

北京北部水源地水化学特征及硫同位素变化*

邢鑫¹ 季宏兵^{1,2**}

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京, 100048;

2. 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, 550002)

摘要 分析了北京市北部水源地所在流域丰水期和枯水期的水化学特征和硫同位素变化. 结果表明, 研究区地表水 pH 值呈弱碱性, 水化学组成以 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 为主, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 次之. 通过对主离子组成的分析, 发现研究区水化学特征的主要控制因素是岩石风化, 其中绝大部分是受碳酸盐岩的影响. 研究区内 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 4.9‰—10.7‰之间, 平均值为 7.9‰, 其中密云水库库区及潮河、白河 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值分别为 8.7‰、6.0‰、8.2‰. 研究区内 SO_4^{2-} 离子浓度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值在一定程度上呈负相关, SO_4^{2-} 离子浓度十分集中, 降水中的 SO_4^{2-} 离子浓度很低, 而 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高. 根据质量守恒原理计算出硫元素来源于硫酸盐岩的溶解比例为 30.72%—42.47%; 来源于硫化物氧化的比例为 21.74%—33.49%; 来源于大气输入的比例为 35.77%.

关键词 北京, 水源地, 水化学, 硫同位素, 化学风化.

河流的水化学和地球化学特征能够反映相应流域化学风化、气候、生态环境变化、同位素组成及化学元素在大陆—河流—海洋系统中外生循环过程的重要信息^[1-8]. 对水体离子的化学含量特征及空间分布的研究可以用于确定河流溶质的地球化学来源与区域自然条件的关系^[9]. 世界著名的各大河流域都有学者进行过水化学特征研究, 如亚马逊河^[4,10]、恒河—雅鲁藏布江^[11]、马更些河^[12]、勒拿河^[13-14]、塞纳河^[15]等. 在我国, 乐嘉祥和王德春^[16] 1963年发表了我国的第一篇河流水化学论文《中国河流水化学特征》, 对中国 500 多条河流进行了研究. 此后, 我国的河流水化学特征研究分为两个分支: 一支是对我国河流水化学总体特征和地理分布规律性的研究, 另一支是对个别河流的水化学研究^[17]. 随着研究内容的不断发展, 由河流水化学特征进而追溯陆面化学风化作用逐渐成为了研究热点.

与长江、黄河相比较, 我国学者对一些较小流域盆地河流的水文地球化学的系统研究较少^[21], 对北京水源地进行水文地球化学特征及硫同位素变化的研究很有必要. 故本文对北京水源地主要离子和硫同位素进行了研究, 对研究区水化学特征的影响因素进行分析, 以期反映北京北部水源地对全球环境变化在一定时期内的响应.

1 实验部分

1.1 研究区概况

密云水库位于京郊密云县城以北, 横跨潮河、白河主河道, 是一座集防洪、灌溉、发电、供水等综合功能于一体的大型水库. 库区坐落在燕落盆地, 位于燕山沉降带中部偏南, 出露范围较广的变质岩, 流域面积 15788 km². 潮河发源于河北省丰宁县, 在古北口附近流入北京市, 流域面积 6716 km². 白河发源于河北省沽源县境内, 自延庆县白河堡乡进入北京市, 在张家坟附近注入密云水库, 流域面积 9072 km²^[22-23].

本研究区位于密云水库库区及其两大主要支流潮河和白河, 介于 E 116°01'58.1"—E 117°10'16.2"、N 40°27'07.6"—N 40°41'59.8"之间, 地处暖温带半湿润半干旱季风气候区, 流域内北京地区平原区年平均气温 11℃—12℃, 多年平均降水量 610 mm, 降水年际变化大, 年内分配不均^[23]. 全年降水量 70%—75% 以上集中在夏季(6—8月)^[22].

2011年4月8日收稿.

* 北京市教委项目(KM200910028017); 中国科学院“百人计划”研究项目.

** 通讯联系人, Tel: +86-10-68902124, E-mail: jih_0000@126.com

1.2 样品采集与保存

本次研究共集中采样两次:丰水期(2009年8月)沿河采样22个点,枯水期(2009年12月)沿河采样28个点,其中20个点为丰水期和枯水期对比点.采样点主要分布在潮河、白河在北京境内区段以及库区周围(图1).另外,在采样及实验阶段共采集北京地区降水样品11个,其中雨水样品2个,雪水样品9个.

