

荔波板寨小流域水体硫同位素特征 及其对流域风化的指示意义

唐 杨¹, 韩贵琳^{2,*}

(1. 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 550081; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 在生态脆弱的喀斯特地区, 硫酸的参与加快了碳酸盐岩的风化速率, 改变了区域碳循环过程。选择位于西南喀斯特森林地区的板寨小流域为研究区域, 结合地表、地下水化学及其 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素特征, 分析了水体主要溶解物的来源, 验证硫酸参与区域碳酸盐的风化过程。研究结果显示: 所有水样均表现出明显的岩溶水化学特征, 其主要阴离子为 HCO_3^- , 占总阴离子的 57.4%~93.8%; 流域内小学附近采样点的泉水中含有较多的 SO_4^{2-} ; 流域水体主要阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 二者分别占总阳离子当量的 61.4%~90.8% 和 7.64%~37.6%, 其中板寨河水含有较多的 Mg^{2+} , 平均可占总阳离子当量的 33.0, 表明板寨河水可能受石灰岩和白云岩风化的共同作用。小学样点的 SO_4^{2-} 含量远高于其余各个样点。而 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素结果显示小学和黎明关两个样点地下水 SO_4^{2-} 的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值分别为 -11.1‰ 和 -9.12‰, 接近贵州煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素统计值, 表明其可能受到地下煤层中硫化物氧化的影响。瑶寨地下水和板寨河水的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素与西南喀斯特地区大气降水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值相近, 可能主要来源于大气降水。

关键词: 小流域; 硫同位素; 风化; 喀斯特

中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)01-0091-05 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.01.012

流域水体是表生地球化学过程研究的重要对象, 水体溶解组分与流域岩性、地貌、气候、水文、土壤、植被类型和人类活动等密切相关, 水化学特征和地球化学特征反映了地表风化、剥蚀作用的强弱, 陆地风化作用的产物亦是河流的主要物质来源, 所以风化作用对河流水文地球化学特征的影响在研究地表风化作用中日益受到重视^[1-3]。在化学风化十分强烈的西南喀斯特碳酸盐岩区域, 碳酸 (H_2CO_3) 是最主要的风化介质, 而许多研究也揭示除碳酸盐外, 硫酸 (H_2SO_4) 也广泛参与了矿物岩石的化学风化^[4-6]。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, 硫酸参与溶蚀并不消耗大气或土壤中的 CO_2 , 但会增加碳酸盐岩的溶蚀量并增加水体中的 HCO_3^- 含量^[3]。除了矿物岩石内部含硫化合物的自身释放以外, 大气降水是地表水体的最主要的 SO_4^{2-} 来源。

大气降水中硫酸盐的主要来源因地域不同也会出现差异, 在沿海地区以海源硫酸盐为主, 重工业地区雨水的硫酸盐则主要来自工业排放的 SO_2 ^[7], 而煤和石油等化石燃料的含硫量存在地域性差异, 导致大气酸沉降也呈现出区域性特征, 燃烧过程中显著的硫同位素分馏效应为示踪硫源提供了依据, 其燃烧产物 SO_2 和固体颗粒物成为酸雨最主要的硫源^[8-9]。

贵州省位于西南喀斯特中心, 境内碳酸盐岩面积占全省面积的 70% 以上^[10], 由于本区地处我国西南酸雨区, 大量人为排放的硫酸物质通过大气沉降进入地表, 参与到碳酸盐岩的风化过程中, 改变了了区域碳循环的途径。对北盘江流域和普定后寨河小流域的 $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$ 及其水化学的研究结果表明, 不仅仅是 CO_2 驱动了碳酸盐岩的风化, 硫酸和硝酸都是重要的影响因素, 并且二者在不同的流域中有相异的权重^[11]。水体中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 以及 NO_3^- 的

收稿日期: 2016-10-08; 改回日期: 2016-11-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325010, 41403109); 国家重大科学研究计划项目(2013CB956703)。

第一作者简介: 唐杨(1983-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事电镜分析及环境地球化学研究。E-mail: tangyang@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 韩贵琳(1971-), 女, 博士, 教授, 从事环境地球化学及同位素地球化学研究。E-mail: hanguilin@cugb.edu.cn.

