

# 黄河水氢、氧同位素组成特征及其气候变化响应

范百龄<sup>1,2</sup>, 张东<sup>3\*</sup>, 陶正华<sup>4</sup>, 赵志琦<sup>2\*</sup> (1. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025; 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, 贵州 贵阳 550002; 3. 河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000; 4. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

**摘要:** 于 2012 年 7~8 月采集黄河流域干流和支流河水样品, 通过分析水体氢氧同位素组成的时间和空间变化特征, 研究了河水主要来源的变化以及其对流域气候变化的响应。结果表明: 除源头河水外, 黄河干流河水  $\delta D$  值变化范围为  $-97.2\text{‰}$ ~ $-62.9\text{‰}$ , 均值为  $-72.2\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值范围为  $-13.0\text{‰}$ ~ $-8.7\text{‰}$ , 均值为  $-9.9\text{‰}$ ,  $d$  盈余值为  $4.1\text{‰}$ ~ $11.0\text{‰}$ , 均值为  $7.0\text{‰}$ ; 支流河水  $\delta D$  值范围为  $-103.8\text{‰}$ ~ $-30.5\text{‰}$ , 均值为  $-68.9\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值范围为  $-13.7\text{‰}$ ~ $-1.5\text{‰}$ , 均值为  $-9.2\text{‰}$ ,  $d$  盈余值为  $-18.5\text{‰}$ ~ $13.2\text{‰}$ , 均值为  $4.5\text{‰}$ 。黄河干流兰州段以上以及中游河水氢氧同位素均值均偏负, 而兰州至头道拐和下游河水氢氧同位素均值偏正, 但河水  $d$  盈余均值呈现由上游到下游逐渐降低的趋势。黄河干流和支流河水  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  摩尔比值范围为  $0.94$ ~ $3.02$ , 源头区黄河干流河水  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  摩尔比均值为  $1.02$ , 兰州段以上均值为  $1.58$ , 兰州至头道拐间均值为  $1.30$ , 中游均值为  $1.79$ , 下游均值为  $1.41$ 。河水  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  摩尔比值与河水  $\delta^{18}\text{O}$  值呈较好的负相关关系, 表明黄河河水受大气降水补给, 地下水补给以及蒸发作用等控制。与前人研究结果对比发现, 2000 年以来黄河河水年径流量逐渐增加, 上游河水受二次蒸发过程影响在降低, 中游和下游河水受蒸发作用影响在减弱, 显示区域气候干旱状况有所降低。

**关键词:** 黄河流域; 氢氧同位素; 大气降水; 气候变化

中图分类号: X522, P597 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2017)05-1906-09

## Compositions of hydrogen and oxygen isotope values of Yellow River water and the response to climate change.

FAN Bai-ling<sup>1,2</sup>, ZHANG Dong<sup>3\*</sup>, TAO Zheng-hua<sup>4</sup>, ZHAO Zhi-qi<sup>2\*</sup> (1. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, China Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 4. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, China Academy of Sciences, Beijing 100101). *China Environmental Science*, 2017,37(5): 1906~1914

**Abstract:** To better understand the source changes and the response of river water to climate change, waters in mainstream and tributaries in Yellow River Basin were sampled from July to August 2012, and temporal and spatial variations of hydrogen and oxygen isotope values in water samples were analyzed. The results showed that (1) Excluding source water, the values for hydrogen, oxygen isotope, and  $d$  excess in mainstream waters in Yellow River ranged from  $-97.2\text{‰}$  to  $-62.9\text{‰}$  with mean value of  $-72.2\text{‰}$ , and from  $-13.0\text{‰}$  to  $-8.7\text{‰}$  with mean value of  $-9.9\text{‰}$ , and from  $4.1\text{‰}$  to  $11.0\text{‰}$  with mean value of  $7.0\text{‰}$ , respectively. For tributary water, the values for hydrogen and oxygen isotope varied from  $-103.8\text{‰}$  to  $-30.5\text{‰}$  with mean value of  $-68.9\text{‰}$  and from  $-13.7\text{‰}$  to  $-1.5\text{‰}$  with mean value of  $-9.2\text{‰}$ , respectively, and the  $d$  excess varied between  $-18.5\text{‰}$  and  $13.2\text{‰}$  with mean value of  $4.5\text{‰}$ ; (2) The hydrogen and oxygen isotope values in water from the upper-stream of Lanzhou station and middle-stream of Yellow river were more negative than those of water from upper-stream between Lanzhou station and Toudaoguai station and the low-stream, while the  $d$  excess values decreased gradually along the flow path; (3) The  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  molar ratios varied from  $0.94$  to  $3.02$ . The mean value of  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  molar ratio was  $1.02$  in source water, and  $1.58$  in mainstream water above Lanzhou station, and  $1.30$  in mainstream water between Lanzhou station and Toudaoguai station, and  $1.79$  in middle-stream water and  $1.41$  in low-stream water. The negative correlation between  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  molar ratio and oxygen isotope values of river water indicated