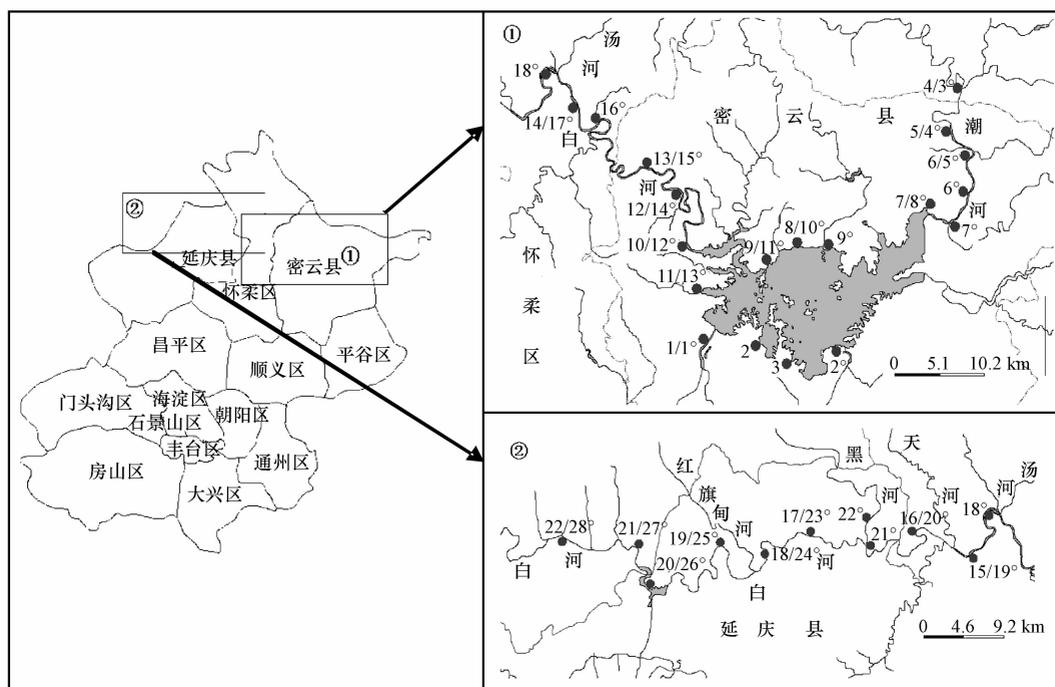


图1 北京北部水源地采样点分布图

注:图中采样点标注如“1/1°”,“1”为丰水期1#采样点,“1°”为枯水期1#采样点,其余类推

Fig. 1 The sampling sites in the water source area in northern Beijing

采样过程中,利用GPS(Global Position System,全球定位系统)测定采样点的经纬度,现场测定水温、pH值、电导和氧化还原电位,以及河水中 HCO_3^- 的含量.用清洗干净的纯净水瓶装取原水样品,其余样品通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜低压过滤.用于测定阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的样品立即加入优级纯 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$;用于测定阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})的样品不作处理.以上所有样品全部做好标记,密封避光带回实验室备用.

1.3 样品分析

实验用标准物质全部采用国家标准物质中心的标准样品.酸化处理的过滤样品分别使用美国戴安(DIONEX)公司的ICS-1500进行阳离子测定和美国瓦里安(VARIAN)公司的720-ES进行硅元素测定.直接过滤的样品使用美国戴安(DIONEX)公司的ICS-90进行阴离子测定.以上实验在首都师范大学生态环境过程实验室完成.

用于硫同位素测定的样品加热沸腾几分钟后加入过量 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液,保温0.5 h,放置4 h以上,然后用定量滤纸过滤,并用热去离子水反复清洗沉淀至无氯离子.连同滤纸将沉淀移入10 mL瓷坩锅,在电炉上烘干、碳化.在箱式高温炉中灼烧灰化.得到的 BaSO_4 与 V_2O_5 和石英砂混合(质量比1:3.5:3.5),在真空线上灼烧,产生的 SO_2 纯化后在MAT253EM上测定硫同位素组成,其结果用相对于国际标准CDT(凯尼迪昂布洛铁陨石中的陨硫铁硫)值的千分差 δ 值表示:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SA-CDT}}(\text{‰}) = (\delta^{34}\text{S}_{\text{SA-RE}} + 10^3) \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1-CDT}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2-CDT}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1-RE}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2-RE}}} \right) - 10^3$$

式中,ST1和ST2分别代表标准样品GBW-04415和GBW-04414;SA代表被测试样;RE代表质谱测量参考气;CDT代表国际标准样品.以上实验在中国地质科学院同位素实验室完成.

2 结果与讨论

2.1 水化学特征

现场测定温度,丰水期介于 17.0 °C—26.8 °C 之间,均值 22.7 °C,枯水期介于 0—8.2 °C 之间,均值 3.3 °C。pH 值全年差异很小,介于 7.13—8.34 之间,均值 7.75,枯水期 pH 值略高于丰水期呈弱碱性,与一雷等^[24]得出的结论相一致。电导率介于 201—574 μS ,均值 391 μS ,丰水期高于枯水期。

北京北部水源地地表水主要离子组成见表 1、2,降水相关数据见表 3。地表水阳离子浓度由大到小依次为: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ,平均摩尔浓度分别为 61.30、16.15、14.46、2.67 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;阴离子浓度由大到小依次为: HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- ,平均摩尔浓度分别为 261.37、36.19、7.44、5.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;TDS 变化范围为 272—502 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大于世界河水的平均值 283 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25]。

北京北部水源地水体 Piper 图(图 2)显示了研究区主要阴离子和阳离子的相对浓度分布,在北京北部水源地水体的主要离子组成中, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 占绝对优势,分别占阳离子和阴离子总量的 52.2% 和 86.3%,其次是 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,分别占阳离子和阴离子总量的 23.7% 和 7.7%。阴阳离子含量与西伯利亚卡拉通沉积台地地区相一致。阳离子总当量浓度($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}$)的变化范围为 3.66—6.54 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 5.11 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$;阴离子总当量浓度($\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-$)的变化范围为 3.60—6.54 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 5.25 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$,电价平衡之差(NICB)约为 0.03。

2.2 水化学特征的影响因素

2.2.1 岩性的影响

由图 2 可以看出,本文的实验结果中,阳离子组成明显富集 Ca^{2+} ,并且地表水样品大多分布在 Mg^{2+} - Ca^{2+} 线上,表现出受石灰岩风化产物控制的特征。阴离子中,大部分地表水样品分布在 HCO_3^- 较高的一端,另外由表 1 可知研究区地表水中 Si 含量较少,因此研究区地表水表现出受纯碳酸盐岩的风化物质控制的特征。在元素组成上,北京水源地与西伯利亚卡拉通沉积台地碳酸盐岩地区的河流有相似的化学组成,反映出北京水源地地表水可能与西伯利亚卡拉通地区的水体一样显示出受碳酸盐岩化学风化作用的特征。

