

# 西江上游河水中硫酸盐来源及其对化学风化的影响

刘 静<sup>1</sup> 李思亮<sup>2</sup> 钟 君<sup>2\*</sup> 丁 虎<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>贵州财经大学管理科学学院, 贵阳 550025; <sup>2</sup>天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072; <sup>3</sup>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, 贵阳 550081)

**摘 要** 硫酸参与的岩石风化过程是流域岩石风化研究的重要组成部分, 对全球碳循环具有重要的影响。高频率的采样与分析能够准确评估河水中物质的来源及其迁移转化过程, 而前通过高频率的采样分析探讨流域硫酸盐生物地球化学循环过程的研究还较为缺乏。本研究在一个完整水文年内(2013年10月—2014年9月), 对我国西江上游南、北盘江和红水河的河水样品进行月份采集与分析。结果表明, 流域河水中硫酸盐来源季节性变化受季风气候的影响。与丰水期相比, 流域河水硫酸盐在枯水期富集重的同位素。基于硫酸盐的硫氧同位素证据发现, 尽管蒸发岩溶解在枯水期是河水硫酸盐的重要端元, 但硫化物氧化却是硫酸盐的主要来源。在丰水期, 矿山废水可能是河水中硫酸盐最重要的来源, 其原因与浅层地表径流快速流动对季风气候下高频率降雨的响应有关。与同一时期的枯水期相比, 丰水期硫酸参与碳酸盐岩风化产生的较高的  $\text{HCO}_3^-$  含量, 来自于硫化物氧化的硫酸参与红水河碳酸盐岩风化产生的  $\text{HCO}_3^-$  量, 约占河水总  $\text{HCO}_3^-$  量的 1/4。因此, 在一个完整水文年内通过高频率的采样, 分析硫酸盐双同位素的“指纹”特征, 对准确理解流域河水中硫酸盐的季节性变化与流域风化过程具有重要的作用。

**关键词** 硫同位素; 氧同位素; 河水硫酸盐; 碳酸盐岩风化

**Sulfate sources and its impacts on chemical weathering in water of the upper reaches of Xijiang River.** LIU Jing<sup>1</sup>, LI Si-liang<sup>2</sup>, ZHONG Jun<sup>2\*</sup>, DING Hu<sup>3</sup> (<sup>1</sup> School of Management Science, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China; <sup>2</sup> Institute of Surface-Earth System Science, Tianjing University, Tianjin 300072, China; <sup>3</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

**Abstract:** Mineral weathering by sulfuric acid plays an important role in chemical weathering in the catchment, with consequences on global carbon cycle. High-frequency sampling and analysis can accurately assess the sources and biogeochemical processes of dissolved solutes in the river. However, few studies have focused on the temporal variation of sulfate in rivers and rock weathering by sulfuric acids. Here, a monthly sampling campaign was conducted in the Nanpan, Beipan and Hongshui rivers along the upper reaches of Xijiang River during a whole hydrological year (October 2013 to September 2014). The seasonal variation of riverine sulfate was affected by the monsoon climate in the upper reaches of the Xijiang River basin. Heavy isotopes were generally enriched in sulphate during the dry season compared to that in the wet season. The isotopic evidence showed that the riverine sulfate was mainly derived from sulfide oxidation, whereas evaporite dissolution could be an important source during the dry season. Mine drainage would be an important source of sulfate to those rivers during the wet season, mainly due to the responses of the fast surface flow to frequent heavy rain in monsoonal climate regions. A relatively high proportion of  $\text{HCO}_3^-$  was derived from rock weathering by sulfuric acid during the wet season compared to that during the dry season. Approximately 1/4 of the  $\text{HCO}_3^-$  in the Hongshui River

国家重点研发计划项目(2016YFA0601002)和2017年度贵州财经大学人才引进科研项目资助。

收稿日期: 2017-10-10 接受日期: 2018-01-09

\* 通讯作者 E-mail: jun.zhong@tju.edu.cn

originated from carbonate weathering by sulfuric acid, which derived from the oxidation of sulfide. In all, information from the specific dual isotopic characteristics of riverine sulfate throughout a hydrological year can provide unique evidence for understanding the temporal dynamics of sulfate concentrations and weathering processes in the rivers.

**Key words:** sulfur isotope; oxygen isotope; riverine sulfate; carbonate weathering.

河流连接着陆地与海洋,是陆地与海洋物质循环的主要通道。硫酸盐是河流中硫元素的主要存在形式,主要来源于大气降水、硫化矿物氧化(主要是硫化铁,  $\text{FeS}_2$ )、蒸发岩溶解(石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硬石膏  $\text{CaSO}_4$ )以及化肥与工业活动输入(Yang *et al.*, 1996; Krouse *et al.*, 2000; Pawellek *et al.*, 2002; Brenot *et al.*, 2007; Rock *et al.*, 2009)。

在物质的生物地球化学循环中,硫元素的循环是最复杂的循环之一,并且与其他元素的循环相互作用,例如与地表环境中碳、氮和铁等元素的循环都有着密切的联系(Clark *et al.*, 1997; Krouse *et al.*, 2000; Turchyn *et al.*, 2006; Calmels *et al.*, 2007)。河水硫酸盐在河流中的时空分布特征反映了当地地质岩性特征、环境背景和人为输入等的影响(Dogramaci *et al.*, 2001),因此,研究地表环境系统中河水硫酸盐的生物地球化学循环具有重要的意义。

