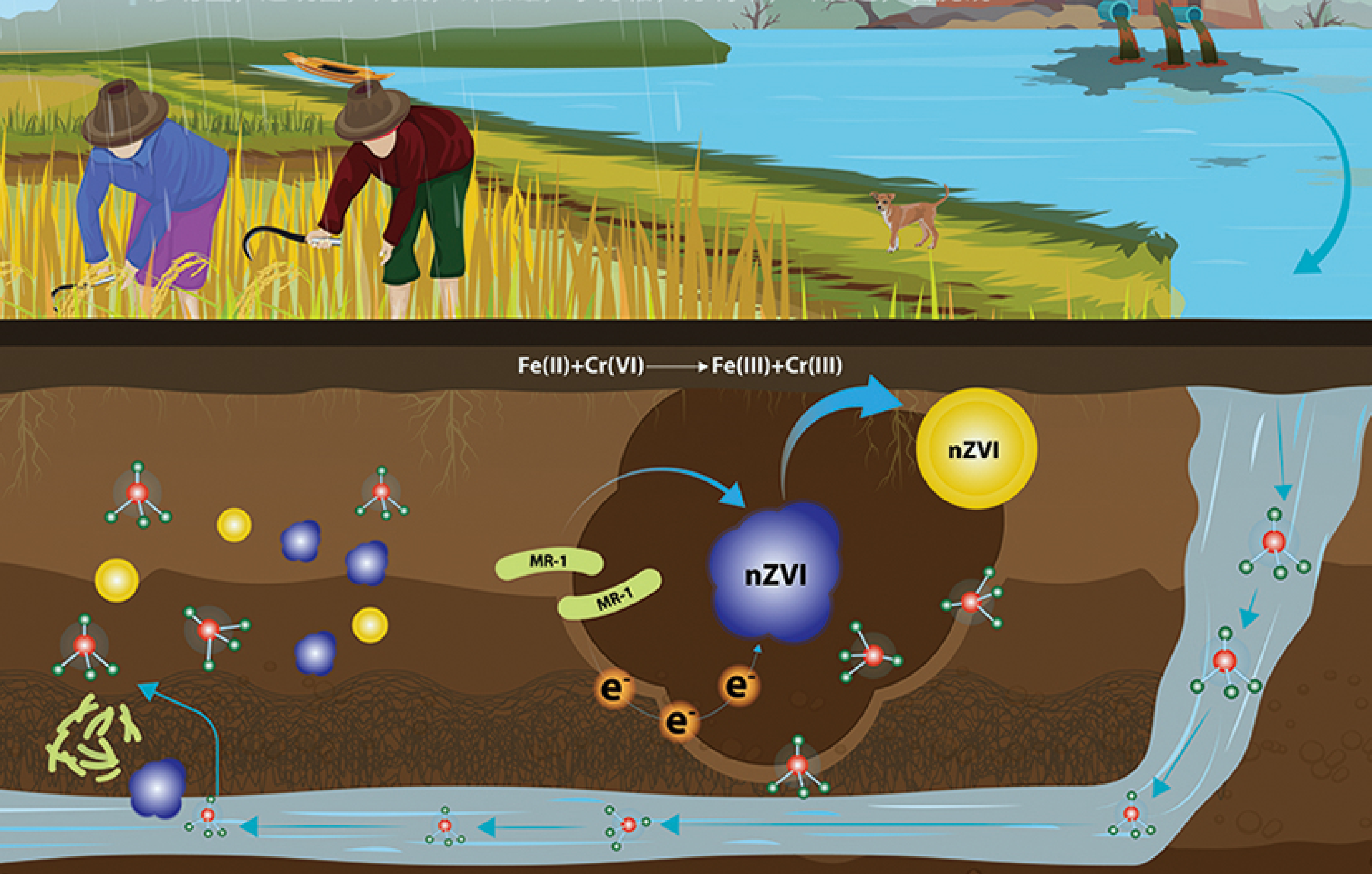
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚，赵晓蕾，刘凯，钟松雄，李芳柏，方利平，叶挺进，石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年9月
第42卷 第9期
Vol.42 No.9

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第42卷 第9期
2021年9月15日

目 次

环 境 科 学
Environmental Science

第42卷第9期 2021年9月
Vol.42, No.9 Sep., 2021

硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源

任坤[1,2]，潘晓东[1]，兰干江[1]，彭聪[1]，梁嘉鹏[1]，曾洁[1]

（1. 中国地质科学院岩溶地质研究所，桂林 541004；2. 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室，桂林 541004）

摘要：全球约1/4的饮用水源为岩溶水，但岩溶含水层极易遭受人类活动污染. 以八步地下河为例，利用硫酸盐（SO_4^{2-}）浓度、硫氧同位素（$\delta^{34}S$-SO_4 和 $\delta^{18}O$-SO_4）和水中氧同位素（$\delta^{18}O$-H_2O）研究岩溶小流域 SO_4^{2-} 的丰、枯水期两个季节变化特征和来源. 结果表明：①受酸性矿坑水（acid mine drainage，AMD）直接影响的采样点 SO_4^{2-} 浓度较高（≥250 mg·L^{-1}），枯水期 > 丰水期，其他采样点浓度季节变化相对较弱且浓度低. ②地表水丰水期 $\delta^{34}S$-SO_4 与 $\delta^{18}O$-SO_4 平均值分别为 −10.5‰和4.7‰，枯水期为 −11.5‰和1.3‰；地下水丰水期 $\delta^{34}S$-SO_4 与 $\delta^{18}O$-SO_4 平均值分别为 −2.9‰和7.1‰，枯水期为 −3.2‰和6.2‰. 地表水和地下水中 $\delta^{34}S$-SO_4 与 $\delta^{18}O$-SO_4 值都存在丰水期偏重、枯水期偏轻的特征. ③丰、枯水期流域内地表水和地下水中各采样点 $\delta^{34}S$-SO_4 值变化不明显，表明在特定的采样点 SO_4^{2-} 的来源相对稳定. ④地表水和地下水中 SO_4^{2-} 主要来源于雨水、硫化物和石膏，地下河出口各来源丰水期所占的比例分别为13%、40%和47%，枯水期为18%、39%和43%.