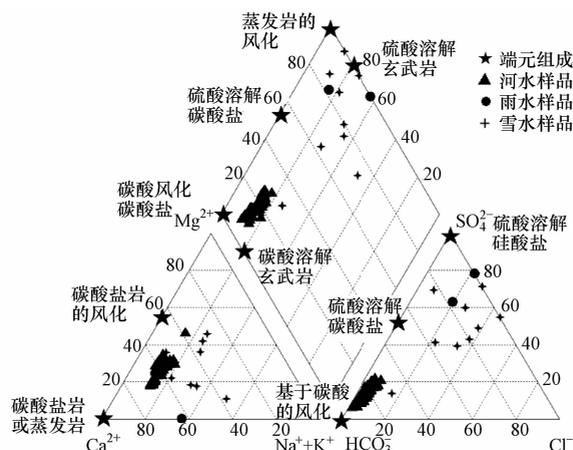
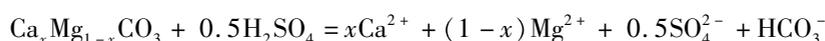
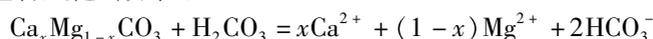


图 2 北京北部水源地水体 Piper 图(据文献[26]修改)

Fig. 2 Piper plots of water in the water source area in northern Beijing

此外,由碳酸盐岩风化的方程:



可知,在完全受碳酸盐岩风化控制的地区,水体的($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 的当量浓度比应该为 1:1。将研究区的($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 根据当量浓度绘制当量曲线图(图 3),由图 3 可以看出, ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 的比值趋近于 1,说明($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 基本可以达到电荷守恒,这也表明,碳酸盐岩的溶解对北京水源地主要离子组成起到了重要作用。

表 1 研究区丰水期河水中主要的化学组成

Table 1 The major chemical compositions in the river water (wet season)

点号	地点	GPS 定位	pH	温度 / /°C	电导 / /μS	氧化还原电位 / /mV	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
1	七孔桥	N 40°30'18.7" E 116°25'46.6"	7.13	24.4	558	-16	13.95	2.91	15.81	50.62	9.44	4.85	37.46	208.93	1.46
2	白草洼路口	N 40°28'38.2" E 116°35'35.7"	8.28	无	413	-72	15.15	3.31	16.69	49.81	9.36	4.91	38.11	248.27	3.60
3	黑卧	N 40°27'36.5" E 116°55'55.6"	8.29	无	374	-76	15.32	3.33	17.51	48.25	9.43	3.16	32.05	259.25	1.95
4	古北口	N 40°41'59.8" E 117°09'26.6"	7.36	22.5	518	-30	15.89	3.37	13.86	81.73	15.75	15.83	50.16	253.15	4.71
5	后庄	N 40°39'58.1" E 117°08'46.3"	7.38	23.4	552	-36	17.06	3.72	13.53	79.52	14.71	18.06	47.66	244.00	6.99
6	黄土梁	N 40°38'53.0" E 117°10'16.2"	7.52	23.8	544	-43	16.61	3.51	13.13	76.71	14.70	18.64	47.36	256.20	5.25
7	高岭村	N 40°35'32.8" E 117°06'37.6"	7.81	23.1	528	-60	16.60	3.37	15.22	75.82	11.12	15.18	36.23	262.30	4.72
8	燕落	N 40°32'30.5" E 116°57'07.7"	7.90	23.8	381	-66	15.59	3.25	14.82	41.80	8.95	0.11	25.30	225.70	2.93
9	董各庄	N 40°32'19.4" E 116°54'25.8"	7.81	22.1	380	-60	13.11	2.87	14.79	38.54	9.71	1.89	37.03	156.16	1.65
10	黑龙潭	N 40°34'20.1" E 116°47'35.8"	7.58	24.3	389	-45	13.07	2.94	14.89	45.75	9.56	5.63	36.77	192.15	2.95
11	王庄	N 40°31'17.3" E 116°49'56.1"	7.41	25.6	323	-35	13.68	2.90	14.65	41.68	9.41	3.53	35.90	198.25	1.24
12	张家坟	N 40°36'16.5" E 116°47'14.4"	7.71	25.3	405	-55	13.07	3.10	15.44	50.84	9.16	0.39	32.40	214.72	9.81
13	龙云山	N 40°38'09.4" E 116°44'24.8"	7.77	24.5	391	-56	13.08	3.01	15.29	43.99	9.80	4.34	36.01	222.65	5.25
14	马圈子	N 40°41'10.0" E 116°39'32.2"	8.12	26.8	427	-78	14.55	2.67	15.35	49.42	9.71	7.14	37.75	250.10	4.03
15	小河东	N 40°41'11.0" E 116°35'38.2"	7.70	25.2	478	-53	12.92	2.24	16.18	54.85	9.08	7.73	32.19	232.41	3.03
16	盘道沟	N 40°41'50.5" E 116°29'13.3"	7.77	22.8	422	-57	11.56	1.96	19.01	50.04	7.73	8.87	26.80	250.10	3.52
17	古家窑	N 40°41'48.6" E 116°22'31.8"	7.15	17.4	445	-30	12.41	1.90	20.09	59.65	9.22	6.99	24.52	259.25	6.03
18	红石湾	N 40°40'43.9" E 116°19'07.2"	7.16	17.0	421	-32	11.57	1.83	20.73	27.72	7.94	4.97	20.42	244.00	11.95
19	大窑	N 40°40'37.7" E 116°14'45.1"	7.15	19.8	373	-31	10.61	1.67	19.83	50.60	6.80	2.13	15.48	253.15	3.22
20	白河堡水库	N 40°38'54.7" E 116°09'25.1"	7.43	23.7	401	-47	13.81	3.02	12.48	51.97	9.51	13.19	27.52	225.70	5.78
21	河东村	N 40°40'07.8" E 116°08'40.5"	7.61	19.5	502	-57	17.16	2.44	15.44	75.36	11.50	17.95	27.29	298.90	4.45
22	西山	N 40°41'41.8" E 116°01'58.2"	7.54	18.3	432	-52	15.50	2.36	15.23	66.09	9.71	16.79	23.83	292.80	4.35

