也不可忽视; Marques et al. (2013)用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 识别出葡萄牙卡尔达斯—达赖尼亚地区地下水 SO_4^{2-} 主要来源于石膏和硬石膏的溶解; Al-Charideh et al. (2015)结合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 也识别出石膏溶解是叙利亚北部阿勒颇盆地深部岩溶含水层中 SO_4^{2-} 的主要来源。

岩溶地下水是重要的水资源,全世界有 20%~25%的人口把岩溶地下水作为饮用水源 (Ford et al., 2007)。然而,岩溶区土层普遍较薄,“三水”转换迅速,污染物可通过薄的土壤层和落水洞、天窗及岩溶裂隙等进入地下含水层,加之岩溶含水系统自净能力较差,使得岩溶地下水极易遭受污染,且一旦受污染,恢复治理难度极大 (Vesper et al., 2004; Ravbar et al., 2009; Guo Fang et al., 2014; Al-Charideh et al., 2016)。因此,准确辨别岩溶区地表

水、地下水中污染物的来源显得尤为重要。本文以贵州织金茶店桥地下河流域为研究对象,以地表水、地下水为载体,以 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 为手段,试图厘定地表水、地下水中 SO_4^{2-} 来源,计算出不同来源对地下河水中 SO_4^{2-} 的贡献比例,以求从源头上减少 SO_4^{2-} 的输入,为岩溶区水资源的合理开发与保护提供科学参考依据。

1 研究区概况

茶店桥地下河流域总面积 18.08 km²,位于南岭东西向构造带之北,川黔南北向构造带与滇西南北向构造带之间,行政位置处于贵州省织金县八步镇,多年平均气温 14.1℃,年均降雨量 1 402 mm,集中在 5~10 月,占全年降雨量的 83.6%。研究区地层为浅海相沉积,以二叠系、三叠系和第四系地层为主(图 1)。其中,二叠系地层出露面积 1.17 km²,

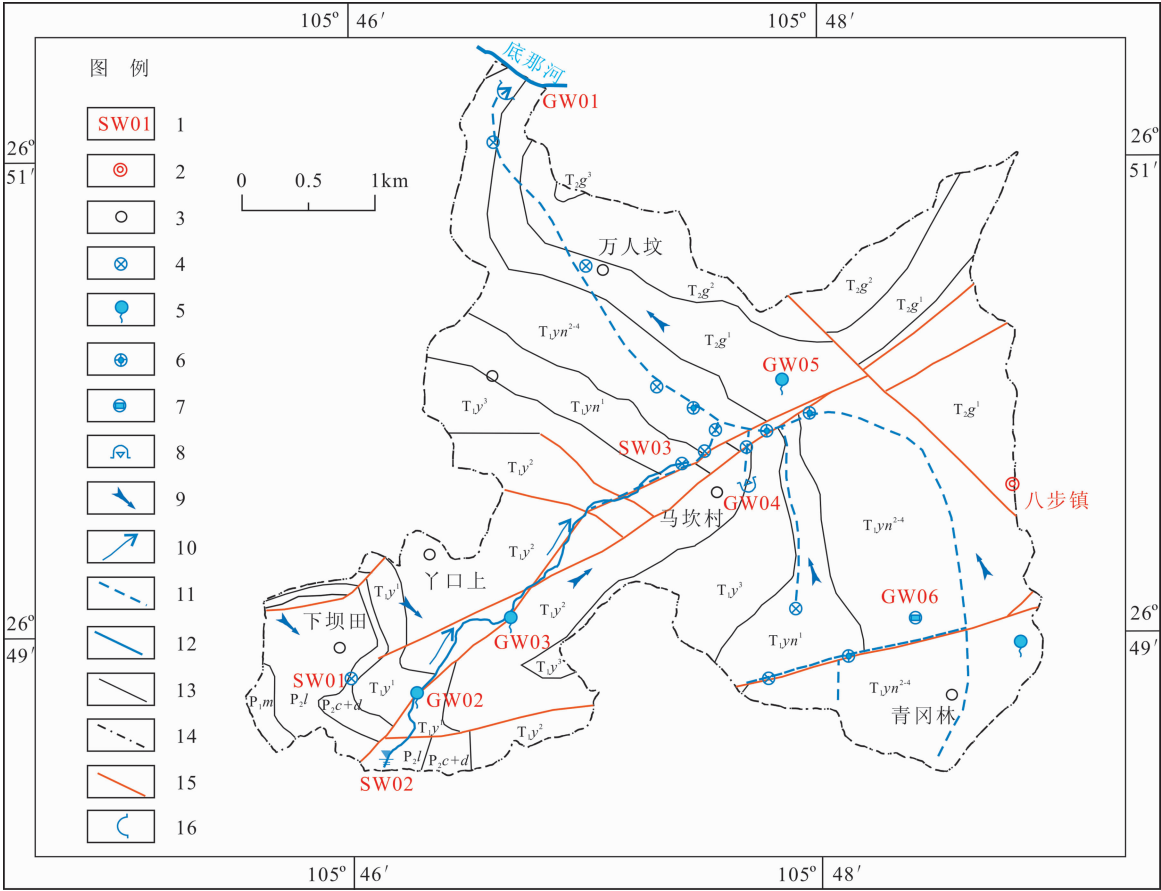


图 1 茶店桥地区水文地质图及采样点位置

Fig. 1 Hydrogeological map of Chadianqiao area and the location of sampling sites

1—采样点编号;2—镇;3—村庄;4—落水洞;5—下降泉;6—天窗;7—溶井;8—出水溶洞;9—地下水流向;10—地表水流向;11—地下河;12—地表河流;13—地层界线;14—研究区;15—断层;16—地下河出口
1—Sample point number; 2—town; 3—village; 4—sinkhole; 5—descending spring; 6—karst window; 7—karst well; 8—water cave; 9—direction of groundwater flow; 10—direction of surface water flow; 11—subterranean river; 12—surface river; 13—stratigraphic boundary; 14—study area; 15—fault; 16—subterranean river outlet

占总面积的 6.47%；三叠系出露面积 16.91 km²，占总面积的 93.5%；第四系以粘土、亚粘土、砾石的形式覆盖于基岩之上。区内地层岩性详见图 2[●]，碳酸盐岩含水岩组分布面积最广，共 14.96 km²，占全区面积的 82.7%；碎屑岩含水岩组面积共 3.12 km²，仅占全区总面积的 17.3%。碳酸盐岩为岩溶发育提供了必要的物质基础，流域属于裸露型岩溶，落水洞、天窗、溶洞发育。该地下河位于乌江上游，属长江水系，整体自东南向西北流，排入底那河。