河水中硫酸盐的硫氧同位素是示踪河流系统中硫酸盐来源与迁移转化的强有力工具(Clark *et al.*, 1997)。在自然界的生物地球化学过程中,来自还原硫氧化的硫酸盐“继承”了反应物的同位素组成特征。而源于硫化矿物氧化的硫酸盐,其氧同位素组成依赖反应过程中O元素的来源,包括水和大气中的 $\text{O}_2$ 在不同氧化过程中的比率。河流中来自蒸发岩溶解的硫酸盐普遍富集 $^{34}\text{S}$ 和 $^{18}\text{O}$ 。近些年来,对硫循环的研究工作证明硫酸盐中硫氧同位素是探索硫来源与迁移转化过程是有力的“示踪者”(Pawellek *et al.*, 2002; Brenot *et al.*, 2007; Calmels *et al.*, 2007; Rock *et al.*, 2009)。

西江流域位于我国西南喀斯特地区,碳酸盐岩广泛出露,同时也是我国严重的酸雨区之一。硫化矿物氧化过程中产生的硫酸部分参与了流域碳酸盐岩的化学风化过程,产生的溶解无机碳是流域碳循环中的净碳源,在以前的全球碳循环研究中并未加以考虑(Yoshimura *et al.*, 2001; Lerman *et al.*, 2006)。研究强酸参与流域碳酸盐岩风化对全球碳循环与气候变化的影响显得非常重要(Meybeck, 1987)。对河流中硫来源的精确定量,尤其是还原态硫来源的

估算等,将有助于精确计算河流溶解无机碳的来源,增强生源要素在地表耦合循环研究的同时,也有利于更为科学地建立区域乃至全球碳循环模型(Li *et al.*, 2014)。

在以往有关化学风化及碳循环的研究中,大多数是通过某个时间或者某个特殊时期(1~2次)对流域进行空间序列的样品采集,但近些年,人们逐渐认识到这种通过有限的样品采集频率估测来的风化速率及二氧化碳消耗量会由于离子的动态变化而产生的巨大的误差(Tipper *et al.*, 2006; Wei *et al.*, 2013)。因此,研究者们开始尝试通过时间序列的样品来进行地表风化过程的讨论(Guo *et al.*, 2009)。然而,低分辨率的时间序列的样品由于其会错过某些特殊的水文事件而导致评估化学风化速率及二氧化碳消耗量的偏差,特别是对气候响应明显的青藏高原地区(Jin *et al.*, 2011)。因此,高分辨率时空变化的采样不仅能够对流域由于土地利用、岩性、人为活动等引起空间变化进行详尽的分析,极大地增大对化学风化速率及 $\text{CO}_2$ 消耗速率评估的准确性,还可以通过高频率时间变化来评估气候变化引起的生源要素的动态变化。

## 1 样品采集和实验方法

### 1.1 研究区概况

西江是珠江的上游河段,发源于云南省曲靖市马蒙山余脉马雄山东麓,流经滇、黔、桂、粤四省(自治区)。西江上游主要由干流南盘江和红水河,以及支流北盘江组成(图1)。西江流域的地理位置在 $102^{\circ}14'E-115^{\circ}53'E$ ,  $21^{\circ}31'N-26^{\circ}49'N$ ,其流域面积占珠江流域面积的77.8%,年径流量约为2300亿 $\text{m}^3$ ,占珠江流域的68.5%。

西江流域内二叠系和三叠系碳酸盐岩(石灰岩和白云岩)出露广泛,同时,分布有碎屑沉积岩(页岩、砂岩和粉砂岩)和较少的岩浆岩。在西江上游研究区域内也发现稀疏分散的煤炭和金属矿(Xu *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008)。

西江流域位于亚热带地区,属亚热带季风气候,

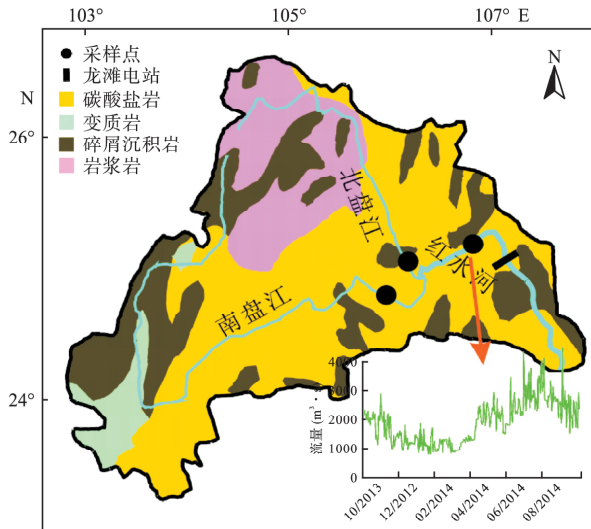


图 1 西江上游采样点示意图

Fig.1 Sampling sites in the upper reaches of Xijiang River  
插图为红水河年径流量。

年平均气温在 14~22 °C, 年际变化较小。夏季高温多雨, 冬季温和少雨, 雨热同期, 雨量充沛, 年平均降水量为 1470 mm, 降水量年内及年际变化较大, 流域东部地区 4—7 月最大降水量占全年 55%~60%, 西南地区 6—9 月最大降水量占全年的 65%~70%, 流域水资源较为丰富(刘丛强 2007)。

## 1.2 样品采集与分析

西江上游河水样品采集于 2013 年 10 月至 2014 年 9 月, 3 个采样点位于干流南盘江、红水河, 以及支流北盘江(图 1)。样品每月采集一次, 并且在雨季(主要为洪峰期)分别对南盘江和北盘江河水样品进行加采, 共采集河水样品 73 个(南盘江 31 个, 红水河 12 个, 北盘江 30 个)。在对河水样品采集的同时, 也采集了雨水、化肥和石膏区的地下水等 6 个端元样品。

保存水样的容器选择高密度聚乙烯材质瓶, 首先在酸中浸泡 24 h, 然后用蒸馏水中清洗, 最后用 Milli-Q 超纯水清洗 3 次。样品采用正压式过滤法过滤, 过滤器由聚四氟乙烯材质制成, 滤膜为 0.22 μm 孔径的醋酸纤维膜。

