

## 基于多元稳定同位素的喀斯特高原水库不同年份硫酸盐来源定性与定量解析\*

孔杰<sup>1,2</sup>, 周忠发<sup>1,2\*1</sup>, 王艳碧<sup>1,2</sup>, 李锐<sup>1,2</sup>, 李梨<sup>1,2</sup>, 张心乐<sup>1,2</sup>, 丁彩霞<sup>1,2</sup>, 解茹凯<sup>1,2</sup>, 孙耀鹏<sup>1,2</sup>, 曹卫堂<sup>1,2</sup>

(1: 贵州师范大学地理与环境科学学院/喀斯特研究院, 贵阳 550001)

(2: 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550001)

**摘要:** 水体接纳较多硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )会导致水环境质量恶化。研究采集 2019 至 2023 年西南喀斯特地区平寨水库流域水体样品和降水样品、污水样品等, 分析监测期间水体理化指标和硫酸盐硫氧同位素( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ )、水氢氧同位素( $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ )、溶解无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )特征, 对水体  $\text{SO}_4^{2-}$  来源进行定性和定量研究。流域水化学类型以  $\text{Ca}-\text{HCO}_3$  型和  $\text{Ca}-\text{HCO}_3-\text{SO}_4$  型为主, 水化学特征受碳酸盐岩溶蚀的影响。同位素特征揭示了平寨水库流域  $\text{SO}_4^{2-}$  的生物地球化学过程以氧化作用为主(硫化物氧化时, 平均 61% 的氧来自周围水体), 监测期间流域  $\text{SO}_4^{2-}$  来源以硫化物氧化、土壤有机硫和农业硫肥为主。定量计算结果表明硫化物氧化平均贡献率最高(72.9%), 其次为土壤有机硫(14.1%)和农业硫肥(12.9%)。不确定性分析结果表明农业硫肥的贡献率最稳定, 硫化物氧化的贡献率表现出较大的不确定性。研究结果可为平寨水库及类似喀斯特地区水环境质量保护提供数据参考和科学依据。

**关键词:** 硫氧同位素; 贝叶斯稳定同位素混合模型; 地球化学过程; 硫酸盐溯源; 喀斯特高原水库

### Qualitative and Quantitative Analysis of Sulfate Sources in Reservoirs on the Karst Plateau in Different Years Based on Multiple Stable Isotopes

Kong Jie<sup>1,2</sup>, Zhou Zhongfa<sup>1,2\*</sup>, Wang Yanbi<sup>1,2</sup>, Li Rui<sup>1,2</sup>, Li Li<sup>1,2</sup>, Zhang Xinyue<sup>1,2</sup>, Ding Caixia<sup>1,2</sup>, Xie Rukai<sup>1,2</sup>, Sun Yaopeng<sup>1,2</sup> & Cao Weitang<sup>1,2</sup>

(1: School of Geography & Environmental Science/School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

(2: The State Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

**Abstract:** The influx of a large amount of sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) into water bodies will inevitably deteriorate the water environment quality. Between 2019 and 2023, water samples from the Pingzhai Reservoir Basin in the southwestern karst area, precipitation samples, and sewage samples were collected. We analyzed the physical and chemical indicators of the water bodies, as well as the characteristics of sulfate sulfur and oxygen isotopes ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ), hydrogen and oxygen isotopes of water ( $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), and dissolved inorganic carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) during the monitoring period. We conducted qualitative and quantitative studies on the sources of  $\text{SO}_4^{2-}$  in water bodies. The hydrochemical types of the basin are mainly of the  $\text{Ca}-\text{HCO}_3$

\* 2025-01-26 收稿;2025-05-10 收修改稿。

贵州省研究生科研基金(黔教合 YJSKYJJ[2024]154)、贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2023]一般 218)、贵州省 2025 年度中央引导地方科技发展资金项目(黔科合中引地[2025]031)、贵州省重点实验室建设项目(黔科合平台[2025]014)和国家自然科学基金项目(42161048)联合资助。

\*通信作者; E-mail: fa6897@gznu.edu.cn

type and Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> type, and the hydrochemical characteristics are influenced by the dissolution of carbonate rocks. It is clear that the biogeochemical process of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the Pingzhai Reservoir Basin is dominated by oxidation. On average, 61% of the oxygen comes from the surrounding water bodies when sulfides are oxidized. The monitoring period clearly showed that the main sources of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the basin are sulfide oxidation, soil organic sulfur, and agricultural sulfur fertilizers. Quantitative calculations definitively show that sulfide oxidation has the highest average contribution rate (72.9%), followed by soil organic sulfur (14.1%) and agricultural sulfur fertilizers (12.9%). The uncertainty analysis clearly shows that the contribution rate of agricultural sulfur fertilizers is the most stable, while that of sulfide oxidation shows relatively large uncertainty. The research results definitively provide data reference and scientific basis for protecting the water environment quality in the Pingzhai Reservoir and similar karst areas.

**Keywords:** Sulphur-oxygen isotopes; Bayesian stable isotope mixing models; Geochemical processes; Sulphate traceability; Karst plateau reservoirs

水体硫酸盐(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的浓度状况会直接影响饮水安全和生态安全，硫酸盐浓度过高是造成水质退化的主要原因之一，地表水或饮用水中高浓度的硫酸盐还会对矿物风化、侵蚀过程和全球碳循环等产生不利影响<sup>[1,2]</sup>。不合理的采矿、过量施用化肥等人类活动会使硫酸盐在水体中的浓度增加，有效识别水环境中硫酸盐的来源、从源头控制水体硫酸盐浓度，对于保障水环境的良性循环发展具有重要意义<sup>[3,4]</sup>。

水环境中硫酸盐主要有自然和人为来源两种，准确识别硫酸盐污染源是保障水环境质量稳定的前提。天然来源包括大气中含硫化合物的干、湿沉降，土壤有机硫的降解和矿化，硫化物氧化，蒸发岩溶解和火山活动等<sup>[2-5]</sup>。人为来源包括生活污水，化肥和粪肥，洗涤剂，矿山排水等<sup>[5,6]</sup>。传统的硫酸盐溯源方法是通过水化学特征与地质背景相结合来进行判断，方法简单快捷但精度较差。后来又由单一的通过硫酸盐硫同位素( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ )特征判断发展为硫酸盐硫氧同位素( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ )相结合的双同位素方法进行溯源识别与地球化学特征识别，虽然不同来源的硫酸盐同位素范围存在部分重叠，但由于同位素独一无二的“指纹”特征，使其被广泛应用<sup>[7,8]</sup>。

一些学者已经运用  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  在中国长江流域<sup>[4]</sup>、黄河流域<sup>[9]</sup>、西江流域<sup>[10]</sup>以及美国密西西比河流域<sup>[11]</sup>追踪了水体的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>来源，在湖泊<sup>[12,13]</sup>、地下水<sup>[14-16]</sup>和采煤区<sup>[17-19]</sup>也得到运用。但结合贝叶斯稳定同位素混合模型定量评估 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>来源的报道较少<sup>[20]</sup>，贝叶斯稳定同位素混合模型可以同时考虑多个来源（三种以上）的贡献比例和同位素的分馏效应，两相结合更有利于解释水体中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的来源。此外，对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  缺乏长时间序列的采样分析可能会导致对硫酸盐的来源和生物地球化学过程的结论存在偏差。例如，构建贝叶斯稳定同位素混合模型需要输入平均同位素组成，以此用来约束异常值的影响。采样频次低或持续时间短可能会使模型结果偏向某个季节或年份。因此，本研究通过累积 2019 年至 2023 年的长时间序列数据，并采集雨水、生活污水和煤矿排水等样品，进行离子浓度与同位素的分析测试，获得相应数据，对研究区水体 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的来源进行定性与定量分析。

针对水环境状况及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>来源的研究具有重要的现实意义。首先，平寨水库地处西南岩溶区，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。在贵州部分地区，岩溶水中离子与硫酸盐浓度超标已成为重要水环境问题<sup>[21,22]</sup>。其次，平寨水库流域碳酸盐岩广布。碳酸盐岩是全球最大的碳库，硫酸可以参与溶蚀碳酸盐岩，但此过程并不消耗大气或土壤 CO<sub>2</sub>，相反有可能向大气排放 CO<sub>2</sub> 成为碳源，进而影响全球碳循环。探究硫酸盐来源是后续研究硫酸对岩溶碳循环影响的先决条件。最后，全球约有 25% 的人口依赖岩溶水，中国南方就有超过 1 亿人生活在岩溶区，岩溶水在提供水源和维护生态平衡方面起着重要作用<sup>[22]</sup>。平寨水库作为黔中水利枢纽的源头水库，对于解决岩溶区工程性缺水问题和保障水资源安全至关重要。因此，本研究旨在：（1）探究监测期间水体离子浓度变化情况和水化学类型特征；（2）使用同位素技术揭示 2019 年至 2023 年水体硫酸盐的主要来源；（3）确定水体硫酸盐来源的比例贡献；（4）分析硫酸盐的氧化与还原作用。研究可为该流域及其他岩溶区水体 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>示踪及水资源保护提供参考。