关键词：硫氧同位素；硫酸盐；岩溶含水层；地下河；酸性矿坑水；来源解析

中图分类号：X523 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2021)09-4267-08 **DOI**：10.13227/j.hjkx.202101225

Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes

REN Kun[1,2], PAN Xiao-dong[1], LAN Gan-jiang[1], PENG Cong[1], LIANG Jia-peng[1], ZENG Jie[1]

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources/Guangxi, Guilin 541004, China)

Abstract: Karst water, which provides approximately 25% of the world's drinking water, is especially vulnerable to anthropogenic pollutants. To determine the variations between high and low flow periods and the sources of dissolved sulfate (SO_4^{2-}) in small karst basins, SO_4^{2-} concentrations, stable sulfur and oxygen isotopes ($\delta^{34}S$-SO_4 and $\delta^{18}O$-SO_4), and oxygen isotopes of water ($\delta^{18}O$-H_2O) were investigated in surface and groundwaters, during the high and low flow seasons, within the Babu subterranean stream basin. Analysis showed that: ① the water samples that were directly impacted by acid mine drainage exhibited high SO_4^{2-} concentrations (≥250 mg·L^{-1}) and significant seasonal variation, while the seasonal variation of non-AMD-impacted water with low SO_4^{2-} concentrations was not significant. ② During the high flow season, the mean $\delta^{34}S$-SO_4 and $\delta^{18}O$-SO_4 values of surface water were −10.5‰ and 4.7‰, respectively, and −11.5‰ and 1.3‰ during the low flow period; the mean values of $\delta^{34}S$-SO_4 and $\delta^{18}O$-SO_4 in groundwater samples were −2.9‰ and 7.1‰ during the high flow period, respectively, and −3.2‰ and 6.2‰ during the low flow period. Both surface and groundwater samples exhibited higher $\delta^{34}S$-SO_4 and $\delta^{18}O$-SO_4 values during the high flow period than during the low flow period. ③ The values of $\delta^{34}S$-SO_4 in the surface and groundwater samples were relatively stable, indicating that the sources of SO_4^{2-} at specific sampling sites were stable. ④ The main sources of SO_4^{2-} in surface and groundwaters were rain, sulfide, and gypsum, accounting for 13%, 40%, and 47%, respectively, of SO_4^{2-} in samples taken from the basin outlet during the high flow season, and 18%, 39%, and 43%, respectively, in samples obtained during the low flow season.

Key words: sulfur and oxygen isotopes; sulfate; karst aquifer; subterranean stream; acid mine drainage; sources identification

溶解态硫酸盐（SO_4^{2-}）是水环境中的重要组分，积极参与多种生物地球化学过程[1,2]. SO_4^{2-} 浓度过高时会破坏土壤结构，降低土壤肥力，并使水环境中 SO_4^{2-} 浓度上升和pH下降[3]. 当水中 SO_4^{2-} 浓度超过250 mg·L^{-1}时会导致口感变差，长期饮用高浓度 SO_4^{2-} 水可能导致腹泻、脱水和胃肠道紊乱[4]. 水环境中 SO_4^{2-} 的来源主要有雨水、硫化物、蒸发岩和人类活动（如污水、化肥和粪肥等）[5,6]. 从已有研究可知雨水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$-SO_4 与 $\delta^{18}O$-SO_4 值主要在 −12‰～9.4‰和5‰～17‰之间，硫化物在 −20.4‰～−2.51‰和 −5‰～4‰之间，蒸发岩在10‰～28‰和14.5‰～32.5‰之间，污水在 −8‰～4.3‰和4.7‰～7.5‰之间，化肥在 −6.5‰～21.4‰和7.7‰～16.5‰之间，粪肥在0.9‰～5.8‰和 −3.8‰～6‰之间[2,3,5～19]. 好氧条件下，S参与

收稿日期：2021-01-24；**修订日期**：2021-03-05

基金项目：国家自然科学基金项目(41702278)；中国地质调查局地质调查项目(DD20190326)；广西岩溶动力学重点实验室项目(2018-242-Z01)；中国地质科学院基本科研业务费项目(2020018)

作者简介：任坤(1988～)，男，博士研究生，助理研究员，主要研究方向为岩溶水文地质，E-mail：rkhblhk@163.com

的生物地球化学过程(如矿物的溶解与沉淀、沉积物中硫化物的氧化、植物的吸收、有机硫的矿化等)造成的 $\delta^{34}S$ 分馏很小,使其具有"物源"特性[7, 8]. 因此,$\delta^{34}S$-SO_4 常被用来识别水环境中 SO_4^{2-} 来源[9]. 除部分 SO_4^{2-} 输入端 $\delta^{34}S$-SO_4 值重叠外,厌氧环境下硫酸盐细菌还原作用会导致水中 $\delta^{34}S$-SO_4 值显著增加,使其与蒸发岩溶解来源的 $\delta^{34}S$-SO_4 值发生重叠,因此单一的 S 同位素难以准确区分水环境中 SO_4^{2-} 来源[10,11]. 硫酸盐细菌还原作用不仅导致残余 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}S$-SO_4 偏正,同时会导致 $\delta^{18}O$-SO_4 偏正和 SO_4^{2-} 浓度降低[12,13]. 在好氧条件下硫化物氧化形成的 SO_4^{2-} 中 $\delta^{18}O$ 值主要取决于氧气(O_2)和水(H_2O)两个 O 来源所占比例[14]. 当 O_2 源所占比例增加时,$\delta^{18}O$-SO_4 偏正[15]; 当 H_2O 源比例增加时,$\delta^{18}O$-SO_4 偏负[16]. 硫化物(如黄铁矿)氧化也会导致水环境中 SO_4^{2-} 浓度增加[17]. 因此,$\delta^{34}S$-SO_4、$\delta^{18}O$-SO_4 和 SO_4^{2-},并与 $\delta^{18}O$-H_2O 相结合,常用来识别河流、湖泊、水库和地下水等水环境中 SO_4^{2-} 的来源及其生物地球化学过程[18~23].