水体温度(T)、pH 值、电导(EC), 在野外现场测定。pH 值与温度由 WTW3210 pH 计来进行测定(pH 测定精度为±0.01, 温度精度为±0.1), EC 用雷磁电导仪测定(精度为±5%), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值用浓度为 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 的稀盐酸溶液滴定, 以上均在样品采集后 24 h 内完成。用于阴阳离子测试的样品分装于已经清洗过的 15 mL 离心管中, 阴离子待测样品

冷藏保存, 阳离子待测样品用超纯 HNO<sub>3</sub> 酸化为 pH <2 保存, 然后带回实验室测试。

本研究样品测试工作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。主要阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)和溶解性硅浓度用美国 Varian 公司 Vista MPX 型电感耦合等离子体-光发射光谱仪(ICP-OES)测定, 测试精度优于±5%。主要阴离子(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)用美国 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪测定, 测试精度为±5%。硫酸盐硫氧同位素样品的分析步骤为: 用超纯盐酸将待测水样 pH 值调至为 2~3, 加入过量的 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液放置 24 h 后用定量滤纸过滤, 并用 Milli-Q 水反复清洗沉淀, 以减少 Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的影响, 制备好的硫酸钡通过元素同位素比值分析质谱仪(elemental analysis-isotope ratios mass spectrometry, EA-IRMS)测定硫氧同位素组成(δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub>, V-CDT; δ<sup>18</sup>O-SO<sub>4</sub>, V-SMOW), 测试精确度分别优于 0.2‰ 和 0.5‰。

通常用 δ 值表示样品硫、氧同位素组成与标准物质之间的差异:

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000 \quad (1.1)$$

R<sub>样品</sub> 和 R<sub>标准</sub> 分别表示样品和标准物质的 <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S、<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 比值。

## 2 结果与分析

### 2.1 河水理化性质变化

西江上游河水 T、pH 和 EC 的变化范围分别为 8.0~30.0 °C (平均值为 22.4 °C)、7.45~8.60 (平均值为 8.04) 和 300~408 μS·cm<sup>-1</sup> (平均值为 371 μS·cm<sup>-1</sup>)。河水中总溶解性固体(TDS = K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SiO<sub>2</sub>, mg·L<sup>-1</sup>) 变化范围为 223~319 mg·L<sup>-1</sup> (平均值为 281 mg·L<sup>-1</sup>), 高于世界 TDS 平均值(97 mg·L<sup>-1</sup>, Li *et al.* 2015)。河水阳离子总量(TZ<sup>+</sup> = K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + 2Ca<sup>2+</sup> + 2Mg<sup>2+</sup>, μEq·L<sup>-1</sup>) 变化范围为 2245~4067 μEq·L<sup>-1</sup>, 平均值为 3459 μEq·L<sup>-1</sup>, 明显高于世界河流平均值(TZ<sup>+</sup> = 1125 μEq·L<sup>-1</sup>, Meybeck 2003)。阴离子总量(TZ<sup>-</sup> = HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, μEq·L<sup>-1</sup>) 变化范围为 2501~4255 μEq·L<sup>-1</sup>, 平均值为 3589 μEq·L<sup>-1</sup>。河水阴阳离子电荷平衡指数[NICB = (TZ<sup>+</sup> - TZ<sup>-</sup>) × 100% / (TZ<sup>+</sup> + TZ<sup>-</sup>)] 均在±5% 范围内。西江上游阳离子浓度的排列顺序为 Ca<sup>2+</sup> >

$Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ , 其中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  平均分别占  $TZ^+$  的 70% 和 22%; 阴离子浓度的排列顺序为  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ , 其中  $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  平均分别占  $TZ^-$  的 70% 和 22%。

北盘江河水中  $SO_4^{2-}$  浓度变化范围为 240~752  $\mu mol \cdot L^{-1}$ , 平均值为 497  $\mu mol \cdot L^{-1}$ ; 南盘江  $SO_4^{2-}$  浓度变化范围为 175~672  $\mu mol \cdot L^{-1}$ , 平均值为 423  $\mu mol \cdot L^{-1}$ ; 红水河  $SO_4^{2-}$  浓度的变化范围为 275~679  $\mu mol \cdot L^{-1}$ , 平均值为 464  $\mu mol \cdot L^{-1}$ 。研究区农村雨水中  $SO_4^{2-}$  浓度的变化范围为 5~27  $\mu mol \cdot L^{-1}$ , 平均值为 15  $\mu mol \cdot L^{-1}$  ( $n=10$ )。红水河的最小流量值出现在 2014 年 1 月 ( $110 m^3 \cdot s^{-1}$ ); 最大流量值出现在 2014 年 9 月 ( $3769 m^3 \cdot s^{-1}$ ) (图 1), 因此根据河水流量可以将一个完整水文年大致分为枯水期 (2013 年 10 月至 2014 年 5 月) 和丰水期 (2014 年 6 月至 2014 年 9 月)。

## 2.2 河水主量离子来源分析

河水中溶解性主量离子主要来自于大气降水、岩石风化以及人为活动的贡献 (Xu *et al.*, 2007; Wei *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014)。分析河水物质来源端元对河水中主量离子的贡献率对于研究流域岩石风化过程是非常重要的。