## 1 材料与方法

## 1.1 研究区概况

平寨水库地处云南高原向黔中高原过渡斜坡带上的深切峡谷区，具有灌溉、饮用水供给、发电等功能。该水库由五条河流筑坝而成，按逆时针分别为纳雍河、水公河、张维河、白水河和扈家河（图1）。坝址处河床高度约为海拔1189m，死水位1305m，最高蓄水位1331m，总库容10.89亿m<sup>3</sup>，年调水量5.51亿m<sup>3</sup>。平寨水库流域主要土地利用类型为林地和耕地，其中，洼地、山谷地带以及周围的缓坡是农业活动的主要区域。粮食作物有水稻、玉米、马铃薯等，经济作物有烟叶、油菜、辣椒等。施用肥料主要为复合肥、氮肥和尿素，在流域范围内分布有城镇、村庄等居民点和煤矿、洗煤厂等，存在点源和非点源污染风险<sup>[21]</sup>。

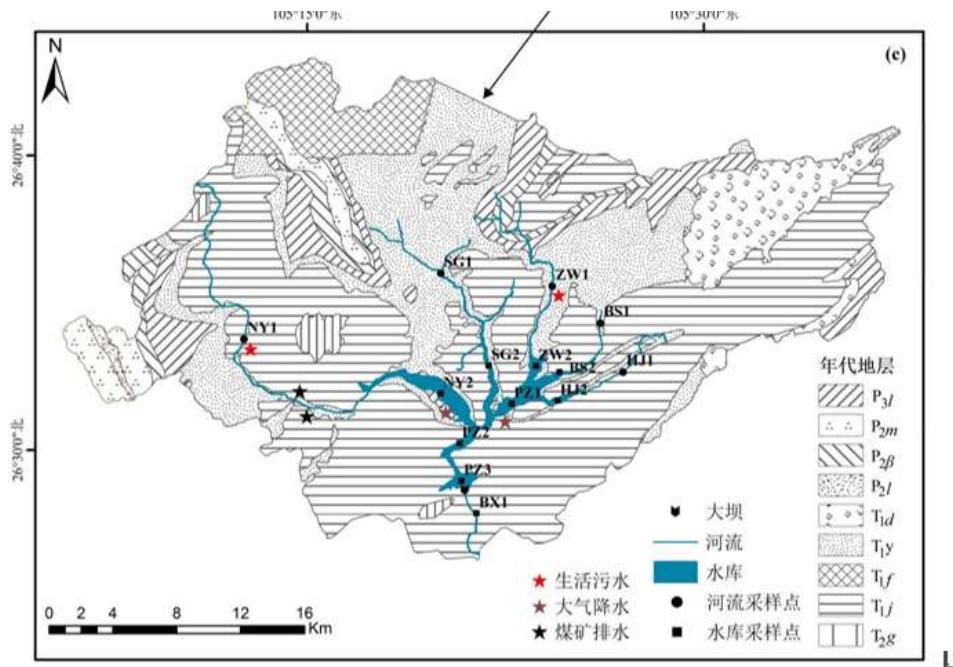


图1 研究区概况及采样点分布 (平寨水库流域)

Fig.1 Overview of the study area and distribution of sampling points (Pingzhai Reservoir Basin)

平寨水库流域属于构造溶蚀—侵蚀中低山峡谷地貌，伴随有褶皱发育。区域内二叠系和三叠系碳酸盐岩（石灰岩和白云岩）出露广泛，同时还分布有页岩、砂岩、煤等碎屑岩，煤层中富含黄铁矿等硫化物<sup>[23]</sup>。岩溶形态主要有峰丛洼地、落水洞、漏斗、溶洞及岩溶管道系统。研究区处于亚热带季风气候区，夏季高温多雨，冬季温和少雨，受季风气候影响，降雨具有季节性差异。5~8月份为流域丰水期，11~2月流域枯水期，其余月份为流域平水期。

## 1.2 样品采集与分析

于2019年8月和12月、2021年8月和11月、2023年7月和11月进行6次野外采样，每次采集14个样品，共计84个样品。采样活动在降水事件发生一周之后进行，并且采样当天没有降水。为方便统计与分析，将2019年8月、2021年8月和2023年7月的样品认定为丰水期水样，2019年12月、2021年11月和2023年11月的样品认定为枯水期水样。采样点设置如下：在河流上游分别设置一个河流水采样点(HJ1、BS1、ZW1、SG1、NY1)，在河流入库处各设置一个采样点(HJ2、BS2、ZW2、SG2、NY2)，在库区设置3个采样点(PZ1、PZ2、PZ3)，在库区出口处设置1个采样点(BX1)。

所有采集水样用0.45μm滤膜过滤后装入用去离子水预先清洗过的棕色聚乙烯采样瓶中，冷藏待测。其中，用于阳离子浓度测定的水样中加入HNO<sub>3</sub>使pH<2，防止重金属离子水解沉淀和被器壁吸附。用于测定溶解无机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ )的水样中加入2滴HgCl<sub>2</sub>以抑制微生物活性。利用WTW Multi3430型多参数水质分析仪野外现场测定水体pH、水温(WT)、电导率(EC)和溶解氧(DO)，精度分别为0.001pH单位、0.1°C、1μs/cm和0.01 mg/L。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度采用德国Merck碱度计现场滴定，精度为0.1 mmol/L。阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)由电感耦合等离子体原子发射光谱仪(VISTA-MPX, Varian, USA)测定，精度为

$\pm 5\%$ 。阴离子( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )由离子色谱仪(ICS-90, Dionex, USA)测定, 精度为 $\pm 3\%$ 。

水体氢氧同位素( $\delta \text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ )测定在液态水同位素分析仪(TLWIA-912, ABB, CAN)上完成, 测试精度分别为 $0.2\text{\textperthousand}$ 和 $0.1\text{\textperthousand}$ ,  $\delta \text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 结果以维也纳标准平均海水(V-SMOW)标准表示。水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 测定方法是在进样瓶中(已抽真空)加入纯度为100%的磷酸并吹入高纯氦气, 用注射器往进样瓶中注入20mL水样, 然后放置在60°C的水浴烧杯中加热, 将反应生产的CO<sub>2</sub>气体进行冷阱分离, 用氦气载入Finnigan MAT253气体同位素质谱仪中进行测定,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 结果以(V-PDB)为参照标准, 精度优于 $\pm 0.2\text{\textperthousand}$ 。

用于测定 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的水样中先加入纯HCl以去除无机碳, 加入10%的BaCl<sub>2</sub>溶液, 静置4小时以上沉淀BaSO<sub>4</sub>。将净化后的BaSO<sub>4</sub>沉淀用纯水漂洗去除Cl<sup>-</sup>, 并在800°C的马弗炉中灼烧2小时。运用Delta V Plus IRMS(Thermo Scientific, USA)测定硫酸盐的硫氧同位素, 采用国际标准NBS-127对原始 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值进行归一化处理,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 利用IAEA标准物质(NBS27, IAEA-S05和IAEA-S06)进行校准和归一化。 $\delta^{34}\text{S}$ 以(V-CDT)为参照标准, 精度优于 $\pm 0.2\text{\textperthousand}$ 。以上检测均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。

### 1.3 数据处理与分析

文章数据统计分析采用IBM SPSS Statistics 29和OriginPro 2024来完成, 通过Kolmogorov-Smirnov(K-S)进行正态分布检验, 选择Spearman系数分析水体理化指标之间的相关性; 采用ArcGIS 10.8和OriginPro 2024完成图件绘制; 硫酸盐各端元贡献率计算采用贝叶斯稳定同位素混合模型, 该模型是基于Rstudio统计软件运行, 其可考虑同位素的分馏效应, 降低结果的不确定性, 并能综合评价多种端元的影响<sup>[24]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 基本理化指标变化特征及水化学类型

平寨水库理化指标变化特征如图2所示。WT变化规律与季节变化一致, 呈现丰水期高、枯水期低的特征。pH值在7.58~9.06之间, 平均值为8.53, 总体呈弱碱性, 反映了碳酸盐岩溶解对水体的影响。EC值季节差异较大, 监测期间变化范围在197~592μS/cm之间, 平均值为348μS/cm, 时间上表现为枯水期(374μS/cm)>丰水期(322μS/cm), 这是受丰水期水体稀释作用的影响。DO的变化范围在6.68~11.99mg/L之间, 平均值为8.79mg/L, 水体总体处于好氧环境。除EC外, WT、pH和DO总体均呈现库区大于河流的特征。