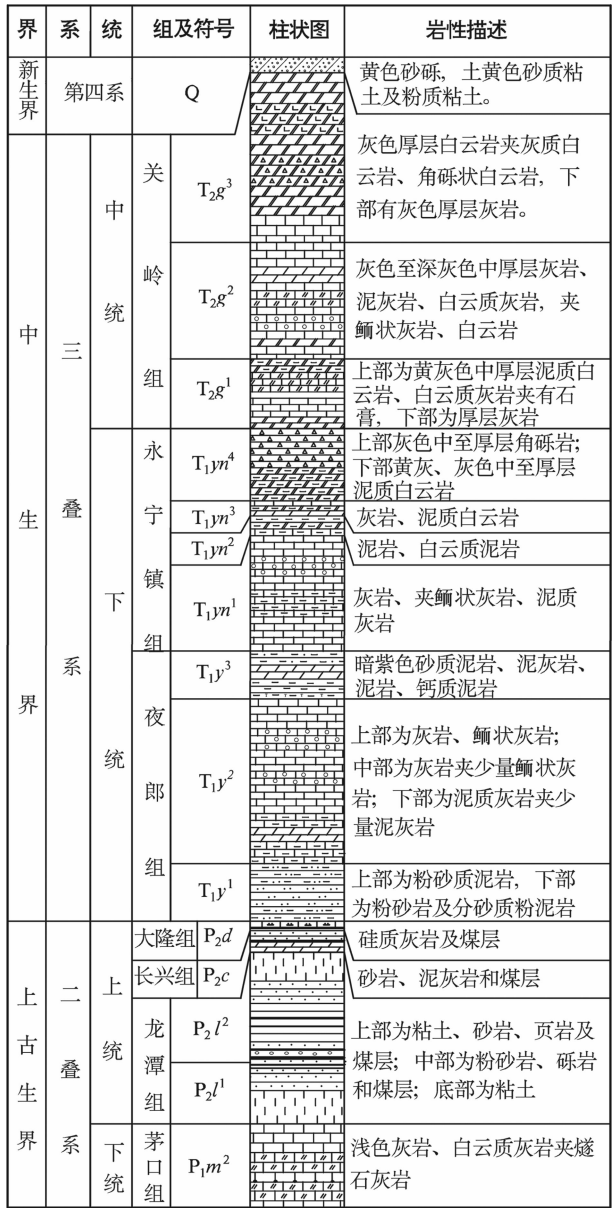


图 2 茶店桥地区地层柱状图

Fig. 2 Stratigraphic column of Chadianqiao area

2 样品采集与测试

2014 年 8 月对流域内雨水(rainwater,RW)、地

表水(surface water,SW)、地下水(groundwater,GW)进行了取样,共采集 10 个样品。其中,雨水样 1 个,地表水样 3 个,地下水样 6 个。

样品采集:水化学常规离子和 δD_{H₂O}、δ¹⁸O_{H₂O}样用 50 mL 聚乙烯塑料瓶采集,阳离子样品加 1:1 优级纯 HNO₃至 pH<2。硫酸盐中 δ³⁴S_{SO₄}、δ¹⁸O_{SO₄}样用 2 L 棕色塑料瓶采集,加优级纯 HCl 至 pH<2,用 BaCl₂沉淀法将 SO₄²⁻完全转化为 BaSO₄沉淀,并采用 DTPA 试剂再沉淀法进行纯化,制备纯净的 BaSO₄样品,冷冻至粉末状送至中国地质大学(武汉)测试。水样采集前用 0.45 μm 滤膜过滤,所有水样 4 ℃条件下冷藏待测。

样品测试:Ca²⁺、HCO₃⁻用硬度计和碱度计现场滴定,精度分别为 2 mg/L 和 0.1 mmol/L。用 WTW3430 现场测定水体 pH,检测精度 0.01。阳离子 Mg²⁺、Na⁺、K⁺用原子吸收光谱法(AAS)测试,阴离子 SO₄²⁻、Cl⁻用高效液相色谱(HPLC)测定。δD_{H₂O}和 δ¹⁸O_{H₂O}样用稳定同位素质谱仪(MAT253)测定,精度分别优于 0.1‰和 0.05‰。δ³⁴S_{SO₄}和 δ¹⁸O_{SO₄}样采用元素分析仪(Carlo Erba 1108)结合稳定同位素质谱仪(Delta V Advantage 和 MAT253)测定,精度分别优于 0.2‰和 0.5‰。阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻)、阳离子(Mg²⁺、Na⁺、K⁺)和 δD_{H₂O}、δ¹⁸O_{H₂O}样的测定工作在国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。

3 结果与分析

3.1 基本水化学特征

表 1 呈现了研究区雨水、地表水和地下水的基本化学组成。雨水的 pH 为 6.85,略偏酸性,水化学类型为 SO₄-HCO₃·Ca 型。在 3 个地表水中,SW01 的 pH 最低(2.7),SO₄²⁻浓度高达 705.79 mg/L,HCO₃⁻无法检出,水化学类型为 SO₄·Ca(Mg)型。SW02 和 SW03 的 pH 分别为 7.23 和 7.69,阳离子以 Ca²⁺占绝对优势,其毫克当量([Ca²⁺],meq/L)>75%;阴离子以[HCO₃⁻+SO₄²⁻]占绝对优势,但[SO₄²⁻]所占比例超过[HCO₃⁻],因此 SW02 与 SW03 的水化学类型为 SO₄-HCO₃·Ca 型。地下水的 pH 在 6.6~7.7 之间,平均值为 7.35,略偏碱性。阳离子以 Ca²⁺和 Mg²⁺占绝对优势,[Ca²⁺+Mg²⁺]占总阳离子毫克当量的 90%以上,[K⁺+Na⁺]不足 10%;阴离子以[HCO₃⁻+SO₄²⁻](>95%)占绝对优势。GW01、GW04 两个采样点处[HCO₃⁻]>[SO₄²⁻],水化学

类型为 $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 \cdot \text{Ca}$ 型;GW02、GW03 则为 $[\text{SO}_4^{2-}] > [\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Cl}^-]$ 不足 5%, 水化学类型为 $\text{SO}_4 - \text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}$ 型。GW05、GW06 两处 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 占总阴离子毫克当量不足 20%, 而 $[\text{Mg}^{2+}]$ 增至 20% 以上, 水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{Mg})$ 型。研究区雨水、地表水、地下水中 $\text{K}^+ + \text{Na}^+、\text{Cl}^-$ 含量