全球约有 1/4 的人口或多或少依赖岩溶水,仅在我国南方就有超过 1 亿人口生活在岩溶区. 岩溶水在提供水源和维护生态平衡方面起着重要作用. 但岩溶区土层薄,加上高度发达的岩溶裂隙和地下河管道系统,使得岩溶含水层极易遭受污染[1]. 岩溶区因矿山开采、工业排污、农业活动和旅游活动等人类活动导致地表、地下水水质恶化的现象常有报道[24~26]. 在贵州部分地区,岩溶水中 SO_4^{2-} 浓度超标已成为区域性与地下水有关的重要环境地质问题之一[27]. 因此厘定区域内 SO_4^{2-} 来源,剖析其生物地球化学循环过程具有重要的意义.

本文以八步地下河流域为研究对象,利用水化学(SO_4^{2-})和同位素($\delta^{18}O$-H_2O、$\delta^{34}S$-SO_4 和 $\delta^{18}O$-SO_4)技术揭示流域内地表水和地下水丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度变化特征及生物地球化学过程,定量识别 SO_4^{2-} 来源,以期为该流域及其他岩溶区地下水的污染防治及水资源保护提供一定参考依据.

1 研究区概况

八步地下河流域总面积 18.08 km^2,属于典型的岩溶小盆地,位于贵州省织金县八步街道[图 1(a)], 105°44′E ~ 105°50′E, 26°48′N ~ 26°52′N. 气候为亚热带季风性气候,多年平均气温 14.1℃,多年平均降雨量1 402 mm. 降雨多集中在 5 ~ 10 月,占全年降雨量的 83.6%. 地层以二叠系和三叠系浅海相沉积为主[图 1(b)],第四系覆盖层较薄. 碳酸盐岩分布最广,占总面积的 83%; 碎屑岩地层为 3.12 km^2,仅占总面积的 17%[28]. 三叠系关岭组(T_2g)地层夹有石膏,约占总面积的 17%. 含煤地层($P_3c + l$)分布在流域西南侧[图 1(c)],约占总面积的 6%,煤层中富含黄铁矿等硫化物[25]. 在含煤地层($P_3c + l$)分布的区域有几处废弃的煤洞,洞中有酸性水流出,经落水洞补给地下水[9]. 流域内泉水、岩溶裂隙、落水洞、天窗和地下河管道等岩溶形态发育[图 1(c)]. 八步地下河出口(GW01)流量在 0.1 ~ 1.5 $m^3 \cdot s^{-1}$ 之间[25],为重要饮用水源地.

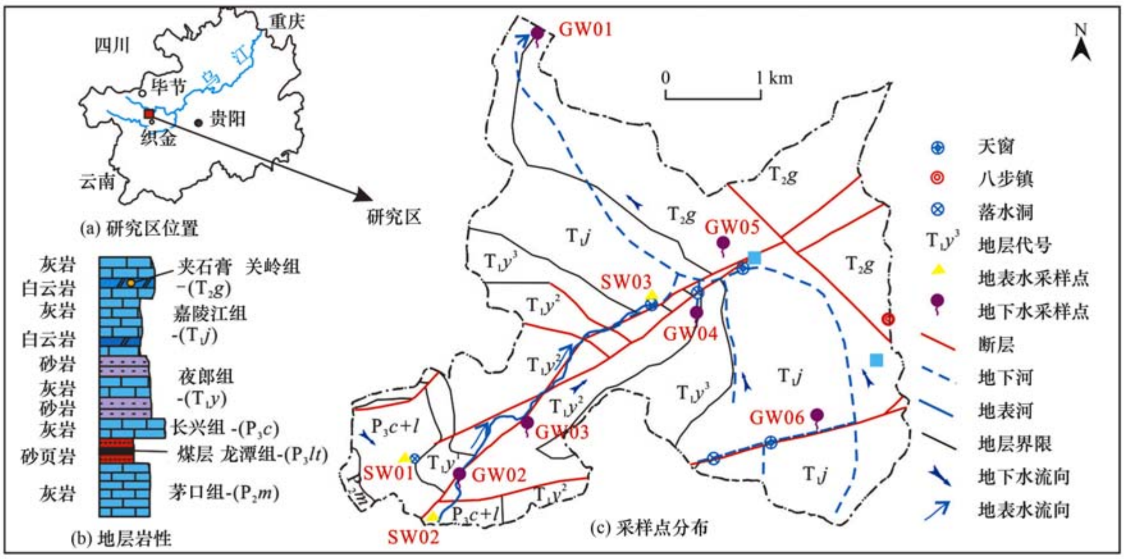


图 1 八步地下河流域水文地质示意

Fig. 1 Hydrogeological map of the Babu underground river basin

2 材料与方法

2.1 样品采集与测试

2014 年丰水期(8 月)和枯水期(11 月)分别采集了 6 个地下水(GW01 ~ GW06)和 3 个地表水(SW01 ~ SW03)样品,采样点分布见图 1(c). 其中,SW01 为废弃煤洞水.

水体的 pH 用 WTW3430 现场测试,精度为 0.01. 阴离子用 500 mL 聚乙烯塑料瓶采集. $\delta^{18}O-H_2O$ 用 50 mL 棕色聚乙烯塑料瓶采集. $\delta^{34}S-SO_4$ 和 $\delta^{18}O-SO_4$ 样用 2 ~ 5 L 棕色塑料瓶采集,过滤后加优级纯 HCl 至 pH < 2,然后加过饱和 $BaCl_2$ 使溶解态 SO_4^{2-} 完全转化为 $BaSO_4$ 沉淀,纯化、冷冻后分析. 取样瓶用过滤(0.45 μm)后的水润洗 3 ~ 4 次后装样. 水样 4℃冷藏待测.

阴离子 SO_4^{2-} 用离子色谱仪(Dionex ICS-1100)测定,精度为 0.2 mg·L^{-1}; $\delta^{18}O-H_2O$ 用 MAT-253 测定,精度优于 0.05%; $\delta^{34}S-SO_4$ 和 $\delta^{18}O-SO_4$ 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‰. $\delta^{18}O-H_2O$ 测试使用的标准物质为 GBW04401、GBW04402 和 GBW04403,$\delta^{34}S-SO_4$ 和 $\delta^{18}O-SO_4$ 测试使用的标准物质为 NBS127. SO_4^{2-} 和 $\delta^{18}O-H_2O$ 样品在自然资源部岩溶地质资源环境监督检测中心测试,$\delta^{34}S-SO_4$ 和 $\delta^{18}O-SO_4$ 样品在中国地质大学(武汉)测试.