$\text{HCO}_3^-$ 为主要阴离子, 浓度范围在67.1~219.6 mg/L之间, 平均值为132.2mg/L, 2019年当量浓度约占阴离子总当量浓度的66.7%, 2021和2023年分别为56.3%和58.1%。 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度范围在11.8~130.6 mg/L之间, 平均值为57.7mg/L, 2019年当量浓度约占阴离子总当量浓度的23.7%, 2021和2023年分别为33.6%和31.9%。 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 占比均较低。 $\text{Ca}^{2+}$ 为主要的阳离子, 浓度范围在12.6~78.6 mg/L之间, 平均值为49.4mg/L, 2019年当量浓度约占阳离子总当量浓度的69.9%, 2021和2023年分别为65.8%和66.3%。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{K}^+$ 浓度较低, 占比均不超过25%。

平寨水库流域广泛露出碳酸盐岩, 并且有煤层分布, 水体离子组成和水化学特征很大程度受流域地质背景的影响。主要阳离子浓度 $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^+$ , 主要阴离子浓度 $\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Cl}^-$ , 基于舒卡列夫水化学分类方法计算出平寨水库2019年水化学类型为Ca-HCO<sub>3</sub>型, 但随着水体中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的增加, 2021和2023年水化学类型逐渐转变为Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>型。通常情况下, 受碳酸盐岩溶蚀的影响,  $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 为水体优势阳离子。但平寨水库 $\text{Na}^+$ 浓度较高, 表明水体离子特征受到煤矿排水的影响, 这也是 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度增加的原因。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 可以用来指示人类活动对水体离子特征的影响, 从2019年到2023年,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度呈波动上升趋势, 表明近年来人为活动影响加剧。

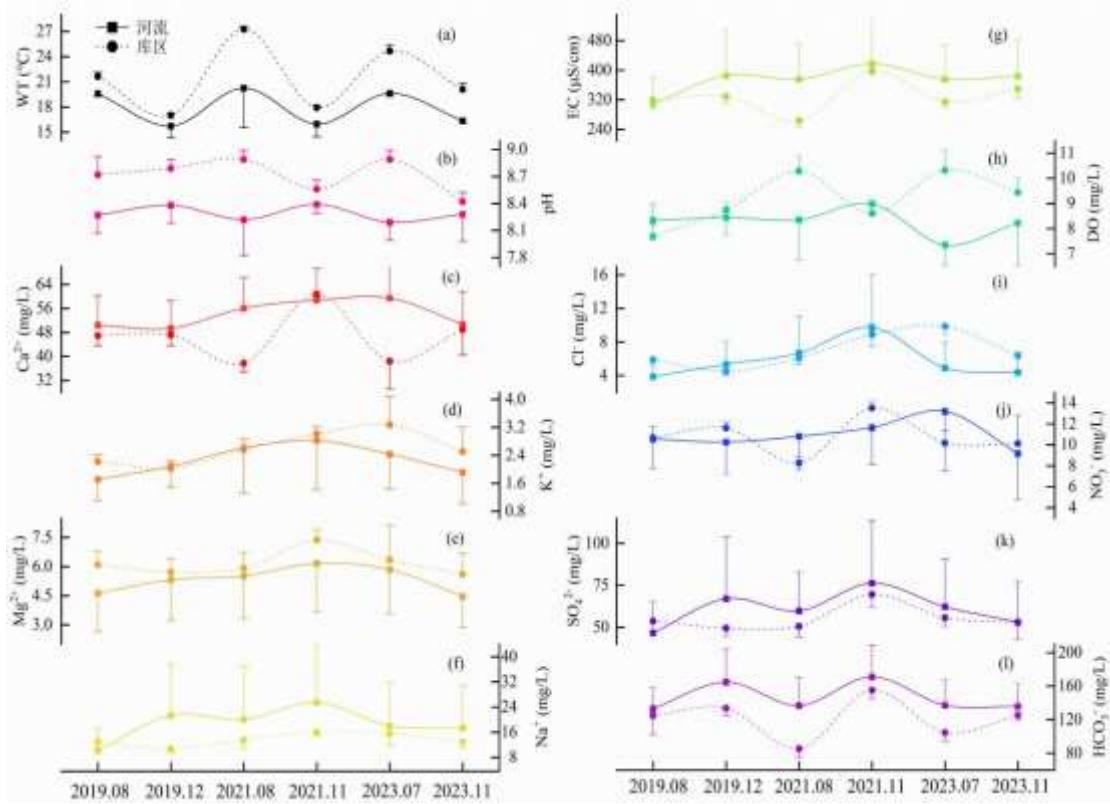


图 2 平寨水库理化指标年际变化特征

Fig.2 Annual variation characteristics of physical and chemical indicators in Pingzai Reservoir

## 2.2 水体离子来源与特征

将水样分为丰水期和枯水期两部分，分别进行相关性分析，结果如图 3 所示。相关性较好的水体离子反映了相同物质来源和生化过程，对离子来源具有一定指示意义。 $\text{Ca}^{2+}$ 与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ 具有较好的相关性，表明流域内碳酸盐岩溶解对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与  $\text{HCO}_3^-$ 的控制作用，同时人为活动产生的硫酸和硝酸也共同参与了碳酸盐岩溶蚀<sup>[25]</sup>。同时，EC 与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{HCO}_3^-$ 的正相关关系，pH 与  $\text{Ca}^{2+}$ 的负相关关系也表明水岩反应的存在<sup>[26]</sup>。 $\text{Cl}^-$ 与  $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 具有较好的正相关性，表明流域内农业活动和煤矿开采对水体离子组成的影响。 $\text{Na}^+$ 与  $\text{SO}_4^{2-}$ 存在正相关关系，表明其来源具有相似性。

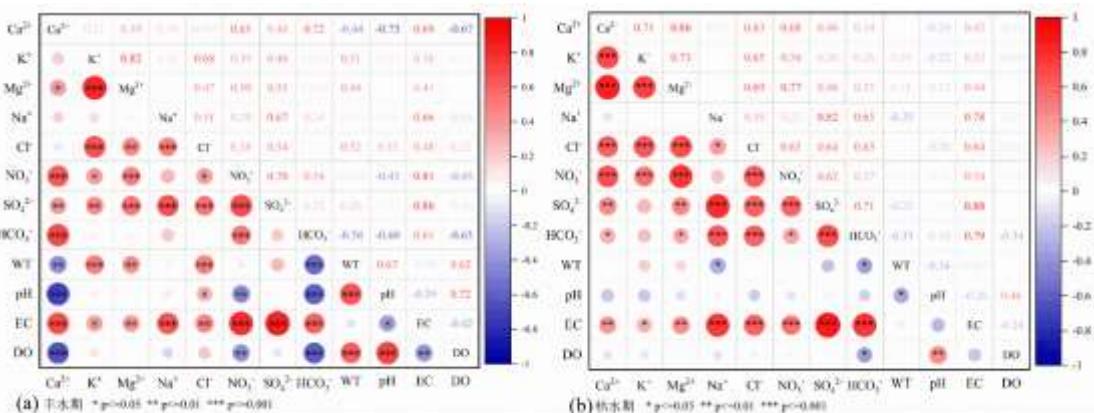


图 3 平寨水库主要离子相关性热图

Fig.3 Main ion correlation heat maps of Pingzai reservoir

由图 4(a)和(b)可知，平寨水库水文地球化学特征主要受碳酸盐岩溶蚀的影响，有少数点位接近硅酸岩溶蚀端元，但影响有限。碳酸盐岩类型可以用  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 与  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值关系进行分辨<sup>[19]</sup>，图 4(c)