表 1 茶店桥地区雨水、地表水、地下水的基本化学组成

Table 1 The chemical composition of rainwater, surface water and groundwater from Chadianqiao area

	pH	K ⁺ + Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	水体性质	出露地层
		(mg/L)							
雨水 RW	6.85	0.47	6.98	0.24	12.36	9.31	1.38	雨水	
地表水 SW01	2.7	13.42	92.14	32.8	705.79	0	2.79	矿坑水	P ₂ l
SW02	7.23	12.42	112	17.65	256.15	124.04	5.08	地表河流	P ₂ l
SW03	7.69	7	90.76	12.53	150.1	144.71	2.76	地表河流	T ₁ yn ¹
地下水 GW01	7.54	5.71	84.8	10.12	94.53	181.28	4.42	地下河出口	T ₁ yn ²⁻⁴
GW02	6.6	5.82	69.87	9.75	152.78	79.51	1.46	下降泉	T ₁ y ¹
GW03	7.27	5.92	93.8	9.71	136.72	154.25	3.29	下降泉	T ₁ y ²
GW04	7.35	4	76.33	3.66	47.22	176.51	3.16	出水溶洞	T ₁ y ²⁻³
GW05	7.7	3.61	69.68	40.22	58.33	338.71	4.27	下降泉	T ₂ g ¹
GW06	7.61	5.66	94.75	23.57	54.06	301.34	7.64	溶井	T ₁ yn ²⁻⁴

都较少,在阴阴离子中不起主导作用。

3.2 同位素特征

地表水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化范围为 $-45.7\text{‰} \sim -32.1\text{‰}$, 平均值为 -40.47‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化范围为 $-7.19\text{‰} \sim -5.01\text{‰}$, 平均值为 -6.33‰ 。地下水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值介于 $-56.2\text{‰} \sim -46.4\text{‰}$ 之间, 平均值为 -52.62‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值介于 $-8.45\text{‰} \sim -7.34\text{‰}$ 之间, 平均值为 -8.11‰ 。

地表水的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化范围为 $-12.98\text{‰} \sim -7.58\text{‰}$, 平均值为 -10.49‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值变化范为 $-0.54\text{‰} \sim +9.13\text{‰}$, 平均值为 $+4.66\text{‰}$ 。地下水的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值介于 $-14.32\text{‰} \sim +16.58\text{‰}$ 之间, 平均值为 -2.87‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值介于 $+2.81\text{‰} \sim +14.35\text{‰}$ 之间, 平均值为 $+7.06\text{‰}$ 。

表 2 茶店桥地区地表水、地下水的同位素值

Table 2 Isotopes values of surface water and groundwater from Chadianqiao area

	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}(\text{‰})$
地表水				
SW01	-43.6	-6.79	-12.98	-0.54
SW02	-32.1	-5.01	-7.58	+9.13
SW03	-45.7	-7.19	-10.91	+5.4
地下水				
GW01	-52.5	-8.02	+3.03	+8.98
GW02	-51.6	-8.1	-14.32	+2.81
GW03	-46.4	-7.34	-10.49	+6.02
GW04	-54.7	-8.45	-6.8	+6.72
GW05	-56.2	-8.37	+16.58	+14.35
GW06	-54.3	-8.4	-5.19	+3.48

3.3 雨水、地表水、地下水 SO_4^{2-} 浓度特征

Li Xiaodong et al. (2010)测得邻近的水城盆地地表水 SO_4^{2-} 浓度在 $63.1 \sim 110 \text{ mg/L}$ 之间, 平均值为 84.24 mg/L ($n=5$); 地下水在 $30 \sim 61.1 \text{ mg/L}$ 之间, 平均值为 45.55 mg/L ($n=2$)。Jiang Yongjun(2012)测得邻近的云南省南洞地下河流域雨水中 SO_4^{2-} 浓度在 $4 \sim 5.2 \text{ mg/L}$ 之间, 平均值为 4.5 mg/L ($n=3$); 地表水在 $46.8 \sim 72.6 \text{ mg/L}$ 之间, 平均值为 57.66 mg/L ($n=7$); 地下水在 $1.3 \sim 91.4 \text{ mg/L}$ 之间, 平均值为 32.7 mg/L ($n=36$)。与邻近地区相比, 研究区雨水、地表水、地下水都呈现富集 SO_4^{2-} 的特点(表 1)。

图 3 是 SO_4^{2-} 在雨水、地表水、地下水中的分布情况。总体来看, 不同水体中 SO_4^{2-} 浓度大小顺序依次是地表水 > 地下水 > 雨水。研究区农户以煤为主要能源, 家庭用煤露天堆在房屋周围, 煤矿也将品位较低的煤块随意堆放, 流域雨水较多, 这些煤堆淋滤液及废弃煤矿的老窑水直接流入地表河流, 致使地表水 SO_4^{2-} 浓度较高。虽然岩溶含水层不利于 SO_4^{2-} 的降解(Bottrell et al., 2000), 但其对 SO_4^{2-} 仍有一定的自净能力(Guo Fang et al., 2014), 高浓度 SO_4^{2-} 的地表径流下渗或经过落水洞等途径进入岩溶含水层及在流动的过程中, 浓度会有所降低, 因此地下水中 SO_4^{2-} 浓度要小于地表水。雨水主要是蒸发的水汽形成, 溶解的大气 SO_2 和含硫气溶胶等杂质相对较少, 因此雨水中 SO_4^{2-} 浓度要小于地表

水和地下水。研究区水体中 $[SO_4^{2-}]/[HCO_3^-]$ 比值与贵阳市(Lang Yunchao et al., 2006)相似,说明研究区水体中 SO_4^{2-} 来源具有多元化特点。

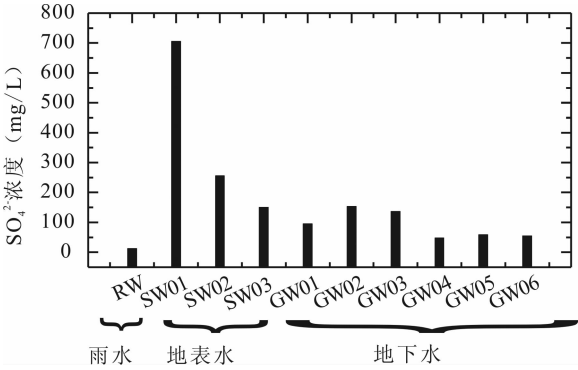


图 3 茶店桥地区雨水、地表水、地下水中 SO_4^{2-} 浓度
Fig. 3 Concentration of SO_4^{2-} of rainwater, surface water and groundwater from Chadianqiao area