**2.1.1 大气降雨** 对河水溶解物质来源进行解析, 首先要对大气输入端元进行校正。Cl 元素的地球化学性质比较保守, 并且不参与生物地球化学循环过程, 因此常用 Cl 元素对大气输入端元进行校正 (Gaillardet *et al.*, 1999; Han *et al.*, 2004)。在采样期间, 通过对收集的雨水水化学和河流水化学分析, 结合流域面积和蒸发系数, 设定大气降水对河水氯的输入量是 23  $\mu mol \cdot L^{-1}$ , 其  $SO_4^{2-}/Cl^-$  比值变化范围为 3.65~4.09,  $NO_3^-/Cl^-$  为 0.92~1.09,  $K^+/Cl^-$  为 0.30~0.44,  $Na^+/Cl^-$  为 0.26~0.33,  $Ca^{2+}/Cl^-$  为 2.64~3.08,  $Mg^{2+}/Cl^-$  为 0.57~0.76, 与研究区附近所报道的雨水各元素比值较接近 (Han *et al.*, 2006)。进而用雨水中元素的比值 ( $X/Cl$ ) 对河水中来源于大气的元素进行校正, 计算公式为:

$$[X]_{\text{大气}} = [Cl]_{\text{大气}} \times [X/Cl]_{\text{雨水}} \quad (1)$$

式中,  $[X]_{\text{大气}}$  为来源于大气降水中的主量元素 X 在河水中的含量。通过式 (1) 计算即可得到大气降水对河水中主量的贡献。

**2.1.2 硅酸岩风化** 硅酸岩风化可以向河水中贡献  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ , 其中河水中的  $K^+$  几乎全部来

源于硅酸岩风化。河水中的  $Na^+$  扣除大气降水输入和人为输入外, 来源于硅酸岩、蒸发岩溶解 (Ryu *et al.*, 2008; 张龙军等, 2009)。西江流域河水样品大多数位于  $Na^+/Cl^- = 1$  比值线的上方, 说明河水中除了受蒸发岩、大气输入、人为污染的影响外, 还有多余的  $Na^+$  可能来自于硅酸岩风化的影响。同时, 河水在枯水期受到硅酸岩风化的影响较丰水期要大一些。河水中的  $Ca^{2+}$  可能来源有硅酸岩、碳酸盐岩和蒸发岩风化,  $Mg^{2+}$  的来源也包括硅酸岩和碳酸盐岩风化。

**2.1.3 碳酸盐岩风化** 通过流域河水中  $Ca/Na$  和  $Mg/Na$  在枯水期和丰水期的相互变化关系可以看出西江流域受到碳酸盐岩 (石灰岩、白云岩) 和硅酸岩风化的影响 (图 2)。相对于枯水期, 碳酸盐岩端元在同一时期内的丰水期贡献较大; 而硅酸岩端元相比于同一时期的碳酸盐岩端元, 贡献量相对明显增大。

**2.1.4 人为来源** 通常认为, 河水中的  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$  可能与化肥、工业废水和城市污水有关 (Roy *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2008), 而  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  和  $HCO_3^-$  很少受到人为活动的输入 (Roy *et al.*, 1999)。上游南、北盘江河水中  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  的含量大概是 12 年前的 2 倍 (Xu *et al.*, 2007), 呈显著的增长趋势。对于人口密集和工业区密集的西江流域, 受酸雨的影响较为严重 (Xu *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008)。南盘江  $Cl^-$  的含量在一个完整水文年内, 相比于支流北盘江和汇合后的红水河, 呈现出较大幅度的变化 ( $103 \sim 189 \mu mol \cdot L^{-1}$ )。除了大气沉降输入 ( $Cl^-_{\text{大气}} = 23 \mu mol \cdot L^{-1}$ ) 外, 剩余的  $Cl^-$  可能来源于农

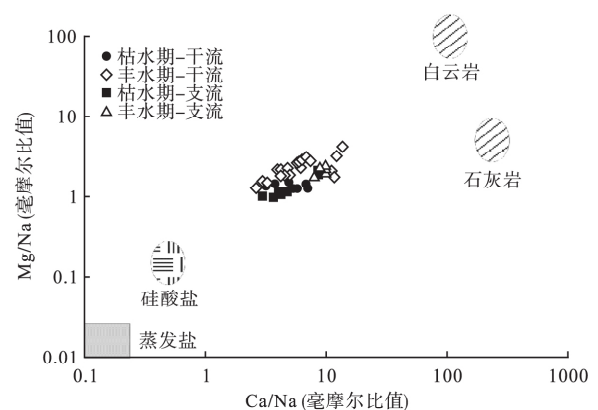


图 2 西江上游流域河水在枯水期和丰水期  $Ca/Na$  和  $Mg/Na$  比值变化

Fig.2 The ratios of  $Ca/Na$  and  $Mg/Na$  in the upper reaches of the Xijiang River in dry and wet seasons

业、工业输入以及城镇化所排放的生活污水等人为输入端元(Roy *et al.*, 1999)。

### 2.1.5 河水中的硫酸盐来源

#### (1) 河水硫酸盐端元

双同位素方法( $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ )被广泛应用于追踪河水中硫酸盐的来源和归趋(Calmels *et al.*, 2007; Rock *et al.*, 2009; Turchyn *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014)。同位素的“指纹”特征可以用来示踪河水中硫酸盐的不同来源,包括大气降水,蒸发岩(大部分是石膏 $\text{CaSO}_4$ 或硬石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解,硫化矿物氧化(主要是硫化铁, $\text{FeS}_2$ )和人为活动输入(例如,化肥,城市污水,工业废水,酸性煤矿废水等)(Krouse *et al.*, 2000; Brenot *et al.*, 2007; Rock *et al.*, 2009)。