显示平寨水库流域主要受石灰岩溶蚀的影响，这与流域地质背景相符。

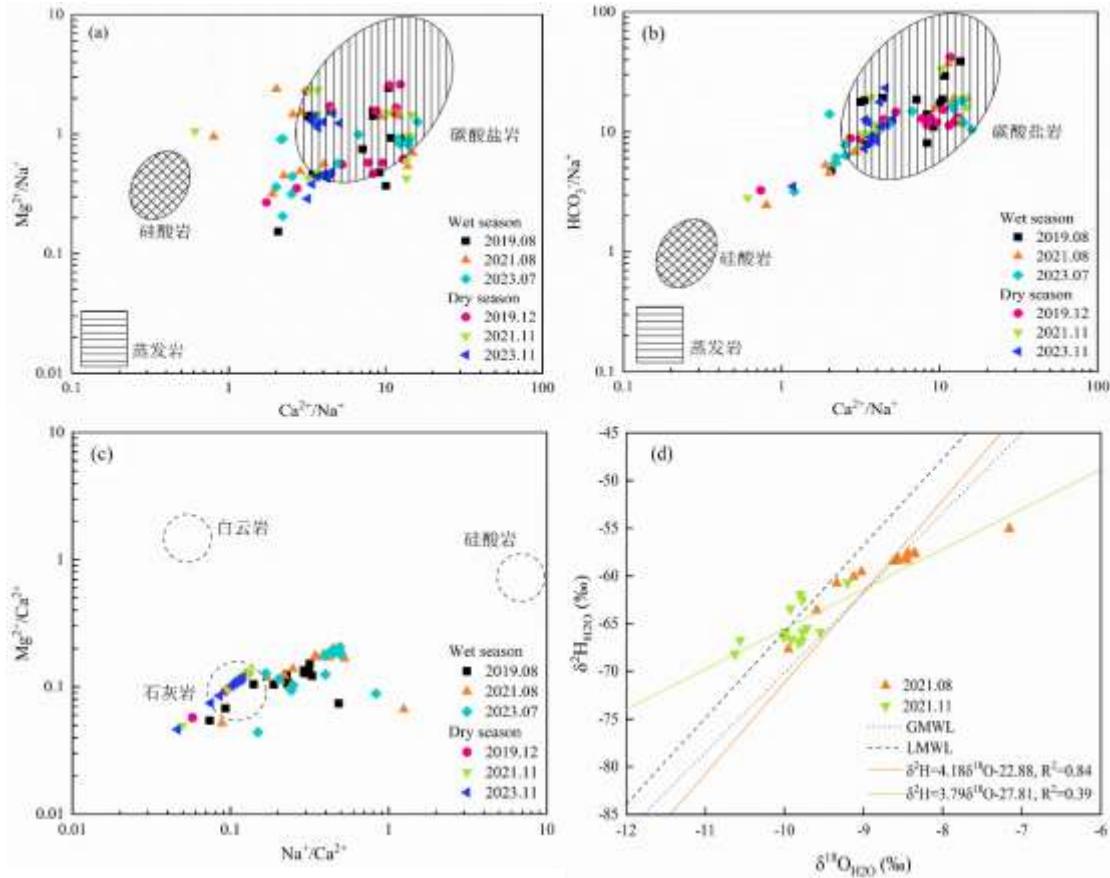


图 4 平寨水库  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  与  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  与  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  以及  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的关系

Fig.4. The relationship between  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  and  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  
and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  in Pingzhai Reservoir

### 2.3 同位素特征

由表 1 可知，平寨水库 2019 年 8 月和 12 月  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的值分别在  $-9.45\text{\textperthousand} \sim -2.73\text{\textperthousand}$  和  $-8.79\text{\textperthousand} \sim -1.72\text{\textperthousand}$  之间，平均值分别为  $-4.91\text{\textperthousand}$  和  $-5.83\text{\textperthousand}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  浓度平均值分别为  $50.66\text{mg/L}$  和  $56.99\text{mg/L}$ 。2021 年 8 月和 11 月  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的值分别在  $-8.71\text{\textperthousand} \sim -2.19\text{\textperthousand}$  和  $-7.51\text{\textperthousand} \sim -0.33\text{\textperthousand}$  之间，平均值分别为  $-4.72\text{\textperthousand}$  和  $-3.91\text{\textperthousand}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  浓度平均值分别为  $54.49\text{mg/L}$  和  $72.41\text{mg/L}$ 。2023 年 7 月和 11 月  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的值分别在  $-8.13\text{\textperthousand} \sim -7.52\text{\textperthousand}$  和  $-7.78\text{\textperthousand} \sim -0.72\text{\textperthousand}$  之间，平均值分别为  $-1.39\text{\textperthousand}$  和  $-4.23\text{\textperthousand}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  浓度平均值分别为  $58.49\text{mg/L}$  和  $58.68\text{mg/L}$ 。黄河干流水体  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的值在  $8.3\text{\textperthousand} \sim 11.2\text{\textperthousand}$  之间，平均值为  $9.1\text{\textperthousand}$ <sup>[9]</sup>，山西辛安泉域的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  平均值为  $14.46\text{\textperthousand}$ <sup>[27]</sup>。平寨水库流域的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值低于中国北方地区河流水的硫同位素值，与西南地区八步地下河的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值 ( $-13.0\text{\textperthousand} \sim -7.6\text{\textperthousand}$ )<sup>[2]</sup> 和西江流域的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值 ( $-9.69\text{\textperthousand} \sim 7.88\text{\textperthousand}$ )<sup>[10]</sup> 较为接近。

表 1 不同时期平寨水库理化指标与同位素特征

Tab.1 Physicochemical indexes and isotopic characteristics of Pingzhai reservoir in different periods

	$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L})$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}(\text{\textperthousand})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}(\text{\textperthousand})$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{\textperthousand})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{\textperthousand})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{\textperthousand})$
丰水期	2019.08	$50.66 \pm 13.1$	$-4.91 \pm 1.9$	-	-	-
	2021.08	$54.49 \pm 15.7$	$-4.72 \pm 1.7$	$-0.01 \pm 1.3$	$-59.34 \pm 3.1$	$-8.72 \pm 0.6$
	2023.07	$58.49 \pm 9.7$	$-1.39 \pm 1.4$	$0.51 \pm 2.8$	-	-
	2019.12	$56.99 \pm 11.1$	$-5.83 \pm 1.7$	-	-	$-10.54 \pm 1.6$
枯水期	2021.11	$72.41 \pm 14.7$	$-3.91 \pm 1.8$	$2.11 \pm 0.9$	$-65.24 \pm 2.1$	$-9.89 \pm 0.3$
	2023.11	$58.68 \pm 8.6$	$-4.23 \pm 1.8$	$-1.06 \pm 3.7$	-	$-7.59 \pm 0.9$

2019 年未检测  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值, 2021 年 8 月和 11 月  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值分别在  $-2.97\text{\textperthousand} \sim 1.39\text{\textperthousand}$  和  $1.14\text{\textperthousand} \sim 4.12\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-0.01\text{\textperthousand}$  和  $2.11\text{\textperthousand}$ 。2023 年 7 月和 11 月  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值分别在  $-5.19\text{\textperthousand} \sim 4.41\text{\textperthousand}$  和  $-5.94\text{\textperthousand} \sim 9.76\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $0.51\text{\textperthousand}$  和  $-1.06\text{\textperthousand}$ 。从平均值来看,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  变化不大, 表明硫酸盐来源较为稳定,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度呈逐渐增加的趋势。此外, 还测定了降雨、生活污水和煤矿排水的水化学指标和  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值如表 2 所示。

表 2 平寨水库雨水、生活污水和煤矿排水理化指标与同位素特征

Tab.2 Physicochemical indexes and isotopic characteristics of rainwater, domestic sewage and coal mine drainage in Pingzhai

Reservoir					
	$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L})$	$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L})$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}(\text{\textperthousand})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}(\text{\textperthousand})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{\textperthousand})$
雨水 a	2.33	30.54	-2.58	15.53	-13.77
雨水 b	2.99	28.71	-2.81	14.32	-15.32
生活污水 a	70.04	210.45	1.52	5.78	-14.47
生活污水 b	75.34	232.16	2.11	6.74	-13.42
煤矿排水 a	1154.91	140.32	-10.37	6.22	-
煤矿排水 b	1391.34	143.35	-9.69	7.09	-

平寨水库 2019 年 8 月和 12 月  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的值分别在  $-12.47\text{\textperthousand} \sim -7.22\text{\textperthousand}$  和  $-14.70\text{\textperthousand} \sim -9.06\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-9.53\text{\textperthousand}$  和  $-10.54\text{\textperthousand}$ 。2021 年 8 月和 11 月  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的值分别在  $-11.14\text{\textperthousand} \sim -3.96\text{\textperthousand}$  和  $-9.19\text{\textperthousand} \sim -6.09\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-7.45\text{\textperthousand}$  和  $-7.98\text{\textperthousand}$ 。2023 年 7 月和 11 月  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  的值分别在  $-11.16\text{\textperthousand} \sim -4.72\text{\textperthousand}$  和  $-9.16\text{\textperthousand} \sim -5.69\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-8.05\text{\textperthousand}$  和  $-7.59\text{\textperthousand}$ 。