3.4 地表水、地下水补给来源

岩溶地区地表水、地下水转换迅速,因此在讨论地表水、地下水物质来源,尤其是污染物质来源时,首先应当了解研究区地表水、地下水的补给来源。水体中的 δD_{H_2O} 、 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 被广泛运用于识别地下水或混合水体的补给来源(Long et al., 2008; Li Xiaoqian et al., 2014; Yang Pingheng et al., 2014)。Craig(1961)于 1961 年给出了全球大气降水线的 δD_{H_2O} 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 关系方程: $\delta D_{H_2O} = 8.0\delta^{18}O_{H_2O} + 10.0$; Zheng Shuhui et al. (1983) 给出了中国大气降水线的 δD_{H_2O} 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 关系方程: $\delta D_{H_2O} = 7.9\delta^{18}O_{H_2O} + 8.2$; 随后又有学者给出了西南地区大气降水线 δD_{H_2O} 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 关系方程: $\delta D_{H_2O} = 7.96\delta^{18}O_{H_2O} + 9.52$ (Zhao Jinfeng et al., 2004)。由图 4 可以看出,研究区地表水、地下水中 δD_{H_2O} 值、 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值主要集中在西南地区大气降水线附近,表明研究区地表水、地下水的补给来源主要为大气降水。降雨落在地表形成的地表径流在流动过程中会受到一定程度的蒸发影响,而雨水通过落水洞直接灌入或经土壤层快速下渗进入地下含水层,受蒸发作用影响较弱,因此地表水的 δD_{H_2O} 、 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 较地下水偏重(图 4),这与 Yang Pingheng et al. (2014) 的研究结果相一致。

4 讨论

4.1 硫酸对碳酸盐岩溶解的贡献

岩溶作用发生在固、液、气三相不平衡的开放系统中,是 CO_2 —水—钙三相动态平衡过程(Yuan

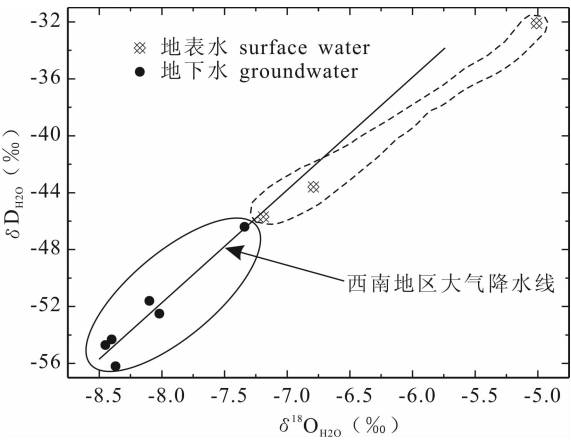
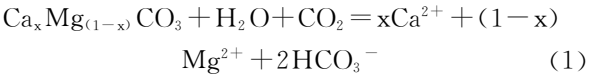


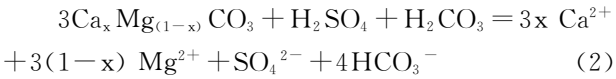
图 4 茶店桥地区地表水、地下水中 δD_{H_2O} 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值的关系

Fig. 4 δD_{H_2O} and $\delta^{18}O_{H_2O}$ of surface water vs. Groundwater from Chadianqiao area

Daoxian et al., 2008)。当只有 CO_2 参与溶解碳酸盐岩时,水体中 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^-] = 1 : 1$, 其反应式如下:



研究区地表水、地下水主要阳离子 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ 和主要阴离子 $[HCO_3^-]$ 的组成关系都偏离了 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^-] = 1 : 1$ 等当量线,位于等当量线的右侧(图 5a),说明地表水、地下水存在其他酸参与了碳酸盐岩的溶解。已有研究表明,自然和人为活动带来的硫酸也可以参与碳酸盐岩的溶解(Barnes et al., 2009; JiangYongjun, 2012),当有硫酸参与反应时,方程式如下:



由方程(2)可知,当硫酸和碳酸共同参与溶解碳酸盐岩时,水体中 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^- + SO_4^{2-}] = 1 : 1$ 。研究区地表水、地下水主要阳离子 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ 和主要阴离子 $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$ 的组成关系都位于 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^- + SO_4^{2-}] = 1 : 1$ 等当量线上及附近(图 5b),说明研究区硫酸和碳酸共同参与了碳酸盐岩的溶解,而碳酸盐岩的溶解则是地表水、地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源。

雨水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐岩风化及水泥等行业带来的含钙镁颗粒物(Han Guilin et al., 2006),雨水中 $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^-]$ 值也偏离了 1 : 1 等当量线,位于其右侧(图 5a);当加

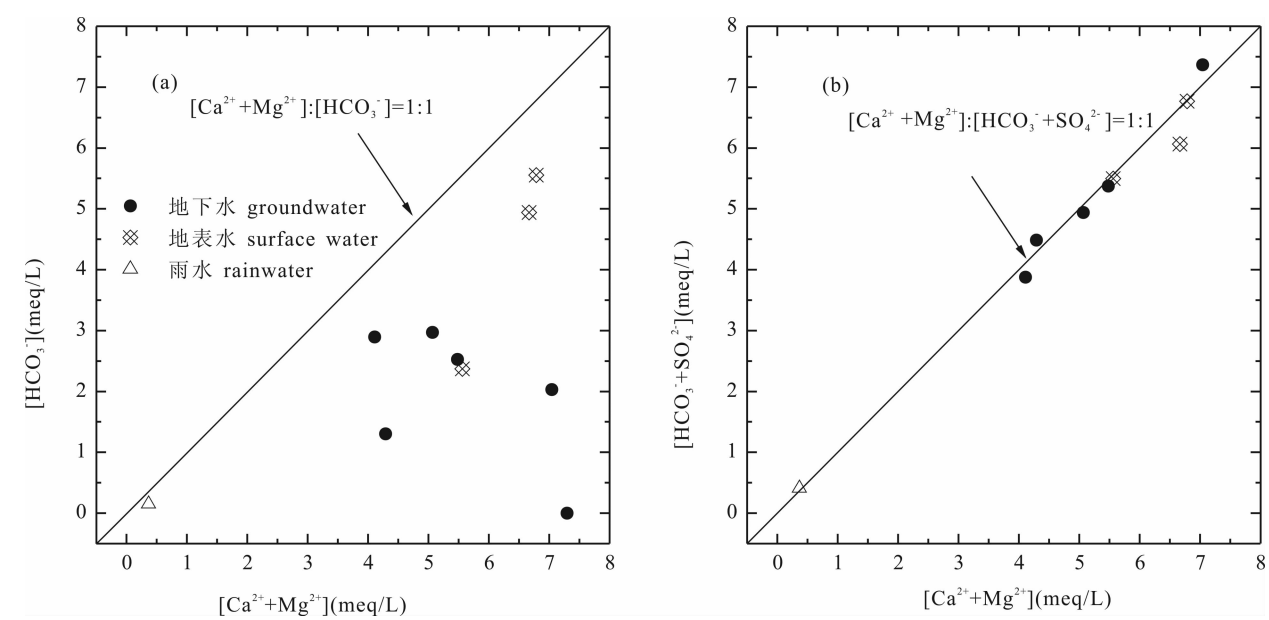


图 5 茶店桥地区雨水、地表水、地下水中 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ (a)和 $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ (b)关系图