$\delta^{15}\text{N}$ 在示踪外源酸参与碳酸盐岩风化过程,以及估算其对水体 DIC 的贡献率方面具有重要的意义,目前相关的研究较为分散。本研究选择了珠江上游荔波自然保护区内的板寨小流域为研究区域,结合河流水化学特征及 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素数据,探讨喀斯特小流域岩石化学风化过程及影响因素,分析碳酸盐岩地区地表和地下水中 SO_4^{2-} 来源及其硫酸参与流域化学侵蚀的过程,为正确估算喀斯特地区碳酸盐岩风化碳汇通量提供依据。

1 研究区概况

板寨河小流域位于黔南州荔波县洞塘乡,地处茂兰喀斯特原始森林自然保护区腹地,属溶岩地貌,其地理坐标为东经 $107^{\circ}55' \sim 108^{\circ}05'$,北纬 $25^{\circ}12' \sim 25^{\circ}15'$ 。该小流域属珠江流域的柳江水系,整个地上、地下河流域面积约 19.03 km^2 。流域属于中亚热带季风湿润气候区,海拔在 $530 \sim 810 \text{ m}$ 之间,气候垂直变化和地形小气候明显,年平均气温在 $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。多年平均降水量约为 1700 mm ,降水量年内分配不均,主要集中在 $6 \sim 8$ 月,夏季降水量占全年总降水量的 50% 左右。流域地层岩性多为中石炭统石灰岩与白云岩,仅在地下河系统的排泄区附近分布有少量下石炭统大塘阶上段泥灰岩、页岩、硅质岩层。

2 样品与分析

2.1 采样和测试

本次研究在板寨河小流域内设置了 6 个采样点,河水采集主要在该小流域的前端流经瑶寨、板王、五玳三个村民组的地上河部分,设置了上、中、下游 3 个采样点,地下水分别在小流域内的黎明关(黎明关附近一处井水)、瑶寨(瑶寨旧址半坡一处井水)、小学(希望小学后面一处地下泉水)三处采集(图 1)。采样时间为 2014 年 4 月(春)、7 月(夏)、10 月(秋)、2015 年 1 月(冬)四季采样,共取得水样 24 个。

对样品的处理采用现场测试和实验室测试相结合的方式,采集到的水样先用便携式水质分析仪测试其 pH 值、电导率(EC)、总溶解固体(TDS)等常规参数,并现场用酸碱中和滴定法测定其 HCO_3^- 的含量。然后将水样经过 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后,分装密封并在低温暗室内保存,带回实验室作后测试。水样的测试在中国科学院地球化学研究

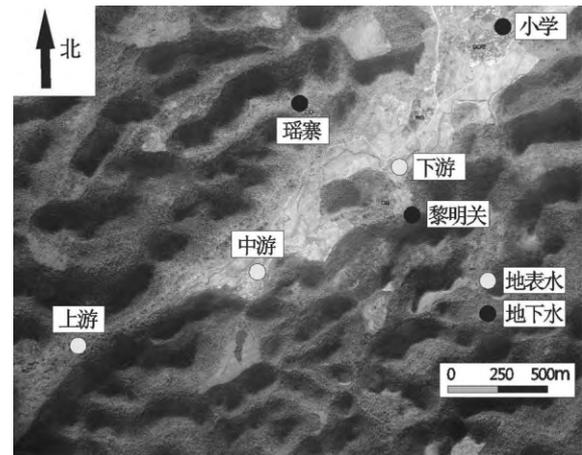


图 1 研究区和采样点

Fig.1 Study area and sample sites

所进行,其中阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)采用 ICS-90 型离子色谱仪测试,阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})采用 ICP-OES 测试,采用 BaSO_4 共沉淀法分离出水样中的 SO_4^{2-} 离子后^[12],在 IsoPrime 型连续流同位素质谱仪上测定其 $\delta^{34}\text{S}$ 的同位素比值。