2019 年和 2023 年未检测  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的值, 2021 年 8 月水体  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的值分别在  $-9.95\text{\textperthousand} \sim -7.16\text{\textperthousand}$  和  $-67.66\text{\textperthousand} \sim -55.02\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-8.72\text{\textperthousand}$  和  $-59.34\text{\textperthousand}$ 。2021 年 11 月水体  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的值分别在  $-10.62\text{\textperthousand} \sim -9.20\text{\textperthousand}$  和  $-68.17\text{\textperthousand} \sim -60.73\text{\textperthousand}$  之间, 平均值分别为  $-9.89\text{\textperthousand}$  和  $-65.24\text{\textperthousand}$ 。图 4(d) 为平寨水库  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的关系, 2021 年 8 月和 11 月水体  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  均位于全球大气水线(GMWL,  $\delta^2\text{H}=8\delta^{18}\text{O}+10$ )和当地大气水线(LMWL,  $\delta^2\text{H}=8.82\delta^{18}\text{O}+22.07$ )附近, 说明平寨水库水体来源为大气降水。8 月和 11 月  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  的拟合回归方程分别为 ( $\delta^2\text{H}=4.18\delta^{18}\text{O}-22.88$ ,  $R^2=0.84$ ) 和 ( $\delta^2\text{H}=3.79\delta^{18}\text{O}-27.81$ ,  $R^2=0.39$ ), 斜率和截距均小于 GMWL 和 LMWL, 表明水体受蒸发作用的影响。

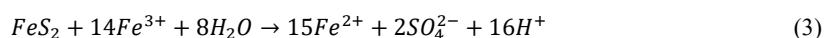
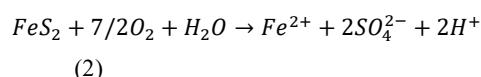
### 3 讨论

#### 3.1 硫酸盐生物地球化学过程

水体  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度及  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值受硫的生物地球化学循环过程中同位素分馏的影响。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  分馏过程主要包括硫化物氧化、细菌硫酸盐还原、矿化等过程<sup>[20]</sup>。其中, 固定和矿化过程引起的同位素分馏较小( $<2\text{\textperthousand}$ )<sup>[20]</sup>, 吸附和解吸过程造成的硫同位素分馏仅为  $-0.3\text{\textperthousand}$ <sup>[26, 27]</sup>, 对  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值影响有限, 而细菌硫酸盐还原会导致硫氧同位素分馏较大。探明影响  $\text{SO}_4^{2-}$  同位素组成的主要生物地球化学过程及其同位素分馏效应, 对于提高  $\text{SO}_4^{2-}$  来源定性解析和定量评估的可信度具有重要意义。

在硫化物氧化过程中,  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  中氧的比例取决于大气水体中氧的可用性, 其比例可用公式 1 计算<sup>[28]</sup>。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = X(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}) + (1-X)(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{SO}_4-\text{O}_2}) \quad (1)$$



其中  $X$  和  $1-X$  分别为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  中 O 的比例。 $\varepsilon_{\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}}$  和  $\varepsilon_{\text{SO}_4-\text{O}_2}$  分别为富集因子  $+4.1\text{\textperthousand}$  和  $-11.4\text{\textperthousand}$ <sup>[29]</sup>。当

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的 7/8 来自  $\text{O}_2$  时为硫化物氧化的上限, 用公式 2 表示; 厌氧条件下硫化物氧化的氧化剂为  $\text{Fe}^{3+}$  时,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  仅来自  $\text{H}_2\text{O}$ , 为其下限, 用公式 3 表示。通过大气  $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}(+23.5\text{\textperthousand})$ <sup>[30]</sup> 和平寨水库的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(-10.62\text{\textperthousand} \sim -7.16\text{\textperthousand})$ , 可计算出参与硫化物氧化的水的氧所占比例在 57% ~ 70% 之间, 平均值为 61%。相关研究表明硫化物氧化形成  $\text{SO}_4^{2-}$  时,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  之间存在函数关系, 且超过 50% 的氧来自周围水体<sup>[31]</sup>, 这证实了平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  受硫化物氧化作用明显。Balci et al.<sup>[32]</sup> 通过室内实验确定了硫化物氧化的上限 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}=0.62*\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}+9$ ) 和下限 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}=\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) (图 5a), 分别表示硫化物氧化成因的  $\text{SO}_4^{2-}$  中氧来自于  $\text{H}_2\text{O}$  的最小比例和最大比例。平寨水库样品大部分都分布在这一区间内, 进一步揭示了  $\text{SO}_4^{2-}$  主要源于硫化物氧化。

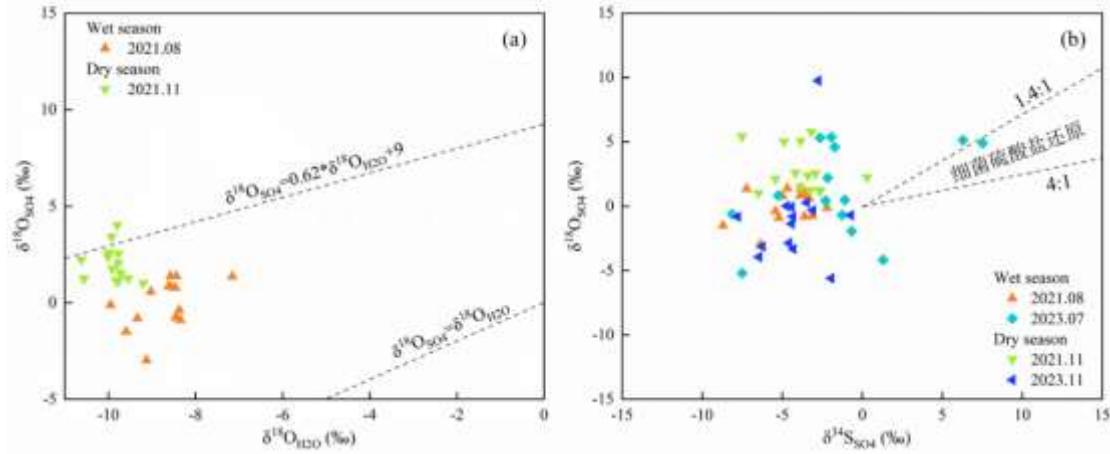


图 5 平寨水库  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  与  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的关系

Fig.5 Relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  in Pingzai Reservoir

细菌硫酸盐还原过程是在厌氧环境下进行的, 其能将水中  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为硫化物, 是去除水体  $\text{SO}_4^{2-}$ -污染物的重要生物过程。水中细菌硫酸盐还原过程会优先代谢更轻的  $^{32}\text{S}$  和  $^{16}\text{O}$ , 使  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度不断衰减, 剩余产物的  $\text{SO}_4^{2-}$  更富集  $^{34}\text{S}$  和  $^{18}\text{O}$ <sup>[31]</sup>。细菌硫酸盐还原过程造成的同位素分馏系数最高可达 40‰<sup>[33]</sup>, 并且会导致  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}/\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  比值在 1.4:1~4:1 之间变化<sup>[31]</sup>。当  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}/\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  呈现正相关现象时, 也可指示细菌硫酸盐还原过程。平寨水库  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}/\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  比值均不在 1.4~4 之间 (图 5b), 并且  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}/\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  没有明显的相关关系, 表明细菌硫酸盐还原过程不明显。此外, 平寨水库样品 DO 值在 6.68~11.99mg/L 之间, 平均值为 8.79mg/L, 也证实了细菌硫酸盐还原过程受到限制。

### 3.2 利用溶解无机碳同位素识别硫酸盐来源

溶解无机碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) 结合离子比值 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) 可以定性识别水体  $\text{SO}_4^{2-}$  来源。在岩溶系统中, 如果  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于硫化物矿物氧化 ( $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}$ ), 则  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$  比值接近 0.5,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值接近碳酸盐岩  $\delta^{13}\text{C}$  值 (0‰)。当  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于土壤有机硫时,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$  比值偏低, 且  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值偏负 (接近土壤  $\text{CO}_2$ )。平寨水库所处西南岩溶区的植被类型以 C3 植物为主, 土壤  $\text{CO}_2$  的同位素值 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) 约为 -23‰<sup>[34]</sup>。人类活动排放污水一般具有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, 此外, 污水中有机质的分解会导致  $\text{HCO}_3^-$  浓度的升高并使  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  值偏负<sup>[35]</sup>。

图 6(a) 显示绝大部分样品位于硫化物氧化和土壤有机硫两个端元之间, 表明水体  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源受这两个端元的影响比较明显。2019 年的样品均分布在较为居中的范围, 更多的是受混合来源的影响。但 2021 和 2023 年的样品更靠近了硫化物氧化端元, 表明在该阶段其可能是水体  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源。平寨水库地区雨水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较低, 雨水来源对水体  $\text{SO}_4^{2-}$  来源的影响不大。 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  作为受人类活动影响较大的离子, 对人类活动具有较好的指示意义。天然水体中  $\text{NO}_3^-$  来源主要有降水中的  $\text{NO}_3^-$ 、土壤有机氮、降水和化肥中  $\text{NH}_4^+$  硝化、肥料中的  $\text{NO}_3^-$  以及生活废水和牲畜粪便等, 前期利用  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  对平寨水库  $\text{NO}_3^-$  来源的研究揭示了土壤有机氮、肥料中的  $\text{NO}_3^-$ 、降水和化肥中  $\text{NH}_4^+$  硝化以及生活废水和牲畜粪便是水体中  $\text{NO}_3^-$  的主要来源<sup>[21]</sup>。图 6(b) 显示平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  具有一定的正相关性 ( $R^2=0.51$ ,  $N=84$ ), 表明二者来源具有相似性。水体离子结合溶解无机碳同位素能识别的硫酸盐端元有限, 还需利用