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173030, 41573095)

\* 责任作者, 张东, 副教授, zhangdong@hpu.edu.cn; 赵志琦, 研究员, zhaozhiqi@vip.skleg.cn

that the Yellow River waters were mainly controlled by atmospheric deposition, groundwater recharge and evaporation; (4) Compared with results of previous studies, it was found that since 2000, the annual water flux of Yellow River increased gradually, the second-evaporation effect on the upper-stream river water decreased, and the evaporation effect on middle and low stream water also decreased, indicating that the climate in Yellow River Basin was becoming less dry.

**Key words** : Yellow River Basin ; hydrogen and oxygen isotope ; atmospheric deposition ; climate change

河水主要来源包括大气降水、冰雪融水和地下水等,不同来源水体氢氧同位素组成差异明显,影响因素众多且复杂<sup>[1]</sup>.降水氢氧同位素组成与降水形成时气象条件以及水汽源区的状态有关<sup>[2-6]</sup>,云下二次蒸发作用也是影响大气降水同位素组成的重要因素<sup>[5]</sup>.地下水氢氧同位素组成与接受补给的大气降水氢氧同位素以及所经历的蒸发过程有关<sup>[7]</sup>.河水氢氧同位素组成除与补给源(大气降水和地下水)氢氧同位素组成有关外,还受蒸发作用影响<sup>[8]</sup>.因此河流水体氢氧同位素组成不但可以揭示河水来源及与之发生的水力联系,而且还可以指示河流水循环过程对气候变化的响应.

黄河是我国仅次于长江的第二大河流<sup>[9]</sup>,是我国西部地区的重要淡水来源,对黄河流域居民日常生活和工农业生产具有重要作用,因此对黄河水来源的研究具有重要的社会意义.黄河流域复杂的水文循环变化受黄河流域复杂的地质和地貌条件<sup>[10]</sup>,全球气候变化和人类活动的共同影响<sup>[11-13]</sup>.研究指出外来水体混入、蒸发作用以及人类活动对黄河水体氢氧同位素组成影响明显<sup>[9,14]</sup>.同时河水多次循环使用中产生的二次蒸发作用也是控制河水氢氧同位素组成的重要因素<sup>[15]</sup>.除全流域河水氢氧同位素变化研究外,国内学者还开展了局部黄河流域水体来源的研究,如黄河内蒙古段<sup>[10,16-19]</sup>,银川平原段<sup>[10,20]</sup>,晋陕峡谷段<sup>[10,21-26]</sup>,显示大气降水和地下水是上述区段黄河河水重要补给来源,同时还接受经历蒸发作用过程的灌溉退水的补给.黄河流域氢氧同位素组成在全流域以及不同区段上变化的差异性,说明河水氢氧同位素受控因素较多.本研究在2012年7~8月间对黄河流域河水采样分析的基础上,结合前人对黄河水氢氧同位素组成的研究成果,尝试分析黄河水氢氧同位素组成在流域上的时间和空间变化趋势,阐明黄河水不同来源及

控制过程,并说明近2000年以来黄河水氢氧同位素组成对全球气候变化的响应特征,为下一步分析黄河流域化学风化以及元素地球化学循环提供基础.

## 1 样品采集与分析

结合黄河流域地质与地貌特征,2012年7~8月从黄河源头到入海口采集河水样品38个,其中源头样品2个,分别是扎陵湖(MH01)和玛多(MH02)黄河水(海拔4200m以上),干流河水样品23个(M1~M23),主要支流河水样品13个(T1~T13),采样点分布如图1所示.内蒙古头道拐(M12点)和郑州花园口(M20)是黄河干流上游、中游和下游的分界点.在河流岸边或桥中心采集表层河水,采样深度5~10cm,取样前先用河水润洗预先清洗的高密度聚乙烯(HDPE)水袋3遍,然后用河水灌满采样袋.样品需在12h内完成过滤,用于氢氧同位素分析的样品采用注射器(50mL)配过滤头(醋酸纤维材质,孔径0.22 $\mu\text{m}$ )方式过滤,置于3mL棕色塑料瓶内,不留空隙,密封保存.剩余样品采用特氟龙过滤器过滤,滤膜材质为醋酸纤维滤膜,直径15cm,孔径0.22 $\mu\text{m}$ .分装50mL过滤样品,用于水体阴离子分析,置于聚丙烯(PP)材质离心管内,不加任何保护剂,密封后置于4℃冰箱内保存;分装50mL过滤样品,用于水体阳离子分析,置于聚丙烯(PP)材质离心管内,加1滴优级纯浓硝酸,密封后置于4℃冰箱内保存.水体碱度采用盐酸(0.02mol/L)滴定法,指示剂甲基橙.氢氧同位素样品测试采用LGR液态水同位素分析仪,外精度分别为0.12‰和0.07‰<sup>[27]</sup>,测量结果都是相对于国际标准V-SMOW表示;阴离子采用离子色谱仪(ICS-90),阳离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),测试精度分别优于8%和5%<sup>[27]</sup>,上述样品分析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.