2.2 同位素平衡模型

硫化物氧化形成的 SO_4^{2-} 中 O 主要来源于 O_2 和周围的 H_2O,$\delta^{18}O-SO_4$ 值则取决于两者所占的比例. O_2 和 H_2O 所占的相对比例可通过公式(1)求得; 硫化物氧化产生的 $\delta^{18}O-SO_4$ 与 $\delta^{18}O-H_2O$ 值常落在一定范围内[29],可通过公式(2)求得.

$$\delta^{18}O\text{-}SO_4 = x(\delta^{18}O\text{-}H_2O + E\text{-}H_2O) + (1-x)(\delta^{18}O\text{-}O_2 + E\text{-}O_2) \quad (1)$$

$$\delta^{18}O\text{-}SO_4 = 0.69\,\delta^{18}O\text{-}H_2O + 9 \quad (2)$$

$$\delta^{18}O\text{-}SO_4 = \delta^{18}O\text{-}H_2O \quad (3)$$

式中,x 是 H_2O 源所占的比例,$E-H_2O$ 和 $E-O_2$ 分别为来自 H_2O 和 O_2 来源的 $\delta^{18}O$ 富集因子,分别取 4‰和 -11.2‰[29],大气中 $\delta^{18}O-O_2$ 取 23.8‰[30].

3 结果与讨论

3.1 硫酸盐季节变化特征

研究区地表水与地下水 pH 值、SO_4^{2-} 浓度及同位素测试结果列于表 1. SW01 为一废弃煤洞水,pH 值在丰、枯水期分别为 2.7 和 2.32. 地表水 SW02 和 SW03 的 pH 值变化范围为 7.23 ~ 7.82,平均值为 7.53,偏碱性. 丰水期地下水 pH 值介于 6.6 ~ 7.7 之间,平均值为 7.35,略偏碱性; 枯水期值介于 3.37 ~ 7.68 之间,平均值为 6.85.

宋小庆等[31]通过分析3 699个浅层地下水 SO_4^{2-} 浓度发现贵州三叠系中统关岭组(T_2g)膏岩层及二叠系含煤地层(P_3l)中地下水的 SO_4^{2-} 背景值较高,为 69 ~ 164 mg·L^{-1},其他岩溶区背景值相对较低 19 ~ 39 mg·L^{-1}.

地表水 SW02 流经含煤地层(P_3c+l),丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度分别为 256.2 mg·L^{-1} 和 246.5 mg·L^{-1},高于背景值,可能受到了人类活动干扰. SW03 取自受煤洞水补给的地表河流,丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度分别为 150.1 mg·L^{-1} 和 173.8 mg·L^{-1}. 由图 2 可知, SW01 和 SW02 两处 SO_4^{2-} 浓度大于或接近生活饮用水限值(250 mg·L^{-1},GB 5749-2006),已不可饮用.

表 1　八步地表水和地下水 pH、SO_4^{2-} 浓度和同位素组成

Table 1　The pH values, SO_4^{2-} concentrations, and isotopic compositions of surface and groundwater samples from Babu

类型	编号	丰水期					枯水期				
		pH	SO_4^{2-} /mg·L^{-1}	$\delta^{34}S-SO_4$ /‰	$\delta^{18}O-SO_4$ /‰	$\delta^{18}O-H_2O$ /‰	pH	SO_4^{2-} /mg·L^{-1}	$\delta^{34}S-SO_4$ /‰	$\delta^{18}O-SO_4$ /‰	$\delta^{18}O-H_2O$ /‰
地表水	SW01	2.70	705.8	-13.0	-0.5	-6.79	2.32	811.5	-13.2	-2.6	-8.2
	SW02	7.23	256.2	-7.6	9.1	-5.01	7.37	246.5	-9.5	4.0	-6.97
	SW03	7.69	150.1	-10.9	5.4	-7.19	7.82	173.8	-11.7	2.6	-7.92
地下水	GW01	7.54	94.53	3.0	9.0	-8.02	7.47	89.27	3.4	7.9	-8.41
	GW02	6.60	152.8	-14.3	2.8	-8.1	3.37	932.0	-14.8	-0.6	-7.96
	GW03	7.27	136.7	-10.5	6.0	-7.34	7.68	158.8	-11.4	2.3	-8.2
	GW04	7.35	47.22	-6.8	6.7	-8.45	7.51	40.64	-6.9	6.3	-9.09
	GW05	7.70	58.33	16.6	14.4	-8.37	7.68	55.21	16.1	12.2	-8.42
	GW06	7.61	54.06	-5.2	3.5	-8.4	7.39	51.54	-5.6	9.3	-8.27

煤洞水由落水洞补给岩溶含水层后部分经 GW02 流出. 受煤洞水影响,GW02 丰、枯水期 pH 值分别为 6.6 和 3.37,说明枯水期煤洞水所占 GW02 补给水源比例增加,导致 GW02 处 pH 值急剧降低

和 SO_4^{2-} 浓度陡然上升(932 mg·L^{-1}). GW03 虽处于非含煤和石膏地层,但 GW02 处部分地下水可通过导水断裂带补给 GW03,因此 GW03 处丰、枯水期分别为 136.7 mg·L^{-1}和 158.8 mg·L^{-1},远高于背景值. GW05 出露于石膏地层,丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度分别为 58.33 mg·L^{-1}和 55.21 mg·L^{-1},低于背景值,此处受人类活动可以忽略. GW06 处于非含煤和石膏地层,丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度分别为 54.06 mg·L^{-1}和 51.54 mg·L^{-1},高于背景值,可能受到了人类活动的影响. 接受煤洞水补给的 GW01 和 GW03 在岩溶含水层缓冲作用下, SO_4^{2-} 低于 250 mg·L^{-1},但高于不受煤洞水影响的 GW04、GW05 和 GW06.

总体来看,受煤洞水直接影响的 SW01 和 GW02 处 SO_4^{2-} 浓度季节变化明显,枯水期 > 丰水期,其他采样点浓度季节变化相对较弱.