注:样品离子浓度单位为 mg·L⁻¹.

表 2 研究区枯水期河水中主要的化学组成
Table 2 The major chemical compositions in the river water (dry season)

点号	地点	GPS 定位	pH	温度 / /°C	电导 / /μS	氧化还原电位 / /mV	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
1	七孔桥	N 40°28'37.9" E 116°49'31.5"	7.51	3.2	285	-34	15.15	2.88	15.81	56.22	4.32	0.51	39.37	237.90	3.70
2	碱厂	N 40°27'07.6" E 116°58'04.4"	7.45	2.7	201	-32	13.90	2.73	17.15	46.44	5.42	0.29	38.85	231.80	5.93
3	古北口	N 40°41'59.0" E 117°09'29.0"	7.53	0.5	574	-32	18.20	2.37	14.78	83.28	9.19	6.23	62.38	262.30	11.39
4	后庄	N 40°39'58.9" E 117°08'45.9"	8.14	3.0	372	-83	18.73	2.89	15.59	87.13	8.81	5.82	57.36	311.10	10.28
5	黄土梁	N 40°38'52.9" E 117°10'15.7"	7.71	4.0	541	-46	18.47	2.72	15.50	83.94	8.81	5.71	58.27	268.40	10.07
6	下会	N 40°35'57.4" E 117°09'44.5"	8.34	3.1	565	-79	17.98	2.62	15.52	80.73	8.63	5.39	58.25	292.80	9.90
7	桑园	N 40°35'03.4" E 117°08'37.1"	7.99	2.0	540	-57	18.19	2.64	15.90	82.17	8.55	5.20	57.87	295.85	10.29
8	高岭村	N 40°35'31.3" E 117°08'37.1"	7.89	8.2	574	-55	16.05	2.45	15.59	78.08	8.34	3.92	60.18	283.65	10.64
9	学各庄	N 40°31'52.2" E 117°08'37.1"	7.74	2.1	420	-60	14.29	2.60	18.38	54.74	6.09	1.22	48.04	222.65	6.55
10	燕落	N 40°32'28.2" E 116°57'07.3"	7.61	4.0	376	-52	13.09	2.83	14.99	44.04	4.43	0.41	38.37	204.35	2.53
11	董各庄	N 40°32'16.8" E 116°54'26.0"	7.81	5.2	349	-63	13.16	2.86	15.35	44.16	4.43	0.39	38.71	237.90	2.94
12	黑龙潭	N 40°33'59.8" E 116°47'44.7"	7.84	2.0	431	-67	13.76	2.51	16.10	61.97	4.48	2.09	32.68	244.00	7.11
13	王庄	N 40°31'17.4" E 116°50'09.0"	7.74	5.2	252	-56	14.03	2.88	14.76	58.53	4.35	0.57	38.00	231.80	3.65
14	张家坟	N 40°36'22.2" E 116°47'18.9"	7.79	3.0	290	-49	13.48	3.02	16.58	62.88	4.51	0.84	33.94	256.20	7.00
15	龙云山	N 40°38'2.4" E 116°44'58.6"	7.54	1.0	289	-42	13.19	2.24	15.60	61.21	4.45	2.19	33.53	268.40	7.12
16	东湾子村	N 40°40'48.4" E 116°40'57.1"	8.21	4.1	496	-73	13.91	2.28	16.38	64.74	4.68	2.02	35.42	311.10	10.40
17	马圈子	N 40°41'10.0" E 116°39'32.2"	8.20	4.0	309	-79	13.54	2.17	16.00	63.10	4.44	2.32	34.60	292.80	7.38
18	东帽湾	N 40°43'41.5" E 116°37'05.5"	8.32	4.6	276	-85	12.87	2.06	16.22	59.80	4.15	2.31	32.82	317.20	6.92
19	小河东	N 40°41'11.2" E 116°35'37.9"	8.27	3.8	260	-82	12.91	2.00	16.04	63.70	4.09	2.38	33.43	286.70	7.96
20	盘道沟	N 40°42'01.0" E 116°31'06.1"	7.54	3.0	246	-39	13.21	2.01	16.90	66.06	4.50	2.31	32.71	268.40	8.41
21	滴水壶	N 40°41'38.8" E 116°28'36.0"	8.01	1.2	256	-36	12.17	1.84	16.67	63.41	3.78	2.41	31.43	280.60	7.88
22	沙梁子	N 40°42'29.3" E 116°26'52.4"	7.36	0.2	259	-30	13.13	1.90	10.63	64.90	3.74	3.16	42.78	250.10	9.39
23	古家窑	N 40°41'48.1" E 116°22'31.4"	7.74	2.7	290	-52	12.04	1.76	20.53	62.60	4.01	1.83	24.36	314.15	6.54
24	红石湾	N 40°40'41.8" E 116°19'07.7"	8.21	4.8	279	-75	12.51	1.83	20.30	65.96	3.68	1.57	21.91	329.40	7.05
25	大窑	N 40°40'35.4" E 116°14'43.4"	8.25	4.5	273	-77	12.25	1.76	20.17	69.17	3.42	1.60	19.87	347.70	9.22
26	白河堡水库	N 40°38'59.4" E 116°09'23.1"	7.40	2.2	334	-30	17.44	7.40	20.10	75.91	4.48	1.41	24.46	329.40	14.82
27	河东村	N 40°40'08.0" E 116°08'40.5"	8.00	1.5	285	-65	15.57	2.14	15.22	74.41	4.52	4.09	26.08	335.50	13.32
28	西山	N 40°41'41.3" E 116°01'58.1"	7.65	0.0	278	-47	17.36	2.59	14.56	74.99	5.20	4.00	25.46	308.05	14.06