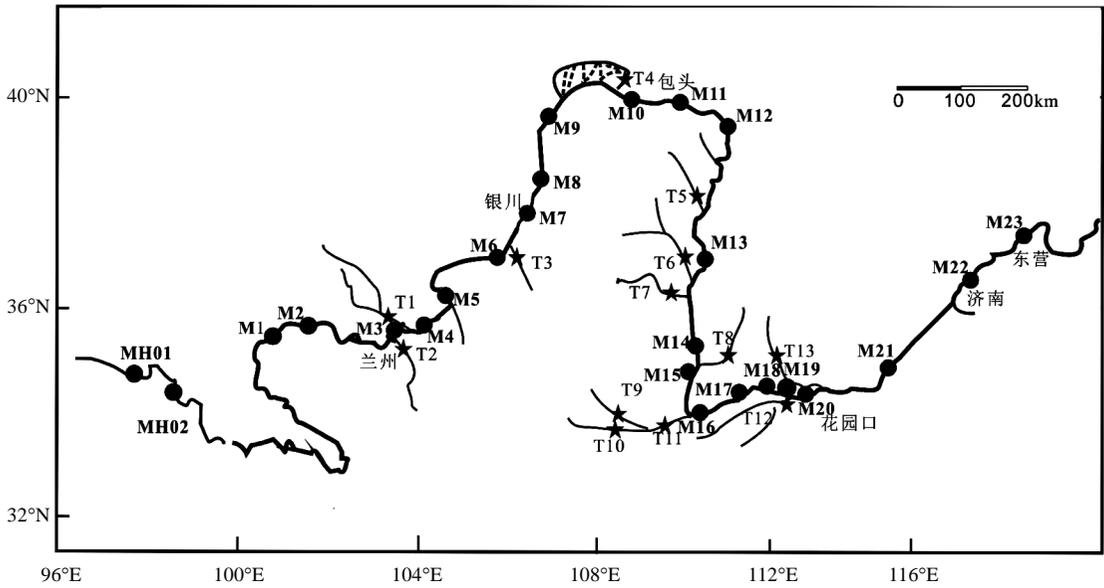


图 1 黄河流域河水采样点分布

Fig.1 The sampling water location map in Yellow River Basin

2 研究结果

黄河流域上游、中游、下游以及支流河水水化学组成以及水体氢氧同位素组成统计结果如

2.1 黄河水水化学以及氢氧同位素组成特征

表 1 所示.

表 1 黄河水水化学以及氢氧同位素组成统计表

Table 1 The statistic drochemical and isotopic compositions of the Yellow River water

位置	项目	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	δD	δ <sup>18</sup> O	d 盈余
		(μmmol/L)										
	MH01	58	1914	846	993	1738	229	2.9	3770	-38.6	-3.9	-7.4
	MH02	153	13384	207	5753	14187	1508	1.3	8600	-35.4	-3.3	-9.0
兰州以上	最小值	30	252	1034	663	151	256	11.4	2600	-78.2	-10.9	6.6
	最大值	43	943	1383	728	628	571	87.0	3430	-62.9	-9.2	11.0
	平均值	38	700	1276	704	448	455	50.6	3192	-72.0	-10.1	8.8
	中间值	39	791	1313	710	477	538	51.6	3360	-74.3	-10.2	8.2
兰州-头道拐	最小值	45	1193	1368	780	844	665	94.4	3210	-67.9	-9.6	6.0
	最大值	86	4115	1538	1353	3350	1574	225.6	4030	-64.9	-8.9	8.9
	平均值	67	2661	1458	1090	2014	1173	152.2	3543	-66.4	-9.2	7.3
	中间值	68	2777	1457	1131	2107	1237	151.9	3480	-66.8	-9.2	7.5
中游	最小值	70	2500	873	645	1193	962	164.6	3060	-97.2	-13.0	4.3
	最大值	95	3288	1441	1351	2234	1403	260.5	3880	-68.4	-9.3	7.7
	平均值	87	2937	1242	994	1700	1153	218.1	3475	-79.6	-10.7	6.3
	中间值	90	2965	1252	969.5	1623	1097	221.7	3410	-79.3	-10.9	6.5
下游	最小值	99	2934	1351	1058	2079	1434	248.1	2790	-67.8	-9.2	4.1
	最大值	102	2996	1428	1101	2115	1443	267.0	3590	-65.4	-8.7	5.8
	平均值	101	2963	1396	1080	2102	1438	254.6	3263	-66.2	-8.9	5.0