2.2 研究方法

采用阴阳离子三角图,可以通过不同端元的化学组分来反映出不同类型的岩石风化对水体离子组分的影响。如果是 H_2CO_3 参与风化碳酸盐岩(包括石灰岩和白云岩),则其阴离子产物主要是 HCO_3^- ,则其水样应在阴离子三角图上靠近 HCO_3^- 一侧;如果完全是 H_2SO_4 风化碳酸盐岩,则其阴离子产物以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,并且 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的当量浓度比值为 1,此时水样应该位于阴离子三角图上 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 当量线正中。在阳离子三角图上,受石灰岩风化影响的水体中阳离子以 Ca^{2+} 为主,在图上应靠近 Ca^{2+} 一端,白云岩风化以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 当量比值为 1),在图上应落在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 当量线中间。如果 H_2CO_3 参与风化硅酸盐岩,阴离子应落在 HCO_3^- 、 SiO_2 当量线的二分之一至四分之一处,靠近 SiO_2 一端;如果 H_2SO_4 风化硅酸盐岩,则其阴离子应落在 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 、 SiO_2 当量线的二分之一至四分之一处,靠近 SiO_2 端元一端。蒸发盐或盐岩溶解,阴离子应落在 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 一端;蒸发盐溶解阳离子应落在 Ca^{2+} 一端,而岩盐溶解则应落在 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一端^[4,6,13]。

3 结果与讨论

3.1 水体地球化学特征

板寨小流域各个季节水样的地球化学参数统

表 1 板寨小流域水体离子含量及 SO₄²⁻ 的 δ³⁴S 同位素值

Table 1 Contents of ions and δ³⁴S isotope in water of Banzhai watershed, southern Guizhou Province

	pH	EC /(μS/cm)	HCO ₃ ⁻ /(mEq/L)	Cl ⁻ /(mEq/L)	NO ₃ ⁻ /(mEq/L)	SO ₄ ²⁻ /(mEq/L)	Na ⁺ /(mEq/L)	k ⁺ /(mEq/L)	Mg ²⁺ /(mEq/L)	Ca ²⁺ /(mEq/L)	δ ³⁴ S _{CDT} /‰	
小学	范围	7.12~7.47	565~703	3.44~4.58	0.13~0.40	0.13~0.33	1.52~2.04	0.16~0.56	0.10~0.24	0.45~0.69	4.00~5.36	-15.2~-6.22
	平均	7.25	642	3.88	0.29	0.20	1.68	0.41	0.18	0.60	4.92	-11.1
黎明关	范围	7.52~8.23	392~460	3.53~4.10	0.02~0.04	0.03~0.08	0.28~0.46	0.03~0.10	0.01~0.02	0.36~0.48	3.40~4.06	-11.6~-6.97
	平均	7.78	436	3.76	0.03	0.05	0.39	0.06	0.02	0.42	3.74	-9.37
瑶寨	范围	7.47~8.25	352~684	3.24~4.37	0.03~0.05	0.03~0.12	0.23~0.37	0.02~0.04	0~0.01	0.51~0.68	2.97~4.03	-3.88~1.70
	平均	7.73	492	3.83	0.04	0.08	0.29	0.03	0.00	0.61	3.60	-1.54
板寨河水*	范围	7.60~8.35	385~457	3.43~4.04	0.02~0.06	0.02~0.10	0.17~0.36	0.02~0.05	0.01~0.02	1.10~1.55	2.43~2.94	-3.63~1.20
	平均	7.90	425	3.75	0.04	0.07	0.23	0.03	0.02	1.36	2.71	-1.45

注: * 表示该样点上、中、下游的样品归为一组进行统计。

计见表 1。流域内河水和地下水的平均 pH 值分别为 7.90 和 7.58,除小学样点外,其余各个采样点 pH 值表现出一致季节性变化,枯水季(春季)水体 pH 值明显高于其它季节。小学样点水体 pH 值整体较其它样点偏低,在四个采样季内,该采样点水体明显比其余样点的水样浑浊,这可能与该样点水体化学组成受外源干扰有关。水样 EC 值在 352~703 μS/cm 之间,地下水平均 EC 值 523 μS/cm,高于河流水平均值 425 μS/cm,板寨小流域水体的 EC 值略高于珠江上游南、北盘江水体 EC 值^[13]。所有水样均表现出明显的碳酸盐岩溶水化学特征,其主要阴离子为 HCO₃⁻,含量为 3.24 mEq/L 和 4.58 mEq/L 之间,占总阴离子的 57.4%~93.8%,值得注意的是,小学样点水体中含有较多的 SO₄²⁻,