注:样品离子浓度单位为 mg·L⁻¹。

表 3 北京市降水的主要化学组成 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 Table 3 The major chemical compositions in the precipitation water

点号	地点	pH	电导 / μS	氧化还原电位 / mV	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SiO_2	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$
1	库区	6.00	无	63	0.55	0.79	0.97	3.19	1.97	9.70	8.59	3.05	0.40	
2	张家口	3.68	无	无	2.47	1.83	0.00	5.35	3.14	9.29	15.10	0.00	无	
3	市内	4.88	55.7	111	0.81	1.00	0.97	1.65	1.53	1.19	3.76	4.27	0.33	8.2
4	市郊	5.97	16.9	62	0.18	0.31	0.58	1.40	1.57	0.50	2.71	0.92	无	
5	市郊	6.21	64.1	50	0.74	0.89	1.10	1.43	1.12	0.39	1.24	8.24	无	
6	市内	5.38	26.1	97	0.84	0.99	0.43	1.96	2.30	0.46	3.57	2.14	0.08	
7	市内	4.28	26.1	148	0.27	0.40	0.52	2.23	1.91	0.63	6.31	0.00	0.31	
8	市内	5.49	38.2	81	0.86	0.50	0.63	2.73	2.49	1.06	7.47	2.14	0.19	
9	市郊	4.56	19.1	139	0.94	0.90	1.38	1.44	2.19	0.53	3.57	0.00	0.23	
10	市内	5.59	39.5	80	2.16	2.20	0.38	2.19	3.23	0.56	5.10	4.58	0.05	
11	市内	5.60	50.0	78	1.16	0.96	0.45	2.06	0.59	0.57	7.16	3.05	0.63	

注: * $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 为样品硫同位素值, 下同.

2.2.2 人为影响

人为活动影响河流主要通过以下两种方式:废物直接排放和大气输入. 大气输入包括陆相及海相成分(生物散射、植物燃烧的产物和土壤尘)^[10]. 当河水远离海洋时,海相输入对化学组成的影响极其微小^[10,27],因此粗略地认为人为活动对河流的输入全部通过大气降水和废物直接排放实现.

北京北部水源地水体主要离子组成的特征表明,降水受蒸发岩的影响,但整个研究区内地表水仍表现出受该地区大面积出露的碳酸盐岩的影响. 地表水中主要阴阳离子以 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 为主,碳酸盐岩的溶解沉淀平衡,控制着水体中主要水化学和地球化学过程^[26]. 本区地表水虽然受到降水的影响,但降水并不是控制该区地表水化学特征的主要因素.

韩贵琳等^[21]认为,河水中的 NO_3^- 常与农业活动中施用氮肥和工业活动有关,氮在河水中的存在形式以及 NO_3^- 的变化能够指示人为活动对水体化学组成的影响. 前人研究还表明,河水中 TDS 变化与人为活动的土地利用和环境污染有关^[28],并且 TDS 随 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{Na}^+$ 的增加而增加. 北京北部水源地丰水期 TDS 平均值为 $369.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差 45.7;枯水期 TDS 平均值为 $423.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差 47.8,远大于世界河水的平均值 $283 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由图 4 也可以看出,北京北部水源地地表水的 TDS 与 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{Na}^+$ 在丰水期和枯水期分别呈正相关,其中枯水期样品 TDS 随 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{Na}^+$ 变化的斜率比丰水期样品的大,说明研究区水体受到人为活动的影响并且枯水期所受影响比丰水期要大一些.

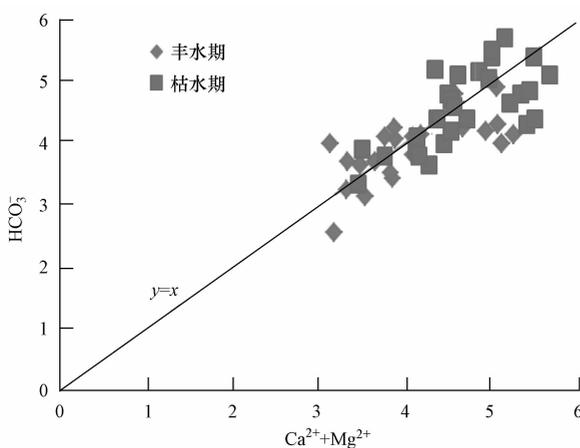


图3 北京北部水源地水体($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)与 HCO_3^- 当量曲线图