续表 1

位置	项目	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	δD	δ <sup>18</sup> O	d 盈余
		(μmol/L)									(‰)	
支流	最小值	42	590	895	600	315	331	14.2	2890	-103.8	-13.7	-18.5
	最大值	418	85968	9481	23100	55586	39440	1488.6	6140	-30.5	-1.5	13.2
	平均值	137	12014	2055	3322	8801	4591	406.3	3658	-68.9	-9.2	4.5
	中间值	90	2763	1306	1110	1650	1035	339.5	3260	-67.5	-9.2	5.8

除 MH01 和 MH02 外,2012 年 7 月和 8 月间黄河干流河水 δD 值范围为 -97.2‰~-62.9‰,均值为 -72.2‰,δ<sup>18</sup>O 值范围为 -13.0‰~-8.7‰,均值为 -9.9‰,d 盈余值为 4.1‰~11.0‰,均值为 7.0‰;支流河水 δD 值范围为 -103.8‰~-30.5‰,均值为 -68.9‰,δ<sup>18</sup>O 值范围为 -13.7‰~-1.5‰,均值为 -9.2‰,d 盈余值为 -18.5‰~13.2‰,均值为 4.5‰(表 1)。

均值为 1.79,下游均值为 1.41.由图 2 可以看出,黄河兰州段以上以及中游河水混入大量雨水以及由雨水补给的地下水,而源头区、兰州段至头道拐以及下游黄河水则经历明显蒸发过程。

### 2.2 黄河干流河水氢氧同位素组成空间变化特征

黄河干流河水氢氧同位素组成沿河水流动方向呈现有规律的“V 型”变化特征(图 3),上游 MH01 和 MH02 河水氢氧同位素组成明显偏正(图 3),显示其可能经历强烈蒸发过程,其中 MH02 点氢氧同位素组成与高建飞等<sup>[15]</sup>2005 年研究结果接近(图 3),与苏小四等<sup>[9]</sup>2000 年左右研究结果差异明显(图 3).黄河兰州段以上河水 δD 和 δ<sup>18</sup>O 均值分别为 -72.0‰和 -10.1‰,d 盈余均值为 8.8‰;兰州至头道拐段河水 δD 和 δ<sup>18</sup>O 均值分别为 -66.4‰和 -9.2‰,d 盈余均值为 7.3‰;中游河水 δD 和 δ<sup>18</sup>O 均值分别为 -79.6‰和 -10.7‰,d 盈余均值为 6.3‰;下游河水 δD 和 δ<sup>18</sup>O 均值分别为 -66.2‰和 -8.9‰,d 盈余均值为 5.0‰(表 1).黄河干流兰州段以上以及中游河水氢氧同位素均值表现为富集轻同位素,而兰州至头道拐和下游河水氢氧同位素均值表现为富集重同位素(表 1),河水氘盈余均值除源头样品外,呈现由上游到下游逐渐降低的趋势(图 3).前人分别于 2001 年 7 月间、2001 年 3 月间以及 2005 年 7 月间对黄河干流河水氢氧同位素进行取样分析<sup>[15-16]</sup>,空间分布特征如图 3 所示,可以看出:2012 年 7 月间黄河干流河水氢氧同位素值以及氘盈余值从上游到下游变化趋势基本一致,除源头样品外,其余干流河水样品氢氧同位素组成基本呈现出越往下游越富集重同位素的特征.黄河中游样品氢氧同位素值在 2012 年 7 月间和 2000 年 7 月间均表现为先下降后升高的趋势,结合前人研究结果,说明晋陕

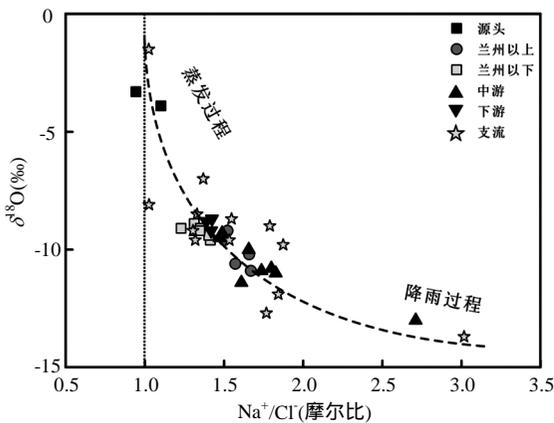


图 2 黄河干流及支流河水 δ<sup>18</sup>O 与 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔浓度比值关系