平均可占总阴离子的 27.9%,而河流水的 SO₄²⁻ 含量相对较少,平均含量仅为总阴离子的 5.73%。水体主要阳离子为 Ca²⁺、Mg²⁺,二者分别占总阳离子当量的 61.4%~90.8%和 7.64%~37.6%,其中板寨河水含有较多的 Mg²⁺,平均可占总阳离子当量的 33.0%,表明板寨河水可能受石灰岩和白云岩风化的共同影响。

3.2 水体离子来源分析

板寨小流域水体化学特征显示(图 2),所有采样点水体均位于阳离子三角图中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 端,反映了该流域水体主要受碳酸盐岩风化的控制。小学样点水体稍微偏向 Na₊+K⁺ 一端,显示出部分岩盐溶解的特征,该样点周边临近村落及小学,可能受到附近人为活动输入的影响。其余样点的水体落

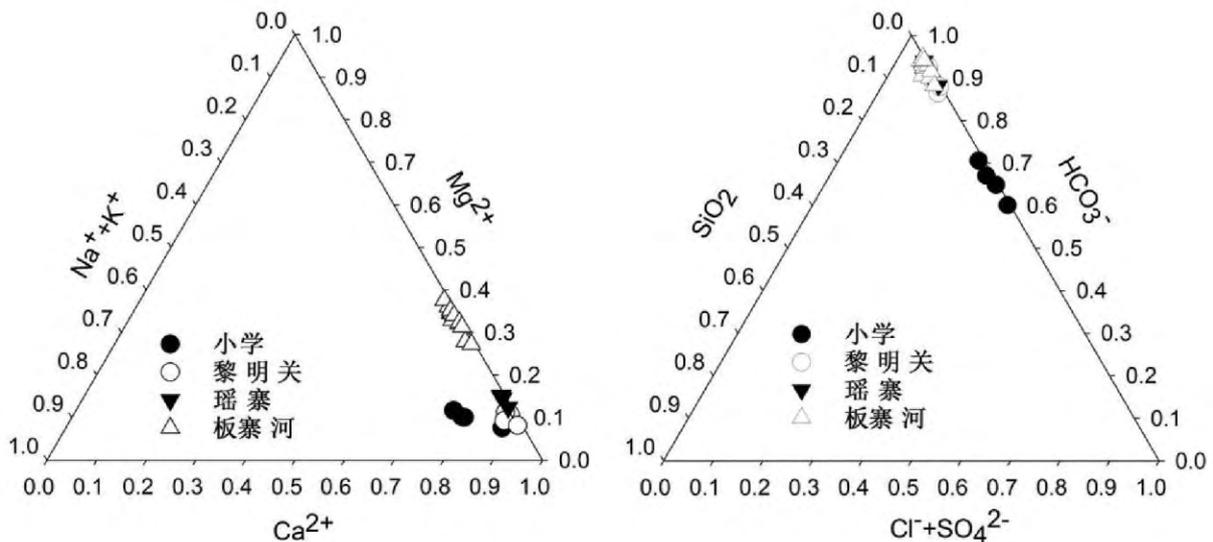


图 2 板寨小流域水体水化学阴阳离子三角图

Fig.2 Ternary diagrams showing cation and anion compositions of the water samples

在靠近 Ca^{2+} 的一端,其中瑶寨、黎明关两个地下水样点的平均 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值约为 8,表明这些水体阳离子主要为石灰岩风化控制型;而河水样点的平均 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值约为 2,表明该水体阳离子受石灰岩和白云岩共同风化的影响。在阴离子三角图中,流域内水体的阳离子均落在 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 和 H_2CO_3 一侧,除小学样点外,其余样点均很靠近 H_2CO_3 一端,同样也反映了该区水体阴离子主要受碳酸盐岩风化的控制。而小学样点则部分靠近 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 一端,表明存在两种可能: H_2SO_4 参与了该点碳酸盐岩的风化;该点存在硫酸盐矿物的风化。

3.3 水体硫同位素特征

地表水体中 SO_4^{2-} 的自然来源主要是大气沉降、地下水、沉积硫酸盐的溶解、硫化物矿物和有机质的氧化^[14-15],不同物质来源的硫具有不同的硫同位素组成。而按照常规分析,本流域水体中硫酸盐物质来源的可能的端元包括:来自大气干湿沉降的输入;局地硫酸盐矿物的溶解;地下煤层中硫化物氧化。