Fig.3 Equivalent weight diagram of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ and HCO_3^- in the water source area in northern Beijing

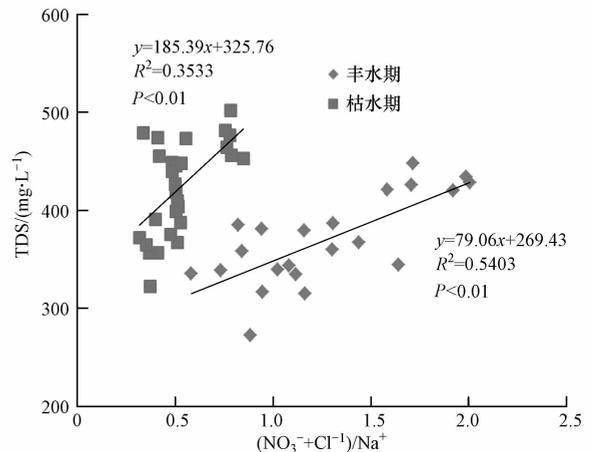


图4 北京水源地地表水 TDS 与 $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{Na}^+$ 的关系

Fig.4 Diagram of TDS vs. ratios of $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{Na}^+$ in the water source area in northern Beijing

2.3 硫同位素变化及来源示踪

2.3.1 硫同位素变化

对丰水期 22 个样品、枯水期 4 个样品及降水 1 个样品进行硫同位素测定,结果见表 4. 丰水期地表水的 SO_4^{2-} 浓度平均值为 $0.34 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,略低于世界大河的 SO_4^{2-} 平均含量($0.39 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[28],高于洪业汤等^[29]测定的长江水的 SO_4^{2-} 含量($0.21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),低于黄河水的 SO_4^{2-} 含量($0.84 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). 丰水期 $\delta^{34}\text{S}$ 值全部为正值且变化较小,在 4.9‰ — 10.7‰ 范围内,平均值为 7.9‰ . 其中密云水库库区 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 8.7‰ ,潮河 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 6.0‰ ,白河 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 8.2‰ ,库区 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高,潮河干流 $\delta^{34}\text{S}$ 值最小. 枯水期有 3 个点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相较于丰水期都略小一些,可能是由于枯水期生物活动没有夏季丰水期剧烈. 降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高,与白河干流丰水期的平均值相一致,为 8.2‰ .

对北京北部水源地水体的 SO_4^{2-} 离子浓度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值关系图(图 5)进行研究发现,研究区内 SO_4^{2-} 离子浓度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值在一定程度上呈负相关, SO_4^{2-} 离子浓度十分集中,降水中的 SO_4^{2-} 离子浓度很低,但是 $\delta^{34}\text{S}$ 值高. 将前人的研究结果标示在图 5 中可以发现,北京北部水源地地表水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大部分落在 6.1‰ — 8.98‰ 之间,表明研究区地表水的 SO_4^{2-} 离子含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值在一定程度上受到大气输入的影响.

储雪蕾^[30]认为,北京全年地表水 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 6‰—10‰之间,本文测试数据基本与前人研究相符.

表 4 研究区丰水期、枯水期及雪水的硫同位素测定

Table 4 The $\delta^{34}\text{S}$ values in the river water and rain water

点号	地点	所属区域	pH	SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	
						丰水期	枯水期
1	七孔桥	库区	7.13	37.46	0.39	7.7	
2	白草洼路口	库区	8.28	38.11	0.40	10.4	
3	黑卧	库区	8.29	32.05	0.33	8.0	
8	燕落	库区(丰)	7.90	25.30	0.26	10.7	
		库区(枯)	7.61	38.37	0.40		8.2
9	董各庄	库区	7.81	37.03	0.39	7.7	
11	王庄	库区(丰)	7.41	35.90	0.37	7.8	
		库区(枯)	7.74	38.00	0.40		7.5
4	古北口	潮河(丰)	7.36	50.16	0.52	4.9	
		潮河(枯)	7.53	62.38	0.65		6.0
5	后庄	潮河	7.38	47.66	0.50	6.0	
6	黄土梁	潮河	7.52	47.36	0.49	6.3	
7	高岭村	潮河	7.81	36.23	0.38	6.5	
10	黑龙潭	白河	7.58	36.77	0.38	8.0	
12	张家坟	白河	7.71	32.40	0.34	9.9	
13	龙云山	白河	7.77	36.01	0.38	7.6	
14	马圈子	白河	8.12	37.75	0.39	8.0	
15	小河东	白河	7.70	32.19	0.34	7.8	
16	盘道沟	白河(丰)	7.77	26.80	0.28	7.6	
		白河(枯)	7.54	32.71	0.34		6.8
17	古家窑	白河	7.15	24.52	0.26	8.6	
18	红石湾	白河	7.16	20.42	0.21	9.4	
19	大窑	白河	7.15	15.48	0.16	8.9	
20	白河堡水库	白河	7.43	27.52	0.29	6.7	
21	河东村	白河	7.61	27.29	0.28	8.1	
22	西山	白河	7.54	23.83	0.25	7.6	
雪水	市内	市内	4.88	3.76	0.04		8.2