Fig.2 The plot of δ<sup>18</sup>O vs. Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> molar ratio for waters in mainstream and tributaries of Yellow river

河水 δ<sup>18</sup>O 值与 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔比值关系常用来说明河水经历蒸发过程以及河水来源,受降雨过程影响或以大气降水补给/地下水补给为主的河水 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔比值一般较高,而水体 δ<sup>18</sup>O 值较低;经历蒸发过程的水体 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔比值接近于 1,而 δ<sup>18</sup>O 值发生较大程度富集.黄河干流和支流河水 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔比值范围为 0.94~3.02,源头区黄河干流河水 Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 摩尔比均值为 1.02,兰州段以上均值为 1.58,兰州至头道拐间均值为 1.3,中游

峡谷岩溶地下水混入黄河后引起河水氢氧同位素 素富集轻同位素.

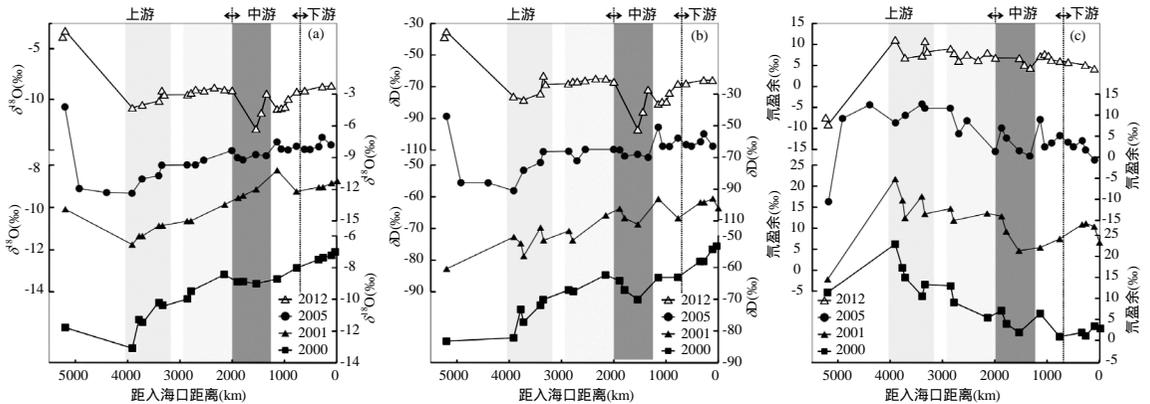


图3 不同年份黄河干流河水氢氧同位素以及氘盈余值空间分布

Fig.3 Spatial distribution of hydrogen, oxygen and d excess values in Yellow River water in different year

2.3 黄河河水氢氧同位素组成年际变化特征

通过统计分析黄河干流河水 2000 年 7 月、2001 年 3 月、2005 年 7 月以及 2012 年 7 月间样品氢氧同位素组成特征,可以发现黄河河水氢氧同位素年际变化特征如下:

(1)黄河干流兰州段以上河水氢氧同位素组成呈现偏正趋势,即2012年黄河干流河水氢氧同位素较2000年和2001年结果偏正(图4a,b),且氘盈余值变小(图4c).

(2)兰州至头道拐段河水与兰州段以上河水比较而言,水体氢氧同位素均呈现偏正趋势(图4a,b).2000年、2005年和2012年该段黄河河水氢氧同位素组成变化不明显,2001年该段河水氢氧同位素富集轻同位素,河水氘盈余值较高,与3月份采样,上游雪水融化有关(图4c).

(3)黄河中游河水氢氧同位素年际变化较大,2012年该段河水氢氧同位素组成富集轻同位素(图4a, b),氘盈余值较高(图4c),与该段接受大量地下水补给有关.2000年和2005年该段黄河河水氢氧同位素富集重同位素,氘盈余值较低(图4c),显示河水经历蒸发过程.

(4)黄河下游河水氢氧同位素年际变化与中游河段相同,2012年该段河水氢氧同位素组成富集轻同位素(图4a, b),氘盈余值也较高(图4c).