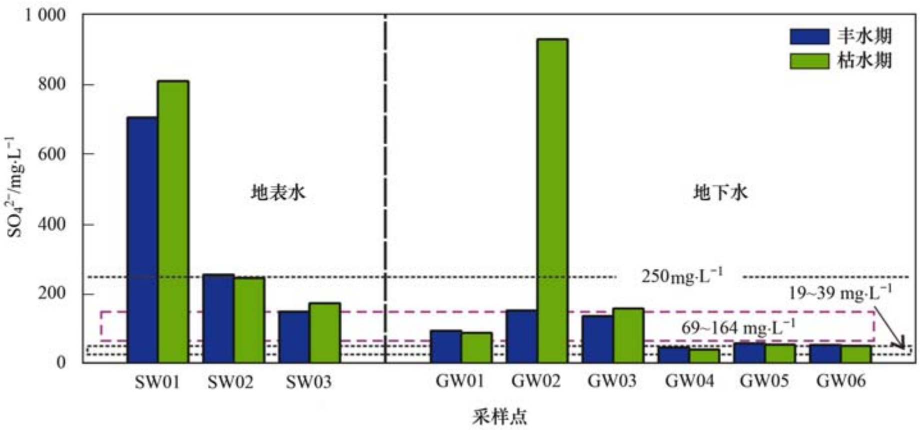


图 2 地表水和地下水中 SO_4^{2-} 浓度季节变化

Fig. 2 Seasonal variation of SO_4^{2-} concentrations in the surface and groundwater samples

3.2 硫氧同位素季节变化特征

地表水 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 值丰水期分别在 -13.0‰~ -7.6‰和 -0.5‰~9.1‰之间,平均值分别为 -10.5‰和 4.7‰; 枯水期分别在 -13.2‰ ~ -9.5‰和 -2.6‰~4.0‰之间,平均值分别为 -11.5‰和 1.3‰. 从平均值看,地表水中 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 值丰水期偏重、枯水期偏轻.

地下水丰水期 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 值分别在 -14.3‰~16.6‰和 2.8‰~14.4‰之间,平均值分别为 -2.9‰和 7.1‰; 枯水期分别在 -14.8‰ ~16.1‰和 -0.6‰~12.2‰之间,平均值分别为 -3.2‰和 6.2‰. 从平均值看,地下水中 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 值也存在丰水期偏重、枯水期偏轻的特征.

S 在好氧环境条件下的生物地球化学过程相对稳定. 与之相比, SO_4^{2-} 在不同的水文地球化学过程中会与周围的 H_2O 和 O_2 存在 O 交换,使 δ^{18}O-SO_4 值发生改变. 如果 SO_4^{2-} 输入端所占比例(来源)发生改变或者存在强烈的硫酸盐细菌还原作用,水体中剩余 SO_4^{2-} 的 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 值会同时发生改变. 如石膏输入的比例增加和硫酸盐细菌还原作用会导致 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 同时偏正,而硫化矿物输入比例增加则会导致 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 相对偏负. 总体来看,地表水和地下水中 δ^{34}S-SO_4 值相对稳定,变化不明显[图 3(a)]. 地表水和地下水中 δ^{18}O-SO_4值存在明显的季节变化特征,丰水期 > 枯水期[图 3(b)]. 地表水和地下水 δ^{34}S-SO_4 与 δ^{18}O-SO_4 不存在同步变化特征,说明在各采样点 SO_4^{2-} 来源相对稳定.

流域内地表水 δ^{18}O-H_2O 值丰、枯水期平均值分别为 -6.33‰和 -6.97‰,地下水平均值分别为 -8.11‰和 -8.39‰(表 1),皆为丰水期 > 枯水期. 因此,流域内样品 δ^{18}O-SO_4 值丰水期大于枯水期可能是夏季偏重的 O 参与硫化物氧化导致,也可能是 SO_4^{2-} 中的 O 直接与周围水体中的 O 交换所致[17,21,29].

3.3 硫酸盐来源

前期研究发现,生活污水、洗涤剂和农业活动带来的化肥和粪肥对流域内水环境中 SO_4^{2-} 的影响可以忽略[9]. 乌江上游土壤硫含量低,成为研究区 SO_4^{2-} 主要输入源的可能性较小[32]. 因此,流域内潜在的主要 SO_4^{2-} 输入源有硫化物、大气沉降和蒸发岩.

在流域西南部的含煤地层分布有废弃的煤洞,煤洞中有酸性水流出补给含水层,部分以泉形式出露后汇入地表溪流,因此煤矿开采导致煤层中黄铁矿氧化可能成为主要的 SO_4^{2-} 来源. SW01 取自其中的一处煤洞水,丰、枯水期 SO_4^{2-} 浓度分别高达

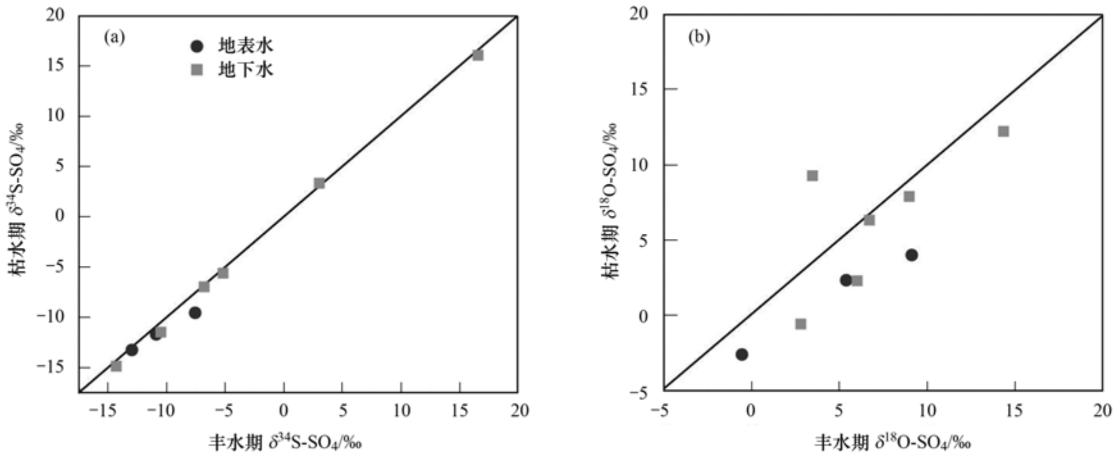


图 3　地表水和地下水中 δ^{34}S-SO$_4$ 与 δ^{18}O-SO$_4$ 季节变化

Fig. 3　Seasonal variation of δ^{34}S-SO$_4$ and δ^{18}O-SO$_4$ values in the surface and groundwater samples