酸雨由人为活动导致呈现出低pH值和高硫酸浓度(Larssen *et al.*, 1999),中国西南地区是受酸雨影响较为严重的地区之一。大气降雨中的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 具有人为输入的特征,尤其是在工业区。在本次采样期间收集的雨水中含有的 $\text{SO}_4^{2-}$ 的中值浓度为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,低于贵阳雨水的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度( $80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ ; Han *et al.*, 2006)。四川盆地雨水中的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值从1.7‰增加到5.6‰,平均值为3.9‰,与该研究流域中雨水的硫酸盐同位素相似。据报道,贵阳雨水中的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值分布范围在-8.1‰~-5‰(蒋颖魁等, 2006; 刘丛强, 2007)。大气硫酸盐普遍富集重氧 $^{18}\text{O}$ ,主要是由于大气 $\text{O}_2$ 对其较高的贡献所致(Krouse *et al.*, 2000; Jenkins *et al.*, 2006)。因此,大气硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 值一般富集重氧 $^{18}\text{O}$ ,分布范围在7‰~17.2‰(Krouse *et al.*, 2000; Jenkins *et al.*, 2006; Brenot *et al.*, 2007)我们设定大气硫酸盐的氧同位素值的分布区间在10‰~20‰。

本研究中 $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4-\text{O}_2}$ 分别设定为4.1‰和-11.4‰(Taylor *et al.*, 1984; van Everdingen *et al.*, 1985; van Stempvoort *et al.*, 1994)。在该流域中,河水中 $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ 值分布范围在-10‰~-8‰(Li *et al.*, 2015);因此,河水中 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 值在-5‰~9‰。煤炭氧化而来的硫酸盐普遍富集重氧 $^{18}\text{O}$ ,主要归因于大气氧参与其氧化过程。但是相比而言,由硫化物矿物氧化而来的硫酸盐富集轻氧,主要是因为铁离子参与该氧化过程。同时,由具有地质特征的石膏而来的硫酸盐一般富集重氧,且氧同位素

$\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ 值超过+10‰(Turchyn *et al.*, 2006)。中国西南地区的乌江流域(蒋颖魁等, 2006)和嘉陵江流域(Li *et al.*, 2011)也发现相似的现象,同样也证明了硫化物的氧化是河流中硫酸盐的重要来源。

由蒸发岩溶解而来的河水硫酸盐其硫氧同位素富集重硫氧同位素( $^{34}\text{S}$ 和 $^{18}\text{O}$ ), $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分布范围在8‰~35‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值在6‰~20‰(Claypool *et al.*, 1980; Turchyn *et al.*, 2006),并且不同地质时代其硫氧同位素值也不同。晚元古代到早寒武代时期的石膏沉积物,其硫同位素值 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 变化范围在21‰~32‰(Strauss, 1997),同时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值从10‰升高到20‰(Turchyn *et al.*, 2013)。三叠纪时期的蒸发岩中硫酸盐硫同位素值的范围分别从14.5‰升高到32.5‰,氧同位素值从13‰升高到15‰(Strauss, 1997; Goldberg *et al.*, 2005)。在该研究流域里,采样期间收集了“继承”蒸发岩同位素特征的水样,其硫氧同位素要高于河水样品,尤其是 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值高于+20‰。

页岩和硫化物矿物在西江流域中广泛分布,因此,硫化物氧化应该是该研究流域河水中硫重要贡献端元。据报道,位于中国西南贵州省境内的硫化物矿物其硫同位素值 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 分布范围在-27‰~15‰(袁利, 2014)。总体上,在贵州省内由硫化物矿物氧化而来的硫酸盐其 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值变化范围从5‰增加到10‰(刘丛强, 2007)。贵州煤碳的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值变化范围主要在-7‰~5‰(Hong *et al.*, 1993)。煤矿主要分布在西江流域上游的南北盘江流域。据报道,在贵州省内,其煤矿废水 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值接近-13‰(蒋颖魁等, 2006)。总体来说,硫酸盐中 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 值普遍“继承”了还原硫的同位素组成特征(Krouse *et al.*, 2000; 刘丛强, 2007)。

受人为活动影响硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在0‰~10‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值分布在5‰~20‰(Longinelli *et al.*, 1970; Krouse *et al.*, 1991; Jedrysek, 2000)。据报道,四川盆地城市家用洗涤剂中 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 值分布范围在15.2‰~17.2‰(Li *et al.*, 2006)。化肥农药相对于河水样普遍具有较高的硫氧同位素值,该流域中的化肥农药对河水中硫酸盐的贡献较小,可以忽略。

如图2所示,该流域中河水硫酸盐来源至少有4个端元,例如大气沉降,还原硫氧化,蒸发岩溶解以及人为输入,大气沉降和还原硫氧化是应该是硫酸盐来源的主要端元。在枯水期,河流硫酸盐呈现出较高的硫氧同位素值,表明相比于同一时期的丰

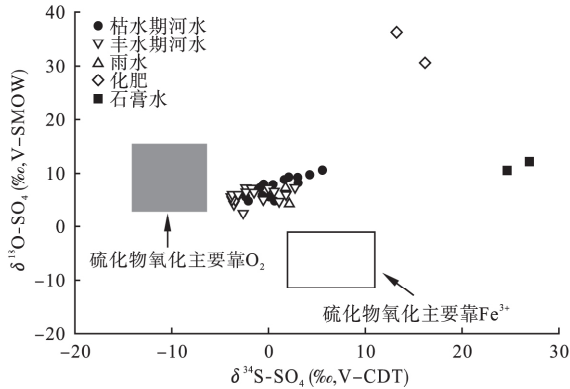


图3 西江流域河水在枯水期和丰水期的  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  和  $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$  值分布范围

Fig.3 The scatter plots of  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  vs  $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$  in upper reaches of Xijiang River in dry and wet seasons