硫氧同位素进行进一步辨析。

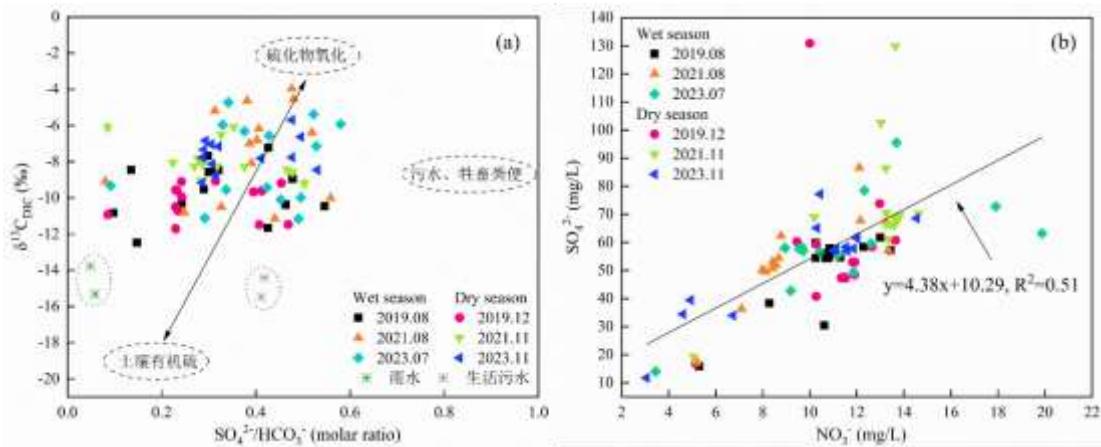


图 6 平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$  与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的关系

Fig.6 Relationship between  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in Pingzai Reservoir

### 3.3 利用硫氧同位素识别硫酸盐来源

因 2019 年 8 月和 12 月未检测  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的值，因此通过建立  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的关系（图 7a）以及  $1/\text{SO}_4^{2-}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的关系（图 7b）来判断水体  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源。由图 7a 和 7b 可知，该时期  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于硫化物氧化（主要为黄铁矿）、农业硫肥和土壤有机硫，水体样品均远离大气沉降和蒸发岩溶解端元。如果  $\text{SO}_4^{2-}$  来源于石膏等蒸发岩，则会富集偏重的硫氧同位素<sup>[36]</sup>，水体样品偏离蒸发岩溶解端元，说明石膏等蒸发岩的贡献不明显，这与流域地质背景相符。硫化物矿物的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值通常为负值，因其氧化过程中硫同位素分馏较小，故其氧化形成的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  与硫化物矿物的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  接近<sup>[37]</sup>。贵州省典型硫化物氧化输入端元的范围为  $-20.4\text{\textperthousand} \sim -2.51\text{\textperthousand}$ <sup>[38]</sup>，平寨水库绝大部分  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值位于这一范围（表 1），证实了硫化物氧化的影响。

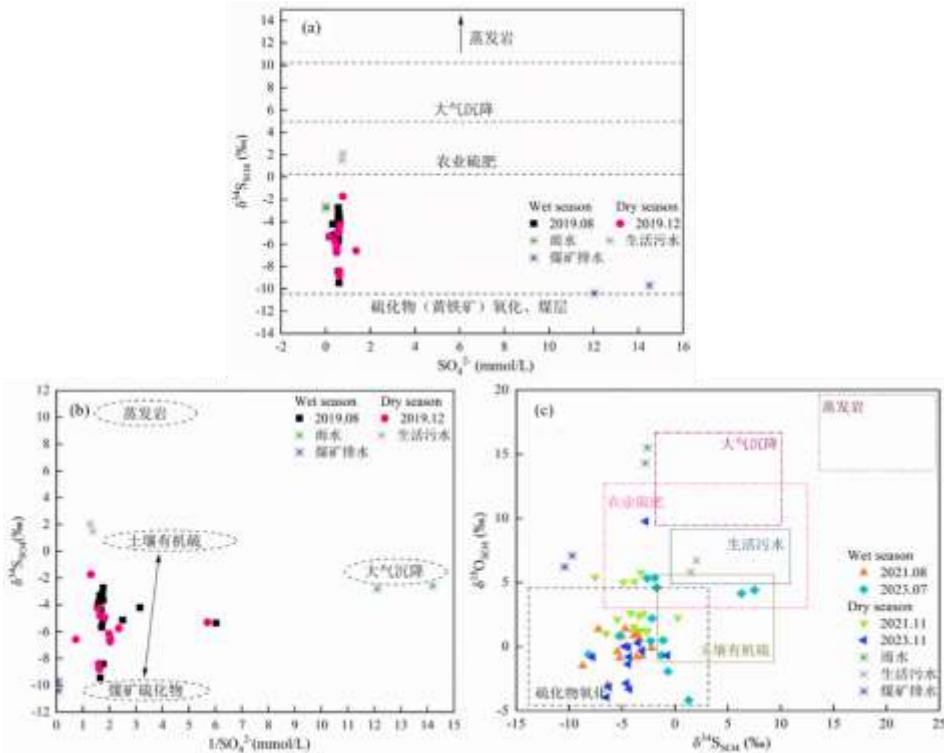


图 7 平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $1/\text{SO}_4^{2-}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  以及  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  的关系

Fig.7 The relationship between  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $1/\text{SO}_4^{2-}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  in Pingzai Reservoir

从已有的研究可知大气沉降中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  值在 -3‰~9‰ 和 5‰~17‰ 之间，土壤有机硫在 3.5‰~8.9‰ 和 11.2‰~20.6‰ 之间，硫化物在 -15‰~2.5‰ 和 -5‰~4‰ 之间，蒸发岩在 10‰~28‰ 和 14.5‰~32.5‰ 之间，污水在 3‰~12.5‰ 和 8.5‰~12.5‰ 之间，化肥在 -3.2‰~13‰ 和 7.7‰~16.5‰ 之间，粪肥在 0.9‰~5.8‰ 和 -3.8‰~6‰ 之间<sup>[39-41]</sup>。参考相关研究的硫氧同位素端元值范围，建立 2021 年和 2023 年  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  与  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  的关系图（图 7c）。从图中可以看出，该时期硫化物氧化依旧是水体  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源，说明地质条件影响的稳定性，也表明平寨水库流域煤矿开采等人类活动的持续。除此之外，土壤有机硫也是一个重要来源。土壤是硫生物地球化学循环的重要场所，土壤硫酸盐污染物会随地表径流冲刷进入河流或经包气带淋滤至含水层<sup>[42]</sup>。农业硫肥的施用会产生硫酸盐，然后会经过地表径流或土壤淋滤等过程逐渐进入水体。含硫肥料是我国农业栽培常用的肥料<sup>[43]</sup>，玉米、水稻和马铃薯是研究区的主要农作物，硫肥在研究区使用量较大，加之肥料利用效率低，会不可避免的造成肥料流失。综上所述，平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  来源受硫化物氧化、土壤有机硫和农业硫肥的混合影响。

### 3.4 定量评估硫酸盐的来源贡献

水化学和多同位素方法识别平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  潜在污染源后，需进一步定量评估各端元的贡献比例。由于 2019 年 8 月和 12 月只测定了  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  值，故参考任坤等(2021, 2016)<sup>[2, 44]</sup>的研究来计算  $\text{SO}_4^{2-}$  各端元的来源比例。利用贝叶斯同位素混合模型计算 2021 年 8 月和 11 月、2023 年 7 月和 11 月不同来源对  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献比例（图 8）。由于水体样品没有发生细菌硫酸盐还原过程，故在使用贝叶斯同位素混合模型时将分馏因子设置为 0。计算结果显示硫化物氧化是平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源，贡献率常年维持在 60% 以上，在 2021 年平均贡献率最高，达到 80.9%。其次为土壤有机硫，其平均贡献率在 2019、2021 和 2023 年分别为 15.2%、11.2% 和 15.9%。农业硫肥贡献率在 2019 最高（19.2%），2021 年和 2023 年略有降低（7.9% 和 11.9%）。



图 8 平寨水库各时期  $\text{SO}_4^{2-}$  来源端元贡献比例

Fig.8  $\text{SO}_4^{2-}$  contribution ratio of source end element in Pingzhai reservoir in different periods