小流域内各个地下水样点与河水样点的平均 SO_4^{2-} 当量含量依次为小学>黎明关>瑶寨>河水,其中小学样点的 SO_4^{2-} 含量远高于其余各个样点,则表明其 SO_4^{2-} 的来源很可能完全不同于其余样点。而 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素的测试结果也显示,小学和黎明关两个样点水体 SO_4^{2-} 的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值分别为 -11.1‰ 和 -9.12‰ ,远低于瑶寨的 -1.54‰ 和河水的 -1.45‰ ,这就反映了各个样点水体 SO_4^{2-} 的来源可能不同。除小学样点,其余各个样点水体 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值均表现出一致的季节性变化,其春季水体的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值高于其余季节。而瑶寨地下水和板寨河水的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素与西南喀斯特地区大气降水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值 (-2‰) 相近^[3],同时也接近于本区表土的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值 ($-3.65\text{‰} \sim -1.34\text{‰}$)^[16],因而二者的水体 SO_4^{2-} 可能主要受大气降水以及表土的输入的共同影响。贵州为多时代成煤地区,以二叠系上统煤系含煤最多,贵州煤 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值变化范围在 $-15\text{‰} \sim -2.51\text{‰}$ 之间,平均值为 -7.52‰ ^[17-18],小学和黎明关两个采样点的地下水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值接近贵州煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值,而地质资料显示,在板寨流域内部零星分布有少量的煤层,因而两地的地下水可能流经了地下煤层,混入了煤层中硫化物氧化产生的

SO_4^{2-} 。从 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值与对应的 $1/\text{SO}_4^{2-}$ 的关系图(图3)中也可以看出,小学样点地下水靠近硫化物氧化一端,而板寨河水靠近大气降水一端。

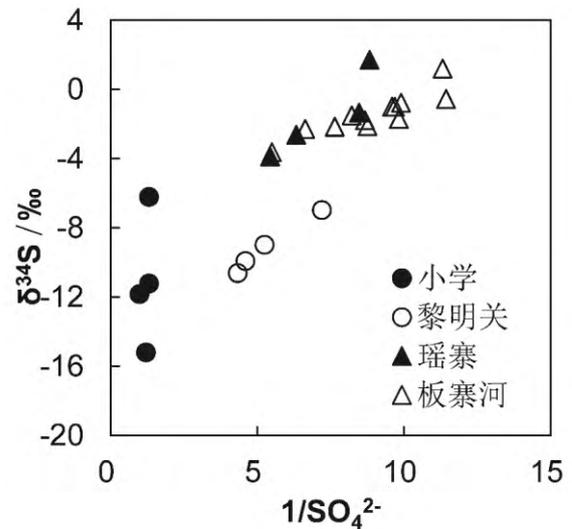


图3 板寨小流域水体 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值与对应的 $1/\text{SO}_4^{2-}$ 的关系图

Fig.3 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ and $1/\text{SO}_4^{2-}$ of the water samples

4 结论

板寨小流域内河水和地下水化学组成主要来源于碳酸盐岩风化, HCO_3^- 为水体主要阴离子,可占总阴离子的 $57.4\% \sim 93.8\%$,小学样点水体中含有较多的 SO_4^{2-} ,平均可占总阴离子的 27.9% ,表明该样点有硫酸参与了碳酸盐岩的风化。水体主要阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,二者分别占总阳离子当量的 $61.4\% \sim 90.8\%$ 和 $7.64\% \sim 37.6\%$ 。

河水中含有较多的 Mg^{2+} ,平均可占总阳离子当量的 33.0% ,表明该流域河水可能受石灰岩和白云岩风化的共同作用。地下水中 Ca^{2+} 含量高而 Mg^{2+} 含量相对偏低,反映了其可能主要来源于石灰岩风化。

水体 SO_4^{2-} 含量及其 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值分析结果显示,小学和黎明关两个采样点的地下水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值接近贵州煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值,表明其 SO_4^{2-} 可能明显受地下煤层中硫化物风化影响;而瑶寨地下水和板寨河水 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值与西南喀斯特地区大气降水相近,揭示了降水可能是这二者水体中 SO_4^{2-} 的主要来源。