水期,河水硫酸盐更多地受蒸发岩溶解的影响。而在丰水期,河水硫酸盐较多的来自硫化物氧化和大气降水端元,所以具有较低的硫氧同位素值。在丰水期,由于降雨频繁,在矿物和土壤中的硫化物通过氧化反应产生硫酸盐,会通过地表径流入河水中,对河水硫酸盐的季节性变化以及其硫氧同位素值产生响应,长江流域也有相似的报道(Li et al., 2011)。因此,在完整水文年内,利用河水硫酸盐浓度及其双同位素组成特征来研究受季风气候影响的流域其河水中硫酸盐的来源较为精确。

(2) 河水硫酸盐来源

根据上述讨论的西江上游硫酸盐的不同端元,可以定量计算其不同端元对河流硫酸盐的贡献比例。本次研究中,各端元硫酸盐中硫氧同位素值( $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ )分别设定为雨水:1.4‰和8.9‰;煤炭氧化:-13.0‰和9.0‰;硫化物氧化:8.0‰和-2.0‰;蒸发盐岩溶解:25.7‰和11.2‰。本次研究采自农村的雨水含有较少的硫酸盐 $\text{SO}_4^{2-}$ ,其中值为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,低于西南地区城市雨水中的含量( $90 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,蒋颖魁等,2006)。考虑蒸发系数以及该研究流域中收集的较少雨水样品,本研究设定大气贡献的硫酸盐浓度为 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过以上设定,根据不同端元的贡献比率计算得出河流硫酸盐中雨水所贡献的硫酸盐比例在8%~34%,计算公式如下所示(Li et al., 2014):

$$[\text{SO}_4]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4]_{\text{大气}} + [\text{SO}_4]_{\text{硫化物}} + [\text{SO}_4]_{\text{蒸发岩}} \quad (2)$$

$$\delta^{34}\text{S}^*_{\text{河水}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}} \times (a+b) + \delta^{34}\text{S}_{\text{蒸发岩}} \times (1-a-b) \quad (3)$$

$$\delta^{18}\text{O}^*_{\text{河水}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{硫化物}} \times (a+b) + \delta^{18}\text{O}_{\text{蒸发岩}} \times (1-a-b) \quad (4)$$

(a+b)表示硫化物氧化而来的硫酸盐占总硫酸盐的比例, $\delta^{34}\text{S}^*_{\text{河水}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}^*_{\text{河水}}$ 是扣除雨水硫酸盐硫氧同位素值后的新硫氧同位素平均值。以西江上游为例,其径流量在丰水期和枯水期占总径流量(年平均径流量是 $687 \times 10^8 \text{ m}^3$ 的80%和20%)。计算的结果表明,硫化物氧化在枯水期和丰水期由硫化物氧化而来的硫酸盐分别占河水硫酸盐总量的65%和80%。对于红水河,雨水硫酸盐向河水硫酸盐中贡献了12%~15%。另一方面,蒸发岩溶解在枯水期相比于丰水期显著增加。计算的结果与河水中硫酸盐在枯水期和丰水期不同端元的变化相一致,也与之之前的相关研究一致(Spence et al., 2005; Calmels et al., 2007; Li et al., 2011, 2014)。虽然人为输入贡献比例相对较小,忽略后仍会高估硫化物和蒸发岩这两个端元的贡献比率。

2.2 流域内化学风化

2.2.1 端元贡献 正演法计算是通过元素比值等手段,对河水中各个端元的贡献比例进行简化,从而定量辨析各端元对河水溶解物质的贡献(Galy et al., 1999; Han et al., 2004; Moon et al., 2007; Xu et al., 2007)。基于河水主离子端元的确定,可将公式简化为:

$$[\text{X}]_{\text{河水}} = [\text{X}]_{\text{大气}} + [\text{X}]_{\text{人类活动}} + [\text{X}]_{\text{硫化物}} + [\text{X}]_{\text{石膏}} + [\text{X}]_{\text{硅酸岩}} + [\text{X}]_{\text{碳酸盐岩}} \quad (5)$$

其中,下标“河水”表示元素X在河水中的含量,即样品在实验室测定的样;公式右端分别为河水中元素X来源于大气降水、人类活动、硫化物氧化、石膏溶解、硅酸岩和碳酸盐岩的风化的量。如2.1.1节所述,西江流域河水中来源于大气降水的 $[\text{Cl}]_{\text{大气}}$ 为 $23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,同时,假设以下条件:(1)扣除大气来源的Cl以后,河水剩余Cl的来源于人类活动,且与来源于认为活动的Na平衡(Li et al., 2009);(2)扣除大气降水输入的 $\text{SO}_4$ ,河水中硫化物氧化而来的 $\text{SO}_4$ 在丰水期和枯水期各占60%和80%,剩余来源于蒸发岩(石膏)的溶解;(3)假定碳酸盐岩风化溶解不产生K和Na,蒸发岩溶解全部来自石膏,即只产生Ca和 $\text{SO}_4$ ;(4)忽略人类活动对Ca、Mg和K的影响;(5)扣除大气降水输入和人类活动输入后的Na,扣除大气降水输入后的K全部来源于硅酸岩风化溶解。计算公式如下:

$$[\text{Cl}]_{\text{大气}} = 23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (6)$$

$$[\text{Cl}]_{\text{河水}} = [\text{Cl}]_{\text{大气}} + [\text{Cl}]_{\text{人类活动}} \quad (7)$$

$$[\text{NO}_3]_{\text{河水}} = [\text{NO}_3]_{\text{大气}} + [\text{NO}_3]_{\text{人类活动}} \quad (8)$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{河水}} = [\text{SO}_4]_{\text{大气}} + [\text{SO}_4]_{\text{硫化物}} + [\text{SO}_4]_{\text{石膏}} \quad (9)$$

$$[\text{Na}]_{\text{河水}} = [\text{Na}]_{\text{大气}} + [\text{Na}]_{\text{人类活动}} + [\text{Na}]_{\text{硅酸岩}} \quad (10)$$

$$[\text{K}]_{\text{河水}} = [\text{K}]_{\text{大气}} + [\text{K}]_{\text{硅酸岩}} \quad (11)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{河水}} = [\text{Ca}]_{\text{大气}} + [\text{Ca}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Ca}]_{\text{硅酸岩}} + [\text{Ca}]_{\text{石膏}} \quad (12)$$

$$[\text{Mg}]_{\text{河水}} = [\text{Mg}]_{\text{大气}} + [\text{Mg}]_{\text{碳酸盐岩}} + [\text{Mg}]_{\text{硅酸岩}} \quad (13)$$