硫化物氧化贡献占比最大，这一方面与研究区所处地层有关，研究区位于乌江上游，分布有含煤岩组，是我国主要产煤区之一和贵州高硫煤主产区<sup>[45]</sup>，煤中硫化物经氧化会产生硫酸和溶解态金属；另一方面，平寨水库上游地区分布有燃煤发电站及煤矿开采厂，这会加剧煤中硫化物进入水体。除硫化物氧化外，土壤有机硫的贡献也是一个不可忽视的来源。平寨水库位于我国西南岩溶区，受岩溶地区成土母质及地质构造的影响，该地区成土速率慢、土层瘠薄且易被侵蚀，加之降雨增加导致地表径流丰富，被侵蚀的土壤极易沿岩溶裂隙和管道进入水体<sup>[46]</sup>。从 2019 到 2023 年，土壤有机硫的贡献均为丰水期大于枯水期，说明降雨引起的地表径流增加会携带土壤有机质进入水体。平寨水库流域是一个农业排水水系，缺乏完善的污水处理设施与排泄管网<sup>[21]</sup>，农业种植施用的化肥是  $\text{SO}_4^{2-}$  的重要来源，但是农业化肥的同位素特征会被硫的生物地球化学循环过程所掩盖<sup>[39]</sup>，使得农业硫肥在平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  来源贡献中占比最低。

### 3.5 硫酸盐来源的不确定性分析

同位素值的变化会使贝叶斯同位素混合模型在定量计算时产生差异，有必要探讨  $\text{SO}_4^{2-}$  污染源分配中的变异性。基于此，本研究引入不确定性指数( $UI_{90}$ )<sup>[47,48]</sup>，用来衡量计算结果的不确定性强度，用公式4表示。

$$UI_{90} = (P_{max} - P_{min})/90 \quad (4)$$

式中， $P_{max}$  和  $P_{min}$  表示某一贡献源的最大和最小比例贡献， $UI_{90}$  表示大概率条件下（90%）的变异性强度，当  $UI_{90}$  越小表明源贡献比例越稳定，反之则变异性越强。

总体上看，农业硫肥的  $UI_{90}$  值最低，2019、2021 和 2023 年分别为 0.13、0.17 和 0.11。硫化物氧化的  $UI_{90}$  值最高，分别为 0.42、0.39 和 0.43。土壤有机硫的  $UI_{90}$  值居中，分别为 0.28、0.36 和 0.33。通常情况下， $\text{SO}_4^{2-}$  来源的变异性是不可避免的，这与水体中微生物活动、环境气候条件、农业生产活动以及能源结构转变等自然和人为因素都有密切关系。在未来的研究中，也要重点关注这一方面，这有助于精准把握硫循环动态，助力制定更科学的水环境质量保护策略。

## 4 结 论

本研究通过分析平寨水库流域水化学特征和同位素特征，确定了该流域主要的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源，结合贝叶斯稳定同位素混合模型等方法，定量计算了  $\text{SO}_4^{2-}$  各端元的贡献比例，主要结论有以下几点：

(1) 平寨水库流域 DO 的平均值为 8.79mg/L，好氧环境有利于氧化作用的发生。水化学类型以 Ca-HCO<sub>3</sub> 型和 Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> 型为主，平寨水库水文地球化学特征主要受碳酸盐岩溶蚀的影响并且以石灰岩溶蚀为主。

(2) 平寨水库流域  $\text{SO}_4^{2-}$  生物地球化学过程以氧化作用为主，未发生细菌硫酸盐还原作用。 $\text{SO}_4^{2-}$  来源端元较为稳定，从 2019 到 2023 年硫氧同位素均表明  $\text{SO}_4^{2-}$  来源受硫化物氧化、土壤有机硫和农业硫肥的混合影响。

(3) 硫化物氧化是平寨水库  $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源，其平均贡献率在 2019、2021 和 2023 年分别为 65.6%、80.9% 和 72.2%。这一方面与流域地质背景有关，一方面也受人类活动的影响。土壤有机硫和农业硫肥平均贡献率分别为 14.1% 和 12.9%，流域管理者应采取措施降低煤矿开采对水体  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响，控制土壤淋溶，农业施肥应科学化管理、提高肥料的利用效率。不确定性分析显示农业硫肥的贡献率最稳定，硫化物氧化的贡献率表现出较大的不确定性。

## 5 参考文献

- [1] Sobota DJ, Compton JE, McCrackin ML *et al.* Cost of reactive nitrogen release from human activities to the environment in the United States. *Environmental Research Letters*, 2015, **10**(02):5006. DOI:10.1088/1748-9326/10/2/025006.
- [2] Ren K, Pan XD, Lan GJ *et al.* Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes. *Environmental Science*, 2021, **42**(09): 4267-4274. DOI:10.13227/j.hjkx.202101225. [任坤, 潘晓东, 兰干江, 等. 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.环境科学, 2021, **42**(09): 4267-4274.]
- [3] Zhu SD, Zhang F, Zhang HW *et al.* Seasonal variation of the isotope and hydrochemical characteristics of the main lake rivers in Lake Ebinur, Xinjiang. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(06): 1707-1721. DOI:10.18307/2018.0622. [朱世丹, 张飞, 张海威, 等. 新疆艾比湖主要入湖河流同位素及水化学特征的季节变化. 湖泊科学, 2018, **30**(6): 1707-1721.]
- [4] Li XQ, Zhou AG, Gan YQ *et al.* Controls on the  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate in the Quaternary aquifers of the North China Plain. *Journal of Hydrology*, 2011, **400**(3-4): 312-322. DOI:10.1016/j.jhydrol.2011.01.034.
- [5] Li X, Pan G, Zhou A *et al.* Stable sulfur and oxygen isotopes of sulfate as tracers of antimony and arsenic pollution sources related to antimony mine activities in an impacted river. *Applied Geochemistry*, 2022, **142**: 105351. DOI:10.1016/j.apgeochem.2022.105351.
- [6] Xing C, Liugen Z, Manzhou Z *et al.* Quantitative identification of nitrate and sulfate sources of a multiple land-use area

- impacted by mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325: 116551. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.116551.
- [7] Han X, Yan Z, Lang Y et al. Enhanced sulfide oxidation by monsoon rainfall in a small typical karstic catchment of Southwest China. *Journal of Hydrology*, 2022, 615: 128682. DOI:10.1016/j.jhydrol.2022.128682.
- [8] Jiang C, Cheng L, Li C et al. A hydrochemical and multi-isotopic study of groundwater sulfate origin and contribution in the coal mining area. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 248, 114286. DOI:10.1016/j.ecoenv.2022.114286.
- [9] Zhang D, Huang XY, Li CJ. Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes. *Advances in Water Science*. 2013, **24**(03): 418-426. DOI:10.14042/j.cnki.32.1309.2013.03.021. [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. 水科学进展, 2013, **24**(03): 418-426.]
- [10] Liu J, Li SL, Zhong J et al. Sulfate sources and its impacts on chemical weathering in water of the upper reaches of Xijiang River. *Chinese Journal of Ecology*. 2018, **37**(03): 714-722. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201803.039. [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. 生态学杂志, 2018, **37**(03): 714-722.]
- [11] Killingsworth BA, Bao H, Kohl IE. Assessing Pyrite-Derived Sulfate in the Mississippi River with Four Years of Sulfur and Triple-Oxygen Isotope Data. *Environmental science & technology*, 2018, **52**(11): 6126-6136. DOI: 10.1021/acs.est.7b05792.
- [12] Cao X, Wu P, Zhou S et al. Tracing the origin and geochemical processes of dissolved sulphate in a karst-dominated wetland catchment using stable isotope indicators. *Journal of Hydrology*, 2018, 562: 210-222. DOI:10.1016/j.jhydrol.2018.04.072.
- [13] Dubinsky AJ, Wilks RPA, Buhay WM. Confirming the source of high-sulfate concentrations in dead horse creek, winkler, manitoba, canada, using a dual-isotope bayesian probability mixing model. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, **231**(10): 1-14. DOI:10.1007/s11270-020-04887-2.
- [14] Gammons H C, Brown A, Poulson R S et al. Using stable isotopes (S, O) of sulfate to track local contamination of the Madison karst aquifer, Montana, from abandoned coal mine drainage. *Applied Geochemistry*, 2013, 31: 228-238. DOI:10.1016/j.apgeochem.2013.01.008.
- [15] Hu XB, Fang JC, Qu HW et al. Application of sulfur and oxygen isotopes in identifying the source of sulfate in karst water from Xin'an spring area. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, **41**(05): 333-340. DOI:10.19509/j.cnki.dzkq.2022.0166. [胡晓兵, 方健聪, 翟虎威, 等. 硫氧同位素在识别辛安泉域岩溶水  $\text{SO}_4^{2-}$ 来源中的应用. 地质科技通报, 2022, **41**(5): 333-340.]
- [16] Wei X, Zhou JL, Nai WH et al. Chemical Characteristics and Sources of Groundwater Sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang. *Environmental Science*, 2019, **40**(08): 3550-3558. DOI: 10.13227/j.hjkx.201812130. [魏兴, 周金龙, 乃尉华, 等. 新疆喀什三角洲地下水  $\text{SO}_4^{2-}$ 化学特征及来源. 环境科学, 2019, **40**(8): 3550-3558.]
- [17] Chen X, Zheng L, Dong X et al. Sources and mixing of sulfate contamination in the water environment of a typical coal mining city, China: evidence from stable isotope characteristics. *Environmental geochemistry and health*, 2020, **42**(9): 1-15. DOI: 10.1007/s10653-020-00525-2.
- [18] Zhang D, Cao Y, Zhao ZQ et al. Impacts of Coal Mining Activities on Dissolved Sulfate in the Kuye River Basin, the Midstream of Yellow River, China. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2023, **45**(02): 414-426. DOI: 10.19814/j.jese.2022.10029. [张东, 曹莹, 赵志琦, 等. 煤矿开采活动对黄河中游窟野河流域溶解性硫酸盐的影响. 地球科学与环境学报, 2023, **45**(02): 414-426.]
- [19] Han G, Liu CQ. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 2004, **204**(1-2): 1-21. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.09.009
- [20] Jin MG, Zhang J, Zhang ZX et al. A review on source identification of dissolved sulfate in groundwater: Advances, problems and development trends. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, **41**(5): 160-171. DOI:10.19509/j.cnki.dzkq.2022.0161. [靳孟贵, 张结, 张志鑫等. 地下水硫酸盐溯源的进展、问题和发展趋势. 地质科技通报, 2022, **41**(5): 160-171.]
- [21] Kong J, Zhou ZF, Li YL et al. Determination of nitrate sources in a karst plateau reservoir based on nitrogen and oxygen isotopes. *Isotopes in environmental and health studies*, 2023, **59**(2): 142-160. DOI:10.1080/10256016.2023.2176850.
- [22] Fang SW, Li Q, Wang R F et al. Discussion on the method of searching for safe drinking water in high-sulfate areas of Guizhou