(5)黄河干流河水氢氧同位素年际空间变化规律基本一致,黄河兰州段以上具有较低的氢氧同位素组成以及较高的氘盈余值(图4);进入

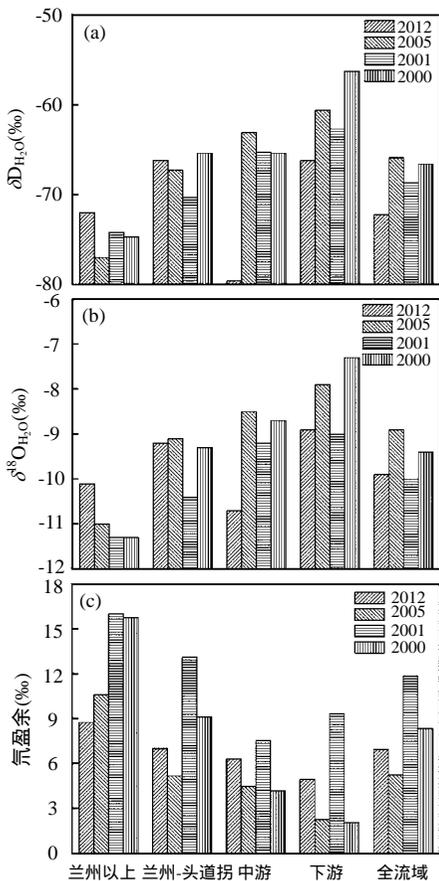


图4 黄河河水氢氧同位素以及氘盈余值年际变化

Fig.4 Annual variations of hydrogen, oxygen and d excess values in Yellow River water

宁夏平原和内蒙古河套平原, 氢氧同位素发生富集, 河水氘盈余值也开始降低(图 4); 进入晋陕峡谷后, 接受地下水补给, 河水氢氧同位素值降低, 出峡谷后河水氢氧同位素继续发生富集, 河水氘盈余值进一步降低(图 4); 流出花园口后, 黄河河水氢氧同位素继续发生富集, 河水氘盈余值则继续降低(图 4)。2001 年 3 月黄河下游河水受上游雪水或冰水融化影响, 氘盈余值升高(图 4c)。

### 3 讨论

丁悌平等<sup>[1]</sup>在研究长江全流域河水氢氧同位素组成时指出, 河流是一个动态系统, 河水氢氧同位素组成与现代大气降水、冰雪融水、地下水以及地热水等氢氧同位素组成密切相关, 同时还受到蒸发和扩散作用以及人类活动的影响<sup>[28]</sup>。李孝廉等<sup>[29]</sup>对黄河流域三水转换关系研究表明, 黄河兰州段以上以及中游段, 大气降水和地下水是主要补给源, 地下水以侧向径流形式排泄转化为黄河水; 黄河兰州至头道拐段以及下游段, 河水补给地下水, 大气降水是河水重要补给源, 但区内蒸发强烈。

#### 3.1 黄河河水主要来源的氢氧同位素组成特征

3.1.1 大气降水 黄河源头区及上游雪水(SNW)的氢氧同位素均值分别为 $-51.3\text{‰}$ 和 $-10.9\text{‰}$ <sup>[30]</sup>, 青海湖(QHH)流域大气降水氢氧同位素年均值分别为 $-77.2\text{‰}$ 和 $-11.72\text{‰}$ <sup>[31]</sup>。结合国际原子能机构大气降水氢氧同位素数据, 1986~2002 年间黄河流域主要站点大气降水氢氧同位素组成如下: 上游兰州(LZ)、银川(YC)和包头(BT)大气降水氢氧同位素的年均雨量加权均值分别为 $-43.2\text{‰}$ 和 $-6.18\text{‰}$ 、 $-45.3\text{‰}$ 和 $-6.93\text{‰}$ 、 $-54.7\text{‰}$ 和 $-7.68\text{‰}$ ; 黄河中游和下游西安(XA)、郑州(ZZ)、太原(TY)和石家庄(SJZ)大气降水年均雨量加权均值分别为 $-49.9\text{‰}$ 和 $-7.58\text{‰}$ 、 $-53.8\text{‰}$ 和 $-7.57\text{‰}$ 、 $-55.7\text{‰}$ 和 $-7.88\text{‰}$ 、 $-53.4\text{‰}$ 和 $-7.73\text{‰}$ 。上游兰州等站点位于内陆地区, 气候干燥, 云下雨滴经历二次蒸发以及水汽局地循环等造成雨水氢氧同位素富集重同位素, 中游和下游等站点则受季风运动影响<sup>[32]</sup>。