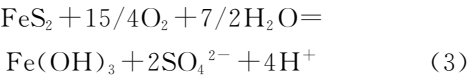
Fig. 5 $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ vs. $[\text{HCO}_3^-]$ (a) and vs. $[\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ (b) of rainwater, surface water and groundwater from Chadianqiao area

入 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 时, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] : [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 值恰好位于 1 : 1 等当量线上(图 5b),说明硫酸也参与了雨水中含钙镁颗粒物的溶解。

4.2 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 组成与 SO_4^{2-} 来源

4.2.1 地表水、地下水 SO_4^{2-} 潜在来源

研究区土壤薄而贫脊,生态环境脆弱,人类活动较少,仅有十几户人家;主要为种植业,因旱涝频繁,农户为降低成本,施肥量少,因此化肥、生活污水、工业废水等带来的硫酸可以忽略不计。作为地表水、地下水的主要补给来源,雨水中的 SO_4^{2-} 浓度高达 12.36 mg/L,因此降雨是研究区地表水、地下水中 SO_4^{2-} 的一个输入源。由图 2 看出,在研究区 P_2l 、 P_2c 、 P_2d 地层夹有丰富的煤层, T_2g^1 地层夹有石膏;煤层中硫化物的氧化和石膏的溶解都会增加地表水、地下水中 SO_4^{2-} 的含量,反应式如下:



Jiang Yingkui(2007)研究发现乌江流域黄壤和石灰土中硫酸盐含量非常低,由黄壤和石灰土输入到地表水、地下水的 SO_4^{2-} 很少。因此,研究区地表水、地下水中 SO_4^{2-} 的潜在来源主要为:大气降水、煤层硫化物的氧化和石膏的溶解。

4.2.2 地表水、地下水 SO_4^{2-} 来源识别

大气降水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值与 SO_4^{2-} 浓度及降水量没

有相关性, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值只与污染源有关(Wu Yao et al., 2013)。我国南北方降水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值差异明显,长江以南地区雨水富集偏轻硫同位素, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 多为负值;以北主要富集偏重硫同位素, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 多为正值(Hong Yetang et al., 1994)。夏季贵阳地区雨水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值主要在 $-8.1\text{‰} \sim -4.9\text{‰}$ 之间(Hong Yetang et al., 1994; Xiao Huayun et al., 2002),在长江流域降雨 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值的 $-12\text{‰} \sim +9.4\text{‰}$ 之间(Li Xiaoqian et al., 2014)。目前长江流域只报道了武汉市降雨的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值在 $+8\text{‰} \sim +15\text{‰}$ 之间(Li Xiaoqian et al., 2013),因此本研究以 $-8.1\text{‰} \sim -4.9\text{‰}$ 和 $+8\text{‰} \sim +15\text{‰}$ 作为识别水体中 SO_4^{2-} 大气降水来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 特征值。

贵州为一多时代成煤地区,以二叠系上统煤系含煤最多,因储量大、埋深浅、开发条件好,成为贵州主要煤能源开采层。贵州煤具有高硫含量和低 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值的特点,硫含量在 $3.12\text{‰} \sim 9.08\text{‰}$ 之间,平均值为 5.5‰ ,属于典型的高硫煤; $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值变化范围在 $-15\text{‰} \sim -2.51\text{‰}$ 之间,平均值为 -7.52‰ (Hong Yetang et al., 1992; Jiang Yingkui et al., 2007)。煤层中硫化物的氧化产生的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值取决于参与氧的来源, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 多在 $-5\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 之间(Krouse et al., 2000)。因此本研究以 $-15\text{‰} \sim -2.51\text{‰}$ 和 $-5\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 作为识别水体中 SO_4^{2-} 煤系地层中硫化物氧化来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 特征值。

寒武系膏岩层中石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值最高, 达 +32‰, 二叠系—三叠系膏岩层中石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值相对较小, 变化范围为 +10‰~+28‰ (Krouse et al., 1991), 但仍高于大气降水和煤层硫化物。石膏中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值较高, 多分布在 +14.5‰~+32.5‰ 之间 (Li Xiaodong et al., 2011)。研究区主要为三叠系和二叠系地层, 未见寒武系地层分布, 因此选取 +10‰~+28‰ 和 +14.5‰~+32.5‰ 作为识别水体中 SO_4^{2-} 石膏溶解来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 特征值。

从 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 与 $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的关系 (图 6) 可以清晰看出: ① GW05 采样点 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值位于石膏溶解来源的范围内; ② SW01、SW03、GW02、GW03 采样点 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值位于煤层硫化物氧化来源范围内; ③ SW02、GW04、GW06 采样点由于大气降水和煤层硫化物氧化来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值重叠, 无法准确区分其来源; ④ GW01 采样点独立于 3 个潜在硫来源的输入范围。GW05 为下降泉, 出露于 T_2g^1 地层 (图 1), 此地层含有石膏 (图 2), 石膏的溶解是 GW05 采样点 SO_4^{2-} 的主要来源。SW01 取自废弃煤矿流出的矿坑水, pH 低至 2.7, SO_4^{2-} 浓度高达 705.79 mg/L, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值为 -12.95‰, 与 Jiang Yingkui et al. (2007) 测得的贵州地区煤矿废水样品均值 -13‰ ($n=5$) 接近。SW03 取自居民点附近煤堆 (距离煤堆约 350 m) 浸水形成的地表溪流, 溪水在流动的过程中溶解了下伏的碳酸盐岩, pH 增至 7.69, 但其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值为 -10.91‰, 仍具有明显的煤层硫化物氧化来源的特性。GW02、GW03 是 2 个下降泉, 虽出露于三叠系碳酸盐岩地层, 但都位于导水断裂带上 (图 1), 来自富含煤层补给区的地下水被输送至 GW02、GW03 后出露地表, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 -14.32‰、-10.49‰, 也具有煤层硫化物氧化来源的特性。GW01 是茶店桥地下河出口, 地表水、地下水补给来源主要为大气降水, 雨水通过落水洞、岩溶天窗或经土层下渗进入地下河, 在下渗或流经的途中会经过含有煤系或石膏的地层, 因此地下河水 SO_4^{2-} 为混合源。通过 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值可以准确辨别出 GW05 采样点 SO_4^{2-} 主要来源于石膏, SW01、SW03、GW02、GW03 主要来源于煤层, GW01 为混合输入源。