705.8 mg·L^{-1} 和 811.5 mg·L^{-1}，δ^{34}S-SO$_4$ 值分别为 −13.0‰和 −13.2‰，处于贵州省典型硫化物氧化输入端的范围内(−20.4‰~ −2.51‰)[7,33,34]. 图 4 中大部分地表水和少部分地下水处于“硫化物氧化”范围内，且形成的 SO$_4^{2-}$ 中大于 50% 的 O 是来源于周围的 H$_2$O. 另外，已有研究表明当 δ^{18}O-SO$_4$-H$_2$O (δ^{18}O-SO$_4$-H$_2$O ═ δ^{18}O-SO$_4$ − δ^{18}O-H$_2$O) 大于 8‰时，含硫氧化物暴露在一定的氧化环境下，有利于氧化作用的发生[17,18]. 流域内地表水丰、枯水期 δ^{18}O-SO$_4$-H$_2$O 介于 5.6‰~14.1‰之间，平均值为 10‰，表明黄铁矿氧化是流域 SO$_4^{2-}$ 主要来源之一.

贵州地区自上世纪已开始遭受酸雨的影响，现阶段酸雨危害总体减轻，但局部地区仍比较严重[33]. 2014 年 8 月测得流域内雨水中的 SO$_4^{2-}$ 为 12.36 mg·L^{-1}，远高于邻近的贵阳市(6.4 mg·L^{-1}，N = 3)[7] 和南洞地下河流域(4.5 mg·L^{-1}，N = 3)[10]，因此雨水也是 SO$_4^{2-}$ 主要来源之一[图 5(a)]. GW05 位于含有石膏的三叠系关岭组地层

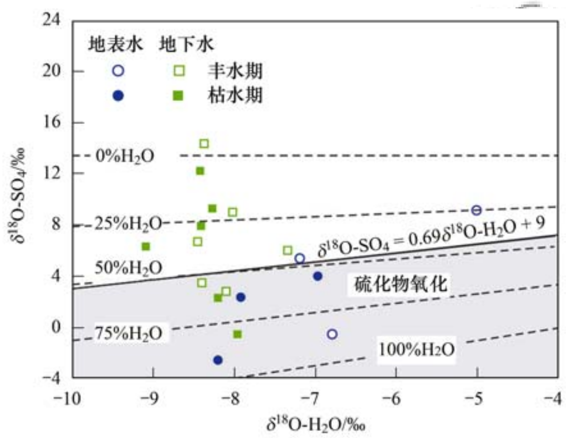


图 4　地表水和地下水中 δ^{18}O-H$_2$O 与 δ^{18}O-SO$_4$ 关系

Fig. 4　The δ^{18}O-H$_2$O vs. δ^{18}O-SO$_4$ for water samples in the basin

[T$_2g$，图 1(c)]，其丰、枯水期 δ^{34}S-SO$_4$ 值分别为 16.6‰和 16.1‰，落在了“石膏溶解”范围[图 5(b)]，石膏也是 SO$_4^{2-}$ 主要来源之一.

地下水出口(GW01)中 SO$_4^{2-}$ 浓度低于受黄铁矿氧化影响的地下水，但大于雨水和受膏岩层影响的地下水[图 5(a)]，其 δ^{34}S-SO$_4$ 与 δ^{18}O-SO$_4$ 值落在

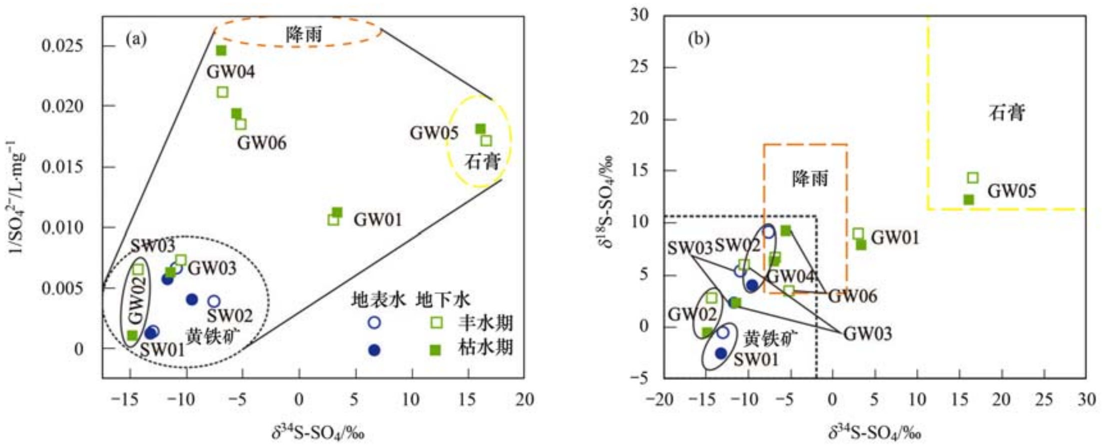


图 5　地表水和地下水中 1/SO$_4^{2-}$ 与 δ^{34}S-SO$_4$ 和 δ^{34}S-SO$_4$ 与 δ^{18}O-SO$_4$ 关系

Fig. 5　The 1/SO$_4^{2-}$ vs. δ^{34}S-SO$_4$ and δ^{34}S-SO$_4$ vs. δ^{18}O-SO$_4$ plots for water samples in the basin

了黄铁矿、雨水和石膏之间[图 5(b)],说明此处不同来源的 SO_4^{2-} 混入明显.