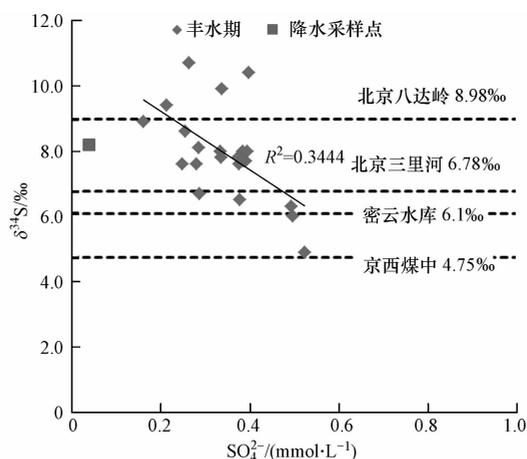


图 5 北京北部水源地水体 SO_4^{2-} 离子浓度与 $\delta^{34}\text{S}$ 关系

Fig. 5 Diagram of $\delta^{34}\text{S}$ values vs. SO_4^{2-} concentrations in the water source area in northern Beijing

2.3.2 硫元素的来源

河水中硫酸盐的来源通常包括蒸发岩溶解、硫化物氧化、大气降水以及人为输入^[33-34]. 根据质量守恒原理以及表 1、2、3 的数据,可以计算出密云水库库区、潮河以及白河水中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的平均浓度,再去掉丰水期大气输入对河流中化学元素的平均贡献,计算得到的各主离子平均浓度见表

5. 进一步计算可以得到大气输入对本研究区河水主要离子的直接贡献分别为: Na^+ 占 10.63%, K^+ 占 46.76%, Mg^{2+} 占 3.05%, Ca^{2+} 占 7.76%, SO_4^{2-} 占 35.77%.

表 5 去除大气输入后的各主离子平均浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 5 Average concentrations of major ions in river water (atmospheric input eliminated) ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

离子	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
密云水库库区	0.56	0.05	0.63	1.02	0.23
潮河	0.65	0.06	0.56	1.85	0.35
白河	0.51	0.03	0.67	1.20	0.17

非大气输入部分的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以根据 Spence J 等^[26]的工作,由硫同位素特征值与硫酸根浓度计算得出,即:

$$\delta^{34}\text{S}^* = (\delta^{34}\text{S}^{\text{river}} \cdot [\text{SO}_4^{\text{river}}] - \delta^{34}\text{S}^{\text{atm}} \cdot [\text{SO}_4^{\text{atm}}]) / [\text{SO}_4^*]$$

式中, $\delta^{34}\text{S}$ 和 $[\text{SO}_4]$ 分别表示研究区地表水中硫同位素特征值及其硫酸根浓度, atm、river 与 * 标记则分别表示大气、地表水与非大气来源的硫同位素特征值和硫酸根浓度. 显然:

$$[\text{SO}_4^*] = [\text{SO}_4^{\text{river}}] - [\text{SO}_4^{\text{atm}}]$$

并且由于:

$$[\text{SO}_4^*] = [\text{SO}_4^{\text{FeS}_2}] + [\text{SO}_4^{\text{CaSO}_4}]$$

得到:

$$\delta^{34}\text{S}^* \cdot [\text{SO}_4^*] = \delta^{34}\text{S}^{\text{FeS}_2} \cdot [\text{SO}_4^{\text{FeS}_2}] + \delta^{34}\text{S}^{\text{CaSO}_4} \cdot [\text{SO}_4^{\text{CaSO}_4}]$$

式中,上标 FeS_2 与 CaSO_4 分别表示硫化物氧化与蒸发岩溶解来源的硫^[26]. 由枯水期测得的降水硫同位素特征值 8.2‰,可以计算出非大气输入的硫同位素特征值为 7.7‰,再进一步计算得到硫化物氧化和蒸发岩溶解各自所做的贡献. 根据 Claypool G E 等的工作^[35],将本次研究中蒸发岩的硫同位素特征值选定为 27‰. 细菌在还原硫酸盐时,硫同位素组成中存在物理与生物方面的复杂性^[26,35-36],因此本文采用霍夫斯等^[37]对硫化物同位素特征值的取值范围,即 -30‰—-10‰. 计算结果表明,在取值范围内,硫元素来源于硫酸盐岩的溶解比例为 30.72%—42.47%,来源于硫化物氧化的比例为 21.74%—33.49%,来源于大气输入的比例为 35.77%.

3 结论

北京北部水源地水体的主要离子组成中, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是占绝对优势的离子,分别占阳离子和阴离子总量的 52.2% 和 86.3%,其次是 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,分别占阳离子和阴离子总量的 23.7% 和 7.7%. 因此,北京水源地水体主离子组成主要受碳酸盐岩化学风化作用的控制. 大气输入对本研究区河水主要离子的直接贡献分别为: Na^+ 占 10.63%, K^+ 占 46.76%, Mg^{2+} 占 3.05%, Ca^{2+} 占 7.76%, SO_4^{2-} 占 35.77%. 硫元素来源于硫酸盐岩的溶解比例为 30.72%—42.47%;来源于硫化物氧化的比例为 21.74%—33.49%;来源于大气输入的比例为 35.77%.

致谢:感谢首都师范大学的朱先芳博士、李慧垠硕士、曹万杰硕士为论文实验工作提供的大力支持,感谢中国地质科学院的王成玉研究员以及中国科学院地理科学与资源研究所的杨林生研究员的热情帮助.