参 考 文 献

- [1] Ollivier P, Hamelin B, Radakovitch O. Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River(France) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 907-927.
- [2] Bernard D, Céline D, Priscia O, *et al.* Rivers, chemical weathering and Earth's climate [J]. *Surface Geosciences*, 2003, 335(16): 1141-1160.
- [3] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 等. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [J]. *地球化学*, 2008, 37(4): 404-414.
- [4] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1/2): 1-21.
- [5] Li S L, Calmels D, Han G L, *et al.* Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}$ -DIC: Examples from Southwest China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 270(3/4): 189-199.
- [6] 李军, 刘丛强, 李龙波等. 硫酸侵蚀碳酸盐岩对长江河水 DIC 循环的影响 [J]. *地球化学*, 2010, 39(4): 305-313.
- [7] Dennis L. Savoie, Joseph M. Prospero. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulfate over the Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1989, 339: 685-686.
- [8] 胡菲菲, 张良. 我国酸沉降地区硫源的硫同位素组成研究 [J]. *地质学刊*, 2013, 37(4): 675-680.
- [9] 肖红伟, 肖化云, 龙爱民, 等. 贵阳大气降水硫同位素地球化学特征 [J]. *地球化学*, 2011, 40(6): 559-565.
- [10] 郎赞超, 刘丛强, Satake H, 等. 贵阳地表水-地下水的硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义 [J]. *地球科学进展*, 2008, 23(2): 151-159.
- [11] 李思亮, 刘丛强, 丁虎, 等. $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 在河流风化和碳生物地球化学过程中的应用 [J]. *地球环境学报*. 2012, 3(4): 929-935.
- [12] 赵敏, 曾成, 杨睿, 等. 贵州普定灯盏河岩溶泉的硫同位素季节变化特征. *地球科学与环境学报*. 2012, 34(3): 83-88.
- [13] 吴起鑫, 韩贵琳, 李富山, 等. 珠江源区南、北盘江丰水期水化学组成特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2015, 34(7): 1289-1296.
- [14] 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特征研究 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 623-628.
- [15] 邹君宇, 韩贵琳. 河流中碳-硫稳定同位素的研究进展 [J]. *地球与环境*. 2015, 34(1): 111-121.
- [16] 张伟. 西南喀斯特坡地土壤硫的生物地球化学循环研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2009.
- [17] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠煊, 等. 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*, 1992, (8): 868-873.
- [18] 蒋颖魁. 喀斯特流域硫同位素地球化学与碳酸盐岩侵蚀 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.

Water Chemistry and Sulfur Isotope of Ground/River Water in Banzhai Small Watershed of Libo and Their Significances for Weathering

TANG Yang¹, HAN Guilin²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In the ecologically fragile areas of Karst region, the participation of sulfuric acid accelerates the weathering rate of carbonate rocks, and changes the regional carbon cycle process. In this study, the characteristics of hydrochemical and sulfur isotopic of the surface and ground water samples in Banzhai small watershed were measured for revealing the main sources of the water dissolved and proving the process that sulfuric acid is involved in the weathering of carbonate. Results showed that all samples indicated a clear characteristic of carbonate water chemistry from karst region. The main anion is HCO_3^- , which takes 57.4%~93.8% of total anions. SO_4^{2-} concentrations of ground water samples near a primary school are higher than those of other sites. Main cations of the water are Ca^{2+} and Mg^{2+} , which take the total cation equivalent of 61.4%~90.8% and 7.64%~37.6%, respectively. There is more Mg^{2+} in river water of Banzhai; the average can take 33% of the total cation equivalent, showing that river water of Banzhai may be jointly affected by the weathering of limestone and dolomite. SO_4^{2-} contents of the school sample site are much higher than the rest sample sites. The averaged $\delta^{34}\text{S}$ isotope values were -11.1‰ and -9.12‰ in ground water of school and Limingguan, respectively, which are close to the coal $\delta^{34}\text{S}$ isotope values in Guizhou. This suggests that it may be affected by the oxidation sulfide in local subterranean coal; while the $\delta^{34}\text{S}$ isotope values of ground water of Yaozhai and river water of Banzhai are close to the values of rain water of southwest Karst area in China, indicating the SO_4^{2-} of two sites are mainly from the rain.

Key words: small watershed; sulfur isotope; weathering; karst