3.1.2 地下水 黄河兰州以上河段是黄河河水主要产流区, 总体上该段河水中 56% 来自大气降水, 其余 44% 来自地下水<sup>[29]</sup>, 地下水氢氧同位素值范围为 $-72\text{‰}$ ~ $-63\text{‰}$ 、 $-9.8\text{‰}$ ~ $-8.7\text{‰}$ <sup>[16]</sup>; 银川平原地下水氢氧同位素组成范围分别为 $-73\text{‰}$ ~ $-55\text{‰}$ 和 $-10.7\text{‰}$ ~ $-7.9\text{‰}$ , 均值分别为 $-64\text{‰}$ 和 $-9.4\text{‰}$ , 内蒙古河套平原地下水氢氧同位素组成范围分别为 $-91\text{‰}$ ~ $-53\text{‰}$ 和 $-11.6\text{‰}$ ~ $-5.9\text{‰}$ , 均值分别为 $-73\text{‰}$ 和 $-9.7\text{‰}$ ; 中游天桥泉岩溶系统排泄区岩溶水  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  组成范围分别为 $-87.0\text{‰}$ ~ $-63.8\text{‰}$ 和 $-11.08\text{‰}$ ~ $-8.73\text{‰}$ , 均值分别为 $-73.3\text{‰}$ 和 $-9.7\text{‰}$ <sup>[21-22]</sup>; 黄河下游冲洪积扇地下水氢氧同位素组成范围分别为 $-83\text{‰}$ ~ $-54\text{‰}$ 和 $-11.8\text{‰}$ ~ $-7.0\text{‰}$ , 均值分别为 $-66\text{‰}$ 和 $-8.7\text{‰}$ <sup>[33]</sup>。

#### 3.2 黄河河水氢氧同位素组成控制因素

李小飞等根据黄河流域站点的大气降水氢氧同位素组成得出黄河流域大气降水直线方程(LML)为: $\delta D=7.0\delta^{18}O+1.43\text{‰}$ <sup>[32]</sup>, 本次采集的黄河干流以及支流河水氢氧同位素均位于 LML 附近(图 5a), 说明大气降水是黄河干流以及支流河水重要来源。

由图 5a 可以看出, 黄河兰州段上游河水氢氧同位素与附近青海湖(QHH)流域大气降水氢氧同位素均值接近, 说明大气降水是该段河水的重要来源, 同时由于该段黄河河水海拔较高, 气温整体较低, 地下水在接受大气降水补给后, 氢氧同位素发生同位素交换以及同位素分馏的可能性不大, 导致地下水与大气降水氢氧同位素接近。虽然本次研究没有采集到有代表性的地下水, 但是黄河兰州段以上河水氢氧同位素组成偏负以及氘盈余值较高的事实也说明河水可能没有经历明显蒸发过程(图 4)。

黄河兰州段至头道拐段以及黄河下游河水氢氧同位素分布比较集中, 说明河水来源一致, 结合前述内容, 兰州至头道拐段黄河河水没有明显地下水混入, 且黄河河水经历明显蒸发过程, 流入与流出的黄河氢氧同位素值比较发现,  $\delta D$  值富集约 $+1.8\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O$  值富集约 $+0.4\text{‰}$ , 同时河水 TDS 也有显著增加, 这些变化与人类活动如农业灌溉、水库建设所引起的蒸发作用加剧

密切相关.该段支流河水 T3 和 T4 氘盈余值均较低,特别是 T4 点(乌梁素海)(图 5b),显示该水体经历强烈蒸发过程;T3 点(清水河)氘盈余值也较低,但是偏离蒸发线,说明水体 TDS 含量升高

不但与蒸发有关,而且与溶滤作用有关(图 5b).下游黄河河水氢氧同位素值分别富集约+2.9‰和 0.6‰,较兰州至头道拐段富集值高,可能与下游年均温度高有关.

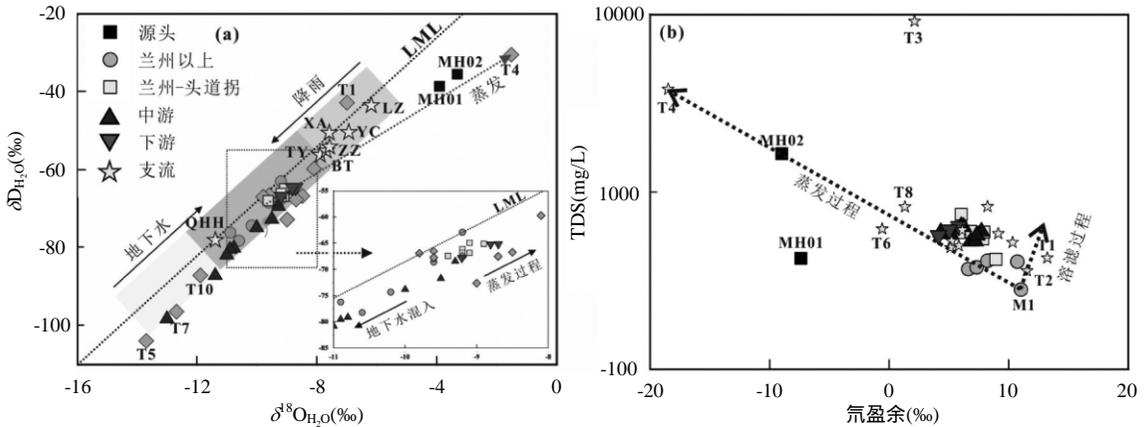


图 5 黄河干流及支流河水氢氧同位素组成(a)以及氘盈余值与 TDS 关系(b)