参 考 文 献

- [1] Gibbs R J. Water chemistry of the Amazon River [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36(9): 1061-1066
- [2] 陈骏, 杨杰东, 李春雷. 大陆风化与全球气候变化[J]. *地球科学进展*, 2001, 16(3): 399-405
- [3] Hu M, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*, 1982, 298: 550-553
- [4] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon 2. The Influence of geology and weathering environment on the dissolved load [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88: 9671-9688
- [5] Goldstein S J, Jacobsen S B. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in

- seawater [J]. *Chemical Geology*, 1987, 66: 245-272
- [6] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 971-991
- [7] Zhang J, Takahashi K, Wushiki H, et al. Water geochemistry of the rivers around the Taklimakan Desert (NW China): Crustal weathering and evaporation processes in arid land [J]. *Chemical Geology*, 1995, 119: 225-237
- [8] Huh Y, Tsoi M Y, Zaitsev A, et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia; I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1657-1676
- [9] 夏学齐, 杨忠芳, 王亚平, 等. 长江水系河水主要离子化学特征 [J]. *地学前缘*, 2008, 15(5): 194-202
- [10] Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon I. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86: 9844-9858
- [11] Sarin M M, Krishnaswami S, Dilli K, et al. Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 997-1009
- [12] Reeder S W, Hitchon B, Levinston A A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie river drainage basin, Canada; I. Factors controlling inorganic composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36: 825-865
- [13] Huh Y, Panteleyev G, Babich D, et al. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia; II. Tributaries of the Lena, Omoloy, Yana, Indigirka, Kolyma, and Anadyr draining the collisional/accretionary zone of the Verkhoyansk and Cherskiy ranges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 2053-2075
- [14] Gordeev V V, Sidorov I S. Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 43: 33-45
- [15] Meybeck M. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River [J]. *Aquatic Sciences*, 2002, 64: 376-393
- [16] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流化学特征 [J]. *地理学报*, 1963, 29: 1-12
- [17] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 16-17
- [18] 董文福, 李秀彬. 潮白河密云水库流域水资源问题分析 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(2): 58-60
- [19] 陈圆, 马钦彦, 王玉涛, 等. 北京密云水库及入库径流水化学特征分析 [J]. *北京林业大学学报*, 2007, 29(3): 105-111
- [20] 王庆锁, 梅旭荣, 张燕卿, 等. 密云水库水质研究综述 [J]. *中国农业科技导报*, 2009, 11(1): 45-50
- [21] 韩贵琳, 刘从强. 贵州乌江水系的水文地球化学研究 [J]. *中国岩溶*, 2000, 19(1): 35-43
- [22] 高善明, 张义丰. 北京自然环境与都城变迁 [M]. 北京: 北京气象出版社, 2007: 89-110
- [23] 北京市潮白河管理处. 潮白河水旱灾害 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2004: 5-14
- [24] 于一雷, 王庆锁. 密云水库及其主要河流入库河段水质的季节变化 [J]. *中国农业气象*, 2008, 29(4): 432-435
- [25] 叶宏萌, 袁旭音, 葛敏霞, 等. 太湖北部流域水化学特征及其控制因素 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 23-27
- [26] Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes; Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23): 5441-5458
- [27] Négrel P, Allègre C J, Dupré B, et al. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin Case [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 120: 59-76
- [28] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 3-30
- [29] 洪业汤, 顾爱民, 王宏卫, 等. 黄河硫同位素组成与青藏高原隆起 [J]. *第四纪研究*, 1995, 15(4): 360-366
- [32] 洪业汤, 张鸿斌, 朱泳焯, 等. 中国大气降水的硫同位素组成特征 [J]. *自然科学进展*, 1994, 4: 741-745
- [30] 储雪蕾. 北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学 [J]. *第四纪研究*, 2000, 20(1): 87-97
- [31] 洪业汤, 张鸿斌, 朱泳焯, 等. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素的分馏 [J]. *中国科学(B辑)*, 1992, 22(8): 868-873
- [33] 蒋颖魁, 刘从强, 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
- [34] 蒋颖魁, 刘从强, 陶发祥. 贵州乌江水系枯水期河水硫同位素组成特征研究 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 623-628
- [35] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260
- [36] Brüchert V. Physiological and ecological aspects of sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction [J]. *Geological Society of America. Sulfur Biogeochemistry-Past and Present (Special Paper 379)*. Washington D C: Geological Society of America, 2004, 379: 1-16
- [37] 霍夫斯 J. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1976: 108-109

Hydro-chemistry characteristics and sulfur isotope variation of the water in the water source area of northern Beijing

XING Xin¹ JI Hongbing^{1,2*}

(1. Capital Normal University, College of Resource Environment and Tourism, Beijing, 100048, China;

2. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang, 550002, China)

ABSTRACT

The hydrochemistry and sulfur isotope variation during both abundant and withered water period of northern Beijing water source were analyzed. The results show that the surface water pH in the research site is weakly alkaline and the main components of hydrochemistry are HCO_3^- and Ca^{2+} , followed by Mg^{2+} and SO_4^{2-} . Analysis of the main ion components suggests that the predominant factor of hydrochemistry is rock weathering, which is mostly related to the carbonate rocks. The average $\delta^{34}\text{S}$ value across the research site is 7.9‰, ranging from 4.9‰ to 10.7‰, with 8.7‰, 6.0‰ and 8.2‰ in Miyun Reservoir Area, Chaohe river, Baihe river respectively. In the whole region, despite very low sulfate concentration, $\delta^{34}\text{S}$ value is of high level. So the source of sulfur can be calculated according to the law of conservation of mass, to which sulfate rock dissolution, sulfide oxidation, and atmosphere deposition have contributed 30.72%—42.47%, 21.74%—33.49%, and 35.77% respectively.

Keywords: Beijing, water source area, hydro-chemistry, sulfur isotope, chemical weathering.