由于 SW02、GW04、GW06 采样点大气降水和煤层硫化物来源 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值重叠, 无法准确区分其 SO_4^{2-} 来源, 因此需要借助 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (图 7)。SW02 是降雨形成的小型地表溪流, 取样点采集的水样未流经含煤系或石膏的地层 (图 1), 河水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值为 +9.13‰, 介于降雨的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 特征值 +8‰~+15‰

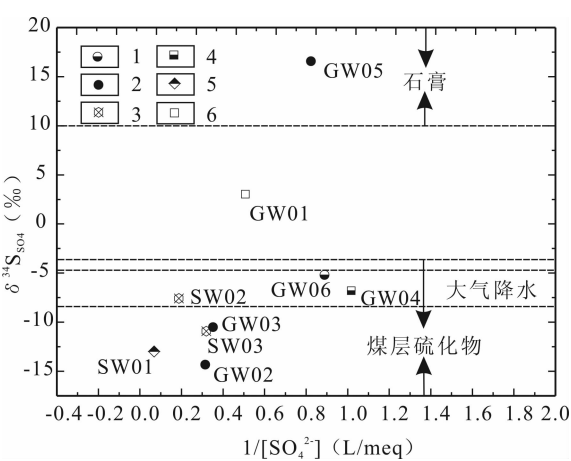


图 6 茶店桥地区不同类型水中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 与 $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ 关系图

Fig. 6 Relationship of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $1/[\text{SO}_4^{2-}]$

in different types water from Chadianqiao area

1—溶井; 2—下降泉; 3—地表水; 4—出水溶洞;
5—煤矿矿坑水; 6—地下河出口

1—Karst well; 2—descending spring; 3—surface water; 4—water cave; 5—coal mine water; 6—subterranean river outlet

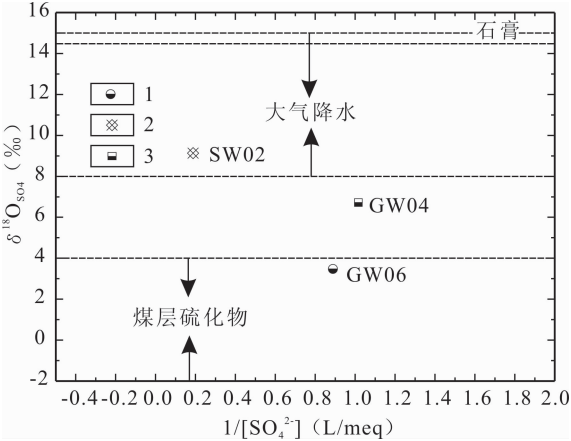


图 7 茶店桥地区不同类型水中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 与 $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ 关系图

Fig. 7 Relationship of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ and $1/[\text{SO}_4^{2-}]$

in different types water from Chadianqiao area

1—溶井; 2—地表水; 3—出水溶洞
1—Karst well; 2—surface water; 3—water cave

之间, 表明 SW02 采样点 SO_4^{2-} 主要输入源为大气降水。GW04 是出水溶洞, 流量达 7.5 L/s, 补给范围广, 混入煤系地层或夹有石膏地层的来水导致其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值具有多元输入特征。GW06 是溶井水, 代表了地下水位埋深, 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值落在煤层硫化物氧化来源范围内。

综上, 茶店桥地下河流域地表水 SW02 的 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水, 地表水 SW01、SW03

和地下水 GW02、GW03、GW06 主要来源于煤层,地下水 GW05 的 SO_4^{2-} 主要来源于石膏,地下水 GW01、GW04 为混合输入源。

4.3 地下河出口河水 SO_4^{2-} 来源混入比例

茶店桥地下河出口河水 SO_4^{2-} 来源于大气降水、煤层硫化物和石膏,因此选取汇水流域总排泄口 GW01 采样点的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值计算 3 种输入源的贡献比例,公式如下:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{GW01}} = x\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{rain}} + y\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{coal}} + (1-x-y)\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{gyp}} \quad (5)$$

式中, x 为雨水混入比例, $\%$; y 为煤层硫化物氧化混入比例, $\%$; $(1-x-y)$ 为石膏溶解混入比例, $\%$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{GW01}}$ 为地下河出口水样 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, $\%$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{rain}}$ 为流域内大气降水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, $\%$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{coal}}$ 为流域内煤层硫化物氧化水样 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, $\%$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4-\text{gyp}}$ 为流域内石膏溶解水样 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, $\%$ 。根据质量守恒定律,计算得到大气降水输入的贡献比例为 13%,雨水中的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值采用贵阳市夏季大气降水平均值 -7% (Hong Yetang et al., 1994),煤层硫化物来源取 SW01、SW03、GW02、GW03、GW06 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 均值;石膏溶解来源取 GW05 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值。计算得到煤层硫化物氧化输入的贡献比例为 40%,石膏溶解为 47%,这与研究区夹石膏地层面积(约占总面积 17%)大于煤系地层面积(约占总面积 6%)的实际情况相一致。

本文所得大气降水对地下河水中 SO_4^{2-} 的贡献比例略低于 Li Xiaodong et al. (2011) 和 Zhang Dong et al. (2013) 分别在嘉陵江、黄河的研究结果,这可能是雨水在下渗进入地下河的途中被“缓冲”或流经煤层、石膏而被赋予新的“特征”造成的,但其贡献比例仍达到 13%,说明由人类消耗煤能源造成的酸雨对地下水的影响不容忽视。煤的露天堆放,对煤层 40% 的高贡献比例也有“促进”作用,因此当地居民、煤矿应当合理利用、堆放煤能源。

5 结论

(1) 雨水中 SO_4^{2-} 浓度为 12.36 mg/L,地表水、地下水中 SO_4^{2-} 浓度分别为 150.1~705.79 mg/L (平均值为 370.68 mg/L) 和 47.22~152.78 mg/L (平均值为 90.61 mg/L), SO_4^{2-} 浓度大小顺序为地表水>地下水>雨水;与邻近区域相比,茶店桥地下河流域雨水、地表水、地下水呈现富集 SO_4^{2-} 的特征。

(2) 地表水、地下水主要补给来源为大气降水,

碳酸盐岩的溶解是地表水、地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 主要来源,硫酸不仅和 HCO_3^- 共同参与了碳酸盐岩的溶解,也参与了雨水中含钙镁颗粒物的溶解。

(3) 地表水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别介于 -12.98% ~ -10.19% 和 -0.54% ~ $+9.13\%$ 之间,SW02 的 SO_4^{2-} 主要来源于大气降水,SW01、SW03 主要来源于煤层;地下水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别介于 -14.32% ~ $+16.58\%$ 和 $+2.81\%$ ~ $+14.35\%$ 之间,GW02、GW03、GW06 的 SO_4^{2-} 主要来源于煤层,GW05 主要来源于石膏,GW01、GW04 为混合输入源。

(4) 地下河出口河水 GW01 中大气降水带来的 SO_4^{2-} 贡献比例为 13%,煤层硫化物氧化的贡献比例为 40%,石膏溶解的贡献比例为 47%。

致谢:感谢北京师范大学翟远征教授在论文写作中给予的指导,感谢匿名审稿专家和编委会提出的宝贵意见。

注 释

① 中国地质调查局岩溶地质研究所. 2012. 织金电厂环境水文地质勘查与地下水环境现状调查报告.