由于硅酸岩和碳酸盐岩风化端元的相对贡献难以定量估算,式(12)和(13)无法直接求解(Galy *et al.*, 1999; Han *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2007),需借助于岩石中元素的比值来计算。本文在西江流域计算中,将硅酸岩风化端元的Ca/Na和Mg/K比值确定为0.2和0.5,与流经该研究区域内具有相似地质背景的岩石组分相一致(Han *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2007),且该值与世界范围内的硅酸岩风化端元相接近(Gaillardet *et al.*, 1999)。结合以上公式,得出各端元对河水溶解物质的贡献量。

整体上,西江流域从上游南盘江到红水河,包括主要支流北盘江在内,碳酸盐岩风化对河水溶解质的贡献量占主导地位,平均贡献比率为44.0%,其次是硫化物氧化(21.9%)>大气降水(13.2%)>石膏溶解(10.3%)>人为输入(6.1%)>硅酸岩风化(2.3%)。碳酸盐岩风化的贡献量从上游南盘江(65.3%)到红水河(71.4%)逐渐增加,可能与支流北盘江的输入有关。在一个完整水文年内,以上端元贡献量呈现出不同的季节性变化。

西江上游流域上述端元对河水溶解质的贡献量也呈现出明显的季节性变化特征。以南盘江为例,碳酸盐岩丰水期化学风化相对于枯水期,贡献量显著增高(图4)。这可能与丰水期雨水较频繁和气温较高,微生物活动和植物呼吸作用显著,产生的土壤CO<sub>2</sub>量促进碳酸盐岩风化有关(Li *et al.*, 2010),另一个重要的原因有可能是随着流量增大,有效反应面积增大,与离子输送增大有关。与此同时大气降水和人为输入的贡献量也在丰水期显著增强,这与之前相关研究结论一致,例如法国塞纳河(Roy *et al.*, 1999)。在枯水期硅酸岩风化对河水离子的贡献比

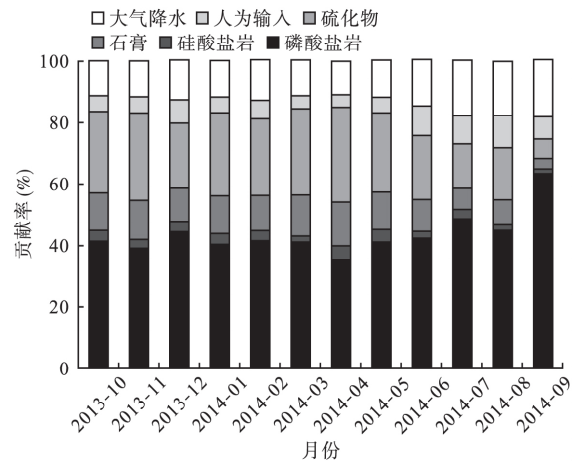


图4 南盘江河水在一完整水文年内各端元的贡献量变化  
Fig.4 The variations of different endmembers' contributions in Nanpan River during a whole hydrological year

例要高于丰水期(图4),这可能与枯水期河水主要以地下水补给为主,较长时间的水岩相互作用有关(Tipper *et al.*, 2006)。西江上游流域各端元贡献量在各主干、支流中均呈现出明显的季节性变化,证明西江上游流域受季风性影响比较明显。

**2.2.2 碳酸盐岩化学风化通量** 硫酸参与岩石矿物的化学风化对气候的影响尚且难以准确定量。河水中的硫酸盐来源有酸雨、化肥农药的施用、蒸发岩溶解以及硫化物氧化等,但只有硫化物氧化过程中产生的硫酸会影响流域碳循环。硫酸参与碳酸盐岩风化,产生HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。本次研究计算得出,河水在枯水期和丰水期产生的这部分HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>量占总HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的23%和26%,其中忽略了硫酸参与硅酸岩风化。计算结果高于雅砻江(Li *et al.*, 2014),低于北盘江(Li *et al.*, 2008)。因此,在区域/全球碳循环过程中,硫酸参与碳酸盐岩风化过程产生大量的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>应该考虑进去。当然,这些估算由于端元设定的有限性,计算具有偏差性,存在一定的不确定性。总的来讲,碳硫耦合过程在西江流域输送碳通量中占有重要作用,是其碳循环重要环节。

### 3 总结

西江上游河水硫酸盐与同一时期的枯水期相比,在丰水期富集较轻的同位素,反映了人为活动输入的影响,如矿山废水在丰水期在浅层地表径流中流速较快,这是对该研究区域高频率降水的响应。计算结果表明,尽管根据同位素数据得出蒸发盐岩溶解在枯水期的贡献明显,但是该流域河水中硫酸盐主要来自硫化物氧化。红水河中由硫化物氧化而

来的硫酸盐在枯水期和丰水期分别占到 65% 和 80%。由硫酸参与的碳酸盐岩风化产生的  $\text{HCO}_3^-$  在枯水期和丰水期分别占 23% 和 26%。西江流域硫酸参与碳酸盐岩风化过程产生大量的  $\text{HCO}_3^-$ , 在区域/全球碳循环研究中, 应该把硫酸参与的碳酸盐岩风化考虑进去。因此, 利用硫酸盐双同位素准确追踪流域河水中硫酸盐来源的季节变化及风化过程, 具有独特的指示作用。