3.4 硫酸盐输入端混入比例

流域内的降雨形成的地表溪流和出露的泉水经各途径补给含水层后最终通过 GW01 流出,GW01 采样点 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 与 $\delta^{18}O\text{-}SO_4$ 值有混合输入源特征. 因此,选取 GW01 代表流域内岩溶水总体特征,计算 SO_4^{2-} 不同输入端贡献比例. 计算公式如下:

$$\delta^{34}S\text{-}SO_{4(GW01)} = a \times \delta^{34}S\text{-}SO_{4(rain)} + b \times \delta^{34}S\text{-}SO_{4(pyrite)} + (1 - a - b) \times \delta^{34}S\text{-}SO_{4(gyp)} \quad (4)$$

式中,a 和 b 分别为雨水和硫化物黄铁矿贡献比例,$\delta^{34}S\text{-}SO_{4(GW01)}$ 为 GW01 的实测值,$\delta^{34}S\text{-}SO_{4(rain)}$ 为贵州省降雨平均值 $-7‰$[9],$\delta^{34}S\text{-}SO_{4(pyrite)}$ 与 $\delta^{34}S\text{-}SO_{4(gyp)}$ 分别为黄铁矿和石膏输入端的值,文中取 SW01 和 GW05 的实测值. 前期已求得 GW01 丰水期雨水、黄铁矿和石膏的贡献比例,分别为 13%、40% 和 47%[9]. 经计算表明,枯水期雨水、黄铁矿和石膏的贡献比例分别为 18%、39% 和 43%(表 2). 流域内丰水期多年平均降雨量为1 172 mm,枯水期仅 230 mm. 雨水的贡献比例枯水期(18%)大于丰水期(13%),可能是由于丰水期雨水稀释作用造成的,与张东等[11]在黄河流域和 Li 等[35]在嘉陵江流域的研究结果一致. 总体来看,地下河出口丰、枯水期 SO_4^{2-} 来源相对稳定,说明受人类干扰较小的情况下,在特定的采样点 SO_4^{2-} 来源季节变化不明显,与流域内采样点 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 值季节变化不明显的特征相对应.

表 2 采样点 GW01 处不同 SO_4^{2-} 来源所占比例

Table 2 Contribution ratios of sulfate from different sources to GW01

时间	贡献比例/%		
	雨水	黄铁矿	石膏
丰水期	13	40	47
枯水期	18	39	43

4 建议

流域内含煤地层主要分布在西南侧地下水补给区,其面积仅占总面积的 6%,但对整个流域地下水的 SO_4^{2-} 贡献高达40%,对流域地下水质的影响不可忽视. 位于补给区的一废弃煤洞水 pH 低至 2.32,SO_4^{2-} 浓度高达 811.5 $mg\cdot L^{-1}$. 当煤洞水(SW01)由岩溶裂隙、落水洞等途径补给含水层,沿岩溶管道、导水断裂带运移而扩大污染范围,使地下水 SO_4^{2-} 浓度上升(GW02 和 GW03). 虽然岩溶区在一定程度上可以缓冲酸性煤洞水带来的负面影响,但当输入量超过岩溶含水层的自净能力时将导致地下水酸化,水质下降[25]. 同时,酸化的地下水可以加速碳酸盐岩溶解,释放 CO_2,成为大气的 CO_2 输入源[25],进而影响全球气候变化. 岩溶含水层因受酸性矿坑水影响而逐渐失去饮用水地位和生态保护功能的案例在国内外皆有报道[17,21]. 因此,当岩溶区出现酸性矿坑水时应当引起足够的重视,可通过以下 3 个方面:①设置氧屏障和使用杀菌剂等手段来阻止黄铁矿氧化,进而减缓酸性矿坑水的形成; ②稀释、曝气和中和等手段治理酸性矿坑水,减缓酸性矿坑水中的污染物浓度; ③寻找新的饮用水源,使其生态环境负面效应降至最低[24,25].

5 结论

(1)SW01、SW02 和 GW02 的 SO_4^{2-} 浓度大于或接近 250 $mg\cdot L^{-1}$,已不可饮用. 受煤洞水直接影响的 SW01 和 GW02 处 SO_4^{2-} 浓度枯水期 > 丰水期且季节变化明显,其他采样点浓度季节变化相对较弱.

(2)地表水 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 与 $\delta^{18}O\text{-}SO_4$ 丰水期平均值分别为 $-10.5‰$和 $4.7‰$; 枯水期分别为 $-11.5‰$和 $1.3‰$. 地下水丰水期 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 与 $\delta^{18}O\text{-}SO_4$ 平均值分别为 $-2.9‰$和 $7.1‰$; 枯水期分别为 $-3.2‰$和 $6.2‰$. 地表水和地下水中 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 与$\delta^{18}O\text{-}SO_4$ 值都存在丰水期偏重、枯水期偏轻的特征. 流域内地表水和地下水中各采样点 $\delta^{34}S\text{-}SO_4$ 值相对稳定,而 $\delta^{18}O\text{-}SO_4$ 值季节变化较大.

(3)硫氧同位素特征表明地表水和地下水中 SO_4^{2-} 主要来自于石膏的溶解、硫化物的氧化和雨水. 其中,枯水期在流域总出口石膏、硫化物和雨水所占的比例分别为 43%、39% 和 18%. 与丰水期相比变化不明显,表明流域出口 SO_4^{2-} 来源相对稳定.

(4)当来自矿坑的酸性水超过岩溶含水层缓冲能力时,会导致岩溶水水质下降,应当采取相应措施对岩溶区的矿坑水进行治理.

参考文献:

[1] Ford D, Williams P. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.

[2] Krouse H R, Grinenko V A. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.

[3] 颜泽龙, 韩晓昆, 岳甫均, 等. 西南喀斯特农业区大气降水化学及硫同位素组成特征[J]. 地球与环境, 2019, **47**(6): 811-819.
Yan Z L, Han X K, Yue F J, *et al*. Aquatic chemistry and sulfur isotope composition of precipitation in a karstic agricultural area, Southwest China[J]. Earth and Environment, 2019, **47**(6): 811-819.

[4] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking-water quality (4th ed.)[M]. Geneva: WHO Press, 2011.

[5] Gammons C H, Duaime T E, Parker S R, *et al*. Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA[J].

Chemical Geology, 2010, **269**(1-2): 100-112.

[6] Rock L, Mayer B. Identifying the influence of geology, land use, and anthropogenic activities on riverine sulfate on a watershed scale by combining hydrometric, chemical and isotopic approaches[J]. Chemical Geology, 2009, **262**(3-4): 121-130.

[7] Liu C Q, Lang Y C, Satake H, *et al*. Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang, SW China: combined $\delta^{37}Cl$ and $\delta^{34}S$ approach[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(15): 5421-5427.

[8] Torres-Martínez J A, Mora A, Knappett P S K, *et al*. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. Water Research, 2020, **182**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115962.

[9] 任坤, 潘晓东, 兰干江, 等. 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[J]. 地质学报, 2016, **90**(8): 1922-1932.
Ren K, Pan X D, Lang G J, *et al*. Sulfate concentrations and source identification in different water bodies of the Chadianqiao underground river basin in central Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, **90**(8): 1922-1932.