References

Al-Charideh A. 2015. Isotopic evidence to characterize the sources of sulfate ions in the carbonate aquifer system in Aleppo basin (North Syria). *Environmental Earth Sciences*, 73 (1): 127~137.

Al-Charideh A, Kattaa B. 2016. Isotope hydrology of deep groundwater in Syria: Renewable and non-renewable groundwater and paleoclimate impact. *Hydrogeology Journal*, 24(1):79~98.

Barnes R T, Raymond P A. 2009. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chemical Geology*, 266(3~4):318~327.

Bottrell S H, Moncaster S J, Tellam J H, Lloyd J W, Fishera Q J, Newtona R J. 2000. Controls on bacterial sulphate reduction in a dual porosity aquifer system: the Lincolnshire Limestone aquifer, England. *Chemical Geology*, 169(s3~4):461~470.

Craig H. 1961. Isotopic variations in Meteoric waters. *Science*, 133 (3465):1702~1703.

Crowley S F, McCarthy M D B, Bottrell S H, Ward J, Young B. 1997. $\delta^{34}\text{S}$ of Lower Carboniferous Anhydrite, Cumbria and Its Implications for Barite Mineralization in the Northern Pennines. *Journal of the Geological Society*, 154(4):597~600.

Ford D, Williams P. 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. New York: John Wiley & Sons, 1~45.

Guo Fang, Wang Wenke, Jiang Guanghui, Ma Zhenjie. 2014.

- Contaminant transport behavior in a karst subterranean river and its capacity of self-purification: A case study of Lihu, Guangxi. *Advances in Water Science*, 25 (3): 414 ~ 419 (in Chinses with English abstract).
- Han Guilin, Liu Congqiang. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, 364 (s1 ~ 3): 165 ~ 174.
- Hosono T, Nakano T, Igeta A, Tayasu I, Tanaka T, Yachi S. 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.
- Hosono T, Siringan F, Yamanaka T, Umezawa Y, Onodera S, Nakano T, Taniguchi M. 2010. Application of multi-isotope ratios to study the source and quality of urban groundwater in Metro Manila, Philippines. *Applied Geochemistry*, 25(6): 900 ~ 909.
- Jiang Yongjun. 2012. Sources of sulfur in the Nandong underground river system, southwest China: A chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry*, 27(27): 1463 ~ 1470.
- Jiang Yingkui, Liu Congqiang, Tao Faxiang. 2007. Sulfur isotope composition characters of Wujiang river water in Guizhou province. *Advances in Water Science*, 18 (4): 558 ~ 565 (in Chinses with English abstract).
- Krouse H R, Crinenko V A. 1991. *Stable Isotopic: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. Chichester: John Wiley, 1~440.
- Krouse H R, Mayer B. 2000. Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. In: Cook P G, Herczeg A L. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston: Kluwer Academic Press, 195 ~ 231.
- Lang Yunchao, Liu Congqiang, Zhao Zhiqi, Li siliang, Han Guilin. 2006. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. *Applied Geochemistry*, 21(6): 887 ~ 903.
- Li Xiaodong, Liu Congqiang, Harue M, Li Siliang, Liu Xiaolong. 2010. The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: A case study of the Shuicheng Basin, SW China. *Applied Geochemistry*, 25(12): 1924 ~ 1936.
- Li Xiaodong, Liu Congqiang, Liu Xiaolong, Bao Liran. 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 Xiaoqian, Bao Huiming, Gan Yiqun, Zhou Aiguo, Liu Yunde. 2013. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. *Atmospheric Environment*, 81(4): 591 ~ 599.
- Li Xiaoqian, Liu Yunde, Zhou Aiguo, Zhang Bin. 2014. Sulfur and oxygen isotope compositions of dissolved sulfate in the Yangtze river during high water period and its sulfate source tracing. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 39 (11): 1547 ~ 1554 (in Chinses with English abstract).
- Liu Congqiang, Lang Yunchao, Satake H, Wu Jiahong, Li Siliang. 2008. Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground eater of Guiyang, SW China: Combined $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ approach. *Environmental Science & Technology*, 42(15): 5421 ~ 5427.
- Long A J, Sawyer J F, Putnam L D. 2008. Environmental tracers as indicators of karst conduits in groundwater in South Dakota, USA. *Hydrogeology Journal*, 16(2): 263 ~ 280.
- Marques J M, Graça H, Eggenkamp H G M, Neves O, Carreira P M, Matias M J, Mayer B, Nunes D, Trancoso V N. 2013. Isotopic and hydrochemical data as indicators of recharge areas, flow paths and water-rock interaction in the Caldas da Rainha-Quinta das Janelas thermomineral carbonate rock aquifer (Central Portugal). *Journal of Hydrology*, 476 (2013): 302 ~ 313.
- Mayer B, Shanley J B, Bailey S W, Mitchell M J. 2010. Identifying sources of stream water sulfate after a summer drought in the Sleepers River watershed (Vermont, USA) using hydrological, chemical, and isotopic techniques. *Applied Geochemistry*, 25 (5): 747 ~ 754.
- Niu Xincheng, Liu Xifang, Chen Xiwen. 2014. Hydrochemical characteristics and origin for salt springs water in Dogai Coring area of north Qiangtang basin, Tibet. *Acta Geological Sinica*, 88(6): 1003 ~ 1010 (in Chinses with English abstract).
- Ravbar N, Goldscheider N. 2009. Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Slovene karst catchment. *Hydrogeology Journal*, 17(3): 725 ~ 733.
- Tostevin R, Turchyn A V. 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth & Planetary Science Letters*, 396(396): 14 ~ 21.
- Vesper D J, White W B. 2004. Spring and conduit sediments as storage reservoirs for heavy metals in karst aquifers. *Environmental Geology*, 45(4): 481 ~ 493.
- Wu Yao, Xu Zhifang. 2013. Progress in research on stable isotopes in precipitation in China: A review. *Earth and Environment*, 41 (6): 688 ~ 695 (in Chinses with English abstract).
- Xiao Huayun, Liu Congqiang. 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. *Atmospheric Environment*, 36(33): 5121 ~ 5130.
- Yang Pingheng, Lu Bingqing, He Qiufang, Chen Xuebin. 2014. Hydrogeochemical characteristics of typical karst groundwater system in Chongqing. *Environmental Science*, 35 (4): 1290 ~ 1296 (in Chinses with English abstract).
- Yang Xiuqing, Liu Houmin, Li Lixing, Ma Yubo, Chen Jing, Liu Mingjun, Yao Tong, Chen Weishi, Yao Liangde. 2014. Characteristics of fluid inclusion, S, H and O isotope of iron deposit in Anshan-Benxi area, Liaoning province. *Acta Geological Sinica*, 88(10): 1917 ~ 1931 (in Chinses with English abstract).