- Provinces. *Carsologica Sinica*, 2019, **38**(3): 388-393. DOI:10.11932/karst20190308. [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. *中国岩溶*, 2019, **38**(03): 388-393.]
- [23] Ren K, Zeng J, Liang JP *et al.* Impacts of acid mine drainage on karst aquifers: Evidence from hydrogeochemistry, stable sulfur and oxygen isotopes. *Science of The Total Environment*, 2020, **761**:143223. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143223.
- [24] Parnell AC, Inger R, Bearhop S *et al.* Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation. *PLoS ONE*, 2010, **5**(3): e9672. DOI:10.1371/journal.pone.0009672.
- [25] Zhou ZF, Kong J, Zhang F Q *et al.* Study on the Carbon and Nitrogen Isotope Characteristics and Sources and Their Influence on Carbon Sinks in Karst Reservoirs. *Land*, 2023, **12**(2): 429-429. DOI:10.3390/land12020429.
- [26] Jiang YJ, Yuan DX. Geochemical Tracers To Characterize Effects of Urbanization on Karst Groundwater Quality From Nanshan Underground River System, SW China. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(05): 1044-1053. DOI:10.3969/j.issn. 1001-7410. 2014. 05. 13. [蒋勇军, 袁道先. 城市发展对岩溶地下水水质影响的地球化学示踪——以重庆南山老龙洞地下河系统为例. 第四纪研究, 2014, **34**(05): 1044-1053.]
- [27] Van Stempvoort DR, Reardon EJ, Fritz P. Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**(10): 2817-2826. DOI:10.1016/0016-7037(90)90016-E.
- [28] Tuttle MLW, Breit GN, Cozzarelli IM. Processes affecting  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA. *Chemical Geology*, 2009, **265**(3-4): 455-467. DOI:10.1016/j.chemgeo.2009.05.009.
- [29] Taylor BE, Wheeler MC. Sulfur and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States[A]. In: Alpers C N, Blowes DW(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. *Journal of Geophysical Research*, 1973, **78**(15): 2625-2629. DOI:10.1029/JC078i015p02625.
- [31] Otero N, Canals À, Soler A. Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: A case study in Caldera stream (Llobregat basin, Spain). *Aquatic Geochemistry*, 2008, **13**: 109-126. DOI:10.1007/s10498-007-9010-3.
- [32] Balci N, Shanks W C, Mayer B *et al.* Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(15): 3796-3811. DOI:10.1016/j.gca.2007.04.017
- [33] Wen J, Tang CY, Cao YJ *et al.* Understanding the inorganic carbon transport and carbon dioxide evasion in groundwater with multiple sulfate sources during different seasons using isotope records. *Science of the Total Environment*, 2020, **710**:134480. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134480
- [34] Xiao SZ, Lan JC, Yuan DX *et al.* Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shaping Dolomite Karst Area in Guizhou Province. *Environmental Science*. 2015, **36**(06): 2085-2093. DOI:10.13227/j.hjkx.2015.06.023. [肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 等. 贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2085-2093. ]
- [35] Qin CQ, Li SL, Yue FJ *et al.* Spatiotemporal variations of dissolved inorganic carbon and controlling factors in a small karstic catchment, Southwestern China. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2019, **44**(12): 2423-2436. DOI:10.1016/j.chemgeo. 2019.08.013
- [36] Gammons CH, Duaime TE, Parker SR *et al.* Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA. *Chemical Geology*, 2009, **269**(1): 100-112. DOI:10.1016/j.chemgeo.2009.05.026.
- [37] Krouse HR, Mayer B. Sulfur and oxygen isotopes in sulfate. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*[M]. Kluwer, Boston, 2000: 195-231 (Chapter 7).
- [38] Ren K, Pan XD, 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. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, **26**(30): 31354-31367. DOI:10.1007/s11356-019-06272-x.
- [39] Zhang QQ, Wang HW, Lu C. Tracing sulfate origin and transformation in an area with multiple sources of pollution in northern China by using environmental isotopes and Bayesian isotope mixing model. *Environmental Pollution*, 2020, **265**:115105.

DOI:10.1016/j.envpol.2020.115105.

- [40] Torres-Martínez JA, Mora A, Knappett PSK *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. *Water Research*, 2020, 182: 115962. DOI:10.1016/j.watres.2020.115962.
- [41] Mayer B. Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere [M]. Vienna: IAEA, 1998:423-435.
- [42] Zhang D, Li XD, Zhao ZQ *et al*. Using dual isotopic data to track the sources and behaviors of dissolved sulfate in the western North China Plain. *Applied Geochemistry*, 2015, 52: 43-56. DOI:10.1016/j.apgeochem.2014.11.011.
- [43] Guo XJ, Tang YC, Xu Y *et al*. Using stable nitrogen and oxygen isotopes to identify nitrate sources in the Lancang River, upper Mekong. *Journal of Environmental Management*, 2020, 274: 111197. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111197.
- [44] Ren K, Pan XD, Lan GJ *et al*. Sulfate Concentrations and Source Identification in Different Water Bodies of the Chadianqiao Underground River Basin in Central Guizhou. *Acta Geologica Sinica*. 2016, **90**(8): 1922-1932. [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. 地质学报, 2016, **90**(8): 1922-1932.]
- [45] Jiang YK, Liu CQ, Tao FX. Sulfur isotope composition characters of Wujiang river water in Guizhou province. *Advances in Water Science*. 2007, (4): 558-565. DOI:10.14042/j.cnki.32.1309.2007.04.005. [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. 水科学进展, 2007, (4): 558-565.]
- [46] Xu S, Li SL, Su J *et al*. Oxidation of pyrite and reducing nitrogen fertilizer enhanced the carbon cycle by driving terrestrial chemical weathering. *Science of The Total Environment*, 2020, 768:144343. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144343.
- [47] Ji XL, Xie RT, Hao Y *et al*. Quantitative identification of nitrate pollution sources and uncertainty analysis based on dual isotope approach in an agricultural watershed. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 586-594. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.06.100.
- [48] Cui YH, Wang J, Hao S *et al*. The contribution rates of nitrate sources and their uncertainties in Shengjin Lake Basin,middle and lower reaches of the Yangtze River Plain. *Journal of Lake Sciences*, 2021, **33**(2): 474-482. DOI:10.18307/2021.0213.[崔玉环, 王杰, 郝泷, 等. 长江中下游平原升金湖流域硝酸盐来源解析及其不确定性. 湖泊科学, 2021, **33**(2): 474-482.]