#### 参考文献

- 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.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 袁 利. 2014. 黔西南高硫煤的地质成因——黄铁矿与硫同位素分析(硕士学位论文). 北京: 中国矿业大学.
- 张龙军, 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*, (5): 988-994.
- 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**: 25-41.
- Calmels D, Gallardet J, Brenot A, et al. 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River Basin: Climatic perspectives. *Geology*, **35**: 1003-1006.
- Clark ID, Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York: Lewis Publishers.
- Claypool GE, Holser WT, Kaplan IR, et al. 1980. The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interrelation. *Chemical Geology*, **28**: 199-260.
- Dogramaci SS, Herczeg AL, Schiff SL, et al. 2001. Controls on  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes. *Applied Geochemistry*, **16**: 475-488.
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. 1999. Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, **159**: 3-30.
- Galy A, France-Lanord C. 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, **159**: 31-60.
- Goldberg T, Poulton SW, Strauss H. 2005. Sulphur and oxygen isotope signatures of late Neoproterozoic to early Cambrian sulfate, Yangtze Platform, China: Diagenetic constraints and seawater evolution. *Precambrian Research*, **137**: 223-241.
- Guo W, He M, Yang Z, et al. 2009. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China. *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 1379-1385.
- Han GL, Liu CQ. 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, **204**: 1-21.
- Han GL, Liu CQ. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, **364**: 165-174.
- Hong YT, Zhang HB, Zhu X. 1993. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process. *Chinese Journal of Geochemistry*, **12**: 51-59.
- Jenkins KA, Bao H. 2006. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of atmospheric sulfate in Baton Rouge, LA, USA. *Atmospheric Environment*, **40**: 4528-4537.
- Jin ZD, You CF, Yu JM, et al. 2011. Seasonal contributions of catchment weathering and eolian dust to river water chemistry, northeastern Tibetan Plateau: Chemical and Sr isotopic constraints. *Journal Geophysical Research: Earth Surface*, **116**, DOI: 10.1029/2011JF002002.
- Krouse HR, Grinenko VA. 1991. Stable isotopic: Natural and anthropogenic sulfur in the environment. *Chemical Geology*, **103**: 295-296.
- Krouse HR, Mayer B. 2000. Sulphur and oxygen isotopes in sulfate// Cook PG, Herczeg AL, eds. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston: Kluwer Academic Publishers: 195-231.
- Larssen T, Seip HM, Semb A, et al. 1999. Acid deposition and its effects in China: An overview. *Environmental Science & Policy*, **2**: 9-24.
- Lerman A, Wu L. 2006.  $\text{CO}_2$  and sulfuric acid controls of weathering and river water composition. *Journal of Geochemical Exploration*, **88**: 427-430.
- Li SL, Chetalat B, Yue FJ, et al. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **88**: 74-84.
- Li SL, Calmels D, Han GL, 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**: 189-199.
- Li SY, Bush RT. 2015. Changing fluxes of carbon and other solutes from the Mekong River. *Scientific Reports*, **5**: 16005.
- 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 XD, Masuda H, Kusakabe M, et al. 2006. Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China. *Geochemical Journal*, **40**: 309-332.
- Longinelli A, Cortecchi G. 1970. Isotopic abundance of oxygen and sulphur in sulfate ions from river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **7**: 376-380.
- Meybeck M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks



- estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, **287**: 401–428.
- Meybeck M. 2003. Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry*, **5**: 207–224.
- Moon S, Huh Y, Qin J, *et al.* 2007. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 1411–1430.
- Pawellek F, Frauenstein F, Veizer J. 2002. Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 3839–3853.
- Rock L, Mayer B. 2009. Identifying the influence of geology, land use, anthropogenic activities on riverine sulfate on a watershed scale by combining hydrometric, chemical and isotopic approaches. *Chemical Geology*, **262**: 121–130.
- Roy S, Gaillardet J, Allègre CJ. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 1277–1292.
- Ryu J, Lee K, Chang H, *et al.* 2008. Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. *Chemical Geology*, **247**: 66–88.
- Strauss H. 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **132**: 97–118.
- Taylor BE, Wheeler MC, Nordstrom DK. 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 2669–2678.
- Tipper ET, Bickle MJ, Galy A, *et al.* 2006. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 2737–2574.
- Turchyn AV, Schrag DP. 2006. Cenozoic evolution of the sulfur cycle: Insight from oxygen isotopes in marine sulfate. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**: 763–779.
- Turchyn AV, Tipper ET, 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.
- van Everdingen RO, Krouse HR. 1985. Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation. *Nature*, **315**: 395–396.
- van Stempvoort DR, Krouse HR. 1994. Controls of  $\delta^{18}\text{O}$  in sulfate, review of experimental data and application to specific environments. Washington DC: ACS Publications: 446–480.
- Wei GJ, Ma JL, Liu Y, *et al.* 2013. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering. *Chemical Geology*, **343**: 67–75.
- Xu ZF, Liu CQ. 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. *Chemical Geology*, **239**: 83–95.
- Yang C, Telmer K, Veizer J. 1996. Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system:  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$ , and dissolved  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 851–866.
- Yoshimura K, Nakao S, Noto M, *et al.* 2001. Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan—chemical weathering of carbonate rocks by deep source  $\text{CO}_2$  and sulfuric acid. *Chemical Geology*, **177**: 415–430.

---

作者简介 刘静,女,1986年生,博士,从事环境地球化学研究。E-mail: liujingaiskl@hotmail.com  
责任编辑 魏中青

---