Yuan Daoxian, Zhang Cheng. 2008. Karst dynamics theory in China and its practice. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(3):355~365(in Chinses with English abstract).

Zhang Dong, Huang Xinyu, Li Chengjie. 2013. Sources of riverine in Yellow river and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes. *Advances in Water*, 24(3):418~426 (in Chinses with English abstract).

Zhao Jinfeng, Xia Keqin, Shi Yuchuan, Sun Jinyu. 2004. Isotope component characteristics of groundwater of Geleshan Tunnal' Chongqin. *The Chinese Journal of Geological Hazard and Control*, 15(2):94~97(in Chinses with English abstract).

Zhu Qiaoqiao, Hou Fagao, Zhang Zhiyuan, Han Yingxiao, Wang Jian. 2016. Tracing incursion of the evaporites into Jinshandian Skarn Fe deposit, Huibei province, by combination of multiple stable isotopes. *Acta Geological Sinica*, 90(2):361~375 (in Chinses with English abstract).

参 考 文 献

郭芳,王文科,姜光辉,马振杰. 2014. 岩溶地下河污染物运移特征及自净能力. *水科学进展*, 25(3):414~419.

洪业汤,张鸿斌,朱詠煊,朴河春,姜洪波,刘德平. 1994. 中国大气降水的硫同位素组成特征. *自然科学进展:国家重点实验室通讯*, 4(6):741~745.

洪业汤,张鸿斌,朱詠煊,朴河春,姜洪波,曾毅强,刘广深. 1992. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏. *中国科学: B辑*, (8):868~873.

蒋颖魁. 2007. 喀斯特流域硫同位素地球化学与碳酸盐岩侵蚀. 贵

阳:中国科学院地球化学研究所.

蒋颖魁,刘丛强,陶发祥. 2007. 贵州乌江水系河水硫同位素组成研究. *水科学进展*, 18(4):558~565.

李小倩,刘运德,周爱国,张彬. 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.

牛新生,刘喜方,陈文西. 2014. 西藏北羌塘盆地多格错仁地区盐泉水化学特征及其物质来源. *地质学报*, 88(6):1003~1010.

武瑶,徐志方. 2013. 大气降水中稳定同位素研究进展. *地球与环境*, 41(6):688~695.

杨平恒,卢丙清,贺秋芳,陈雪彬. 2014. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究. *环境科学*, 35(4):1290~1296.

杨秀清,李厚民,李立兴,马玉波,陈靖,刘明军,姚通,陈伟十,姚良德. 2014. 辽宁鞍山一本溪地区铁矿床流体包裹体和硫、氢、氧同位素特征研究. *地质学报*, 88(10):1917~1931.

袁道先,章程. 2008. 岩溶动力学的理论探索与实践. *地球学报*, 29(3):355~365.

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.

赵金凤,夏克勤,石豫川,孙晋玉. 2004. 重庆歌乐山隧址区地下水同位素组成特征及意义. *中国地质灾害与防治学报*, 15(2):94~97.

郑淑蕙,侯发高,倪葆龄. 1988. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究. *科学通报*, (13):801~806.

朱乔乔,李伟,张志远,韩颖霄,王建. 2016. 多元稳定同位素组合示踪含膏盐地层参与湖北金山店矽卡岩型铁矿成矿作用. *地质学报*, 90(2):361~375.

Sulfate Concentrations and Source Identification in Different Water Bodies
of the Chadianqiao Underground River Basin in Central Guizhou

REN Kun^{1,2)}, PAN Xiaodong^{1,2)}, LAN Ganjiang³⁾, JIAO Youjun^{1,2)}, ZENG Jie^{1,2)},
MENG Xiaojun^{1,2)}, PANG Yuan⁴⁾

1) *Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Karst Dynamics Laboratory,
Ministry of Land and Resources & Guangxi, Guilin, Guangxi, 541004;*

2) *International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi, 541004;*

3) *College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004;*

4) *Guangzhou Water Research Institute, Guangzhou, Guangdong, 510220*

Abstract

The Chadianqiao underground river is located in karst areas in southwestern China, where the movement of the water, including rainwater, surface water, and ground water is extremely rapid. The groundwater in the area is an important source of local drinking water. This study measured the sulfate (SO_4^{2-}) concentration of rainwater, surface water, and groundwater in the drainage basin. Deuterium ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) isotopes were used to track the source of the surface water and groundwater. Sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) isotopes in the SO_4^{2-} were employed to identify the source of SO_4^{2-} in the surface water and groundwater, additionally, to quantify the proportion contributed by the different SO_4^{2-} sources at the underground river outlet. The results demonstrated that 1) the SO_4^{2-} concentrations in the different water bodies were (in descending order) surface water > groundwater > rainwater. The SO_4^{2-} was more enriched in the Chadianqiao underground river basin than in the adjacent river basins. 2) The major recharge source of surface water and groundwater was precipitation. The SO_4^{2-} was active in the dissolution of carbonate rocks in the river basin together with HCO_3^- , as well as in the dissolution of the calcium/magnesium particles in the rainwater. 3) The $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values of the surface water ranged between -12.98‰ and -10.19‰ , and -0.54‰ and $+9.13\text{‰}$, respectively. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values of the groundwater ranged between -14.32‰ and $+16.58\text{‰}$, and $+2.81\text{‰}$ and $+14.35\text{‰}$, respectively. The SO_4^{2-} in SW02 mainly derived from precipitation, whereas that in SW01, SW03, GW02, GW03, and GW06 mainly derived from coal. The SO_4^{2-} in GW05 derived from gypsum, whereas that in GW01 and GW04 derived from mixed sources. 4) At the underground river outlet, 13% of the SO_4^{2-} derived from precipitation, 40% from sulphide oxidation in coal seams, and 47% from the dissolution of gypsum.

Key words: sulfate; sulfur and oxygen isotopes; different water bodies; source identification; Chadianqiao underground river