[10] Jiang Y J. Sources of sulfur in the Nandong underground river system, Southwest China: a chemical and isotopic reconnaissance [J]. Applied Geochemistry, 2012, **27**(8): 1463-1470.

[11] 张东, 黄兴宇, 李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源[J]. 水科学进展, 2013, **24**(3): 418-426.
Zhang D, Huang X Y, Li C J. Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes[J]. Advances in Water Science, 2013, **24**(3): 418-426.

[12] Li X Q, Zhou A G, Gan Y Q, *et al*. Controls on the $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved sulfate in the quaternary aquifers of the North China Plain[J]. Journal of Hydrology, 2011, **400**(3-4): 312-322.

[13] Zhang D, Li X D, Zhao Z Q, *et al*. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain[J]. Applied Geochemistry, 2015, **52**: 43-56.

[14] Meyer H, Strauss H, Hetzel R. The role of supergene sulphuric acid during weathering in small river catchments in low mountain ranges of Central Europe: Implications for calculating the atmospheric CO_2 budget[J]. Chemical Geology, 2009, **268**(1-2): 41-51.

[15] Tuttle M L W, Breit G N, Cozzarelli I M, *et al*. Processes affecting $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA [J]. Chemical Geology, 2009, **265**(3-4): 455-467.

[16] Bottrell S, Tellam J, Bartlett R, *et al*. Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK[J]. Applied Geochemistry, 2008, **23**(8): 2382-2394.

[17] Sun J, Kobayashi T, Strosnider W H J, *et al*. Stable sulfur and oxygen isotopes as geochemical tracers of sulfate in karst waters [J]. Journal of Hydrology, 2017, **551**: 245-252.

[18] Vengosh A, Lindberg T T, Merola B R, *et al*. Isotopic imprints of mountaintop mining contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(17): 10041-10048.

[19] 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什三角洲地下水 SO_4^{2-} 化学特征及来源[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3550-3558.
Wei X, Zhou J L, Nai W H, *et al*. Chemical characteristics and sources of groundwater sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang [J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3550-3558.

[20] 刘静, 李思亮, 钟君, 等. 西江上游河水中硫酸盐来源及其对化学风化的影响[J]. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 714-722.
Liu J, Li S L, Zhong J, *et al*. Sulfate sources and its impacts on chemical weathering in water of the upper reaches of Xijiang River[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, **37**(3): 714-722.

[21] Gammons C H, Brown A, Poulson S R, *et al*. Using stable isotopes (S, O) of sulfate to track local contamination of the Madison karst aquifer, Montana, from abandoned coal mine drainage[J]. Applied Geochemistry, 2013, **31**: 228-238.

[22] 马燕华, 苏春利, 刘伟江, 等. 水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4690-4699.
Ma Y H, Su C L, Liu W J, *et al*. Identification of sulfate sources in the groundwater system of Zaozhuang: evidences from isotopic and hydrochemical characteristics[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4690-4699.

[23] 李瑞, 肖琼, 刘文, 等. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2877-2886.
Li R, Xiao Q, Liu W, *et al*. Using $\delta^{34}S\text{-}SO_4^{2-}$ and to trace the sources of sulfur and nitrate in Lihu Lake undergound water, Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 2877-2886.

[24] Sun J, Takahashi Y, Strosnider W H J, *et al*. Tracing and quantifying contributions of end members to karst water at a coalfield in Southwest China[J]. Chemosphere, 2019, **234**: 777-788.

[25] Ren K, Zeng J, Liang J P, *et al*. Impacts of acid mine drainage on karst aquifers: evidence from hydrogeochemistry, stable sulfur and oxygen isotopes [J]. Science of the Total Environment, 2021, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143223.

[26] Yang P H, Li Y, Groves C, *et al*. Coupled hydrogeochemical evaluation of a vulnerable karst aquifer impacted by septic effluent in a protected natural area[J]. Science of the Total Environment, 2019, **658**: 1475-1484.

[27] 方尚武, 李强, 王若帆, 等. 贵州高硫酸盐地区寻找安全饮用水方法的探讨[J]. 中国岩溶, 2019, **38**(3): 388-393.
Fang S W, Li Q, Wang R F, *et al*. Discussion on the method of searching for safe drinking water in high-sulfate areas of Guizhou Provinces[J]. Carsologica Sinica, 2019, **38**(3): 388-393.

[28] 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 等. 碳氮氧同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2268-2275.
Ren K, Pan X D, Liang J P, *et al*. Sources and fate of nitrate in groundwater in a typical karst basin: Insights from carbon, nitrogen, and oxygen isotopes [J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2268-2275.

[29] Taylor B E, Wheeler M C. Sulfur-and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States [A]. In: Alpers C N, Blowes D W (Eds.). Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

[30] Horibe Y, Shigehara K, Takakuwa Y. Isotope separation factor of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen[J]. Journal of Geophysical Research, 1973, **78**(15): 2625-2629.

[31] 宋小庆, 彭钦, 王伟, 等. 贵州岩溶区浅层地下水氯化物及硫酸盐环境背景值[J]. 地球科学, 2019, **44**(11): 3926-3938.
Song X Q, Peng Q, Wang W, *et al*. Analysis of environmental background values of chloride and sulfate in shallow groundwater in karst area of Guizhou[J]. Earth Science, 2019, **44**(11): 3926-3938.

[32] 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.
Jiang Y K, Liu C Q, Tao F X. Sulfur isotope composition characters of Wujiang River water in Guizhou province[J]. Advances in Water Science, 2007, **18**(4): 558-565.

[33] Ren K, Pan X D, Zeng J, *et al*. Contaminant sources and processes affecting spring water quality in a typical karst basin (Hongjiadu Basin, SW China): insights provided by hydrochemical and isotopic data[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(30): 31354-31367.

[34] Hong Y T, Zhang H B, Zhu Y X. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1993, **12**(1): 51-59.

[35] Li X D, Liu C Q, Liu X L, *et al*. Identification of dissolved sulfate sources and the role of sulfuric acid in carbonate weathering using dual-isotopic data from the Jialing River, Southwest China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, **42**(3): 370-380.

HUANJING KEXUE Vol. 42 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2021

CONTENTS