Fig.5 Plots of  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  (a) and TDS vs.  $d$  excess (b) for waters in mainstream and tributaries of Yellow river

黄河中游段干流和支流河水来源复杂,头道拐(M12)黄河河水氢氧同位素组成分别为 -66.8‰和 -9.2‰,吴堡(M13)黄河河水氢氧同位素组成分别为 -97.2‰和 -13.0‰,该段黄河水存在氢氧同位素组成偏负的地下水混入,这与韩颖研究结果一致<sup>[22]</sup>,说明晋陕峡谷天桥泉域岩溶水对黄河河水存在明显补给过程;壶口(M14)和洽川(M15)黄河干流河水氢氧同位素组成持续偏正,除与河水蒸发过程有关外,还与支流河水(T6 和 T8)混入有关,这些河水受蒸发作用影响,氢氧同位素组成偏负,且氘盈余值较低(图 2);潼关(M16)黄河河水氢氧同位素值降低可能与万荣岩溶水混入有关;潼关(M16)到花园口(M20)段河水氢氧同位素值持续偏正,说明河水受蒸发作用影响,黄河中游支流河水(T5、T7 和 T10)氢氧同位素值均偏负(图 5a),氘盈余值也较高(图 2),说明这些支流河水主要是由地下水补给的,而其他支流河水氢氧同位素值较高,氘盈余值较低,说明这些支流河水经历蒸发过程.

### 3.3 黄河河水氢氧同位素组成对气候变化的响应

黄河河水氘盈余值与环境密切相关,如空气

温度和湿度等<sup>[34]</sup>,因此可以用来指示气候变化特征.结合黄河 2000~2012 年间黄河河水氢氧同位素组成以及期间黄河河水氘盈余值与年均流量关系,可以发现:

(1) 2000~2012 年间黄河河水氢氧同位素组成表现为上游富集轻同位素,下游富集重同位素.兰州上游河水普遍富集轻同位素,同时氘盈余值较高(图 6a).附近青海湖区域大气降水氘盈余均值为+16.6‰<sup>[31]</sup>,雪水的氘盈余均值为+35.9‰<sup>[30]</sup>,兰州大气降水氘盈余均值为+6.2‰,贵德地下水氘盈余值范围为+6.4‰~+12.8‰<sup>[16]</sup>,共和地下水氘盈余值范围为+5.6‰~+10.6‰<sup>[16]</sup>.可见河水应该是接受更为富集轻同位素的大气降水补给.内陆水体水汽循环往往导致雨水富集轻同位素,同时氘盈余值较高,因此兰州上游河水接受内陆水汽循环形成的降雨比例较大,显示兰州上游地区干旱的气候特征.兰州以下河水开始受蒸发作用影响,氘盈余值开始下降(图 6a).

(2) 2000~2012 年兰州以上河水氘盈余值逐渐降低(图 6a),接近全球大气降水线(GML),表明区内接受大气降水的氘盈余值也在降低,说明区内水体二次蒸发作用在减弱,气候干旱程度有所

降低,同时河水流量也在增加(图 6b),大气降水或者高山雪水补给河水量增加.兰州-头道拐河水氘盈余值也逐渐降低,开始远离 GML,2001 年取样时间为 3 月份,河水应来自融雪水,故氘盈余值高(+13.1‰),2000 年、2005 年和 2012 年取样时间均为 7~8 月间,氘盈余值介于+4‰~+10‰之间,2005 年河水氘盈余均值最低,2012 年河水氘盈余值有所升高,2005 年和 2012 年上游河水氘盈余值接近(+10‰左右),表明 2005 年较 2012 年

河水蒸发作用对河水氢氧同位素影响较大,气候干旱.中游河水氘盈余值 2001 年最大,显示上游雪水的影响,其余年份河水氘盈余值均接近 +4‰(图 6a),显示蒸发作用的影响,其中 2000 年河水氘盈余值最低,显示 2000 年气候干燥的特征.下游河水除 2001 年氘盈余值高外,其余年份河水氘盈余值较低,其中 2000 年氘盈余值最低,河水流量最小(图 6b),显示强烈蒸发过程,气候干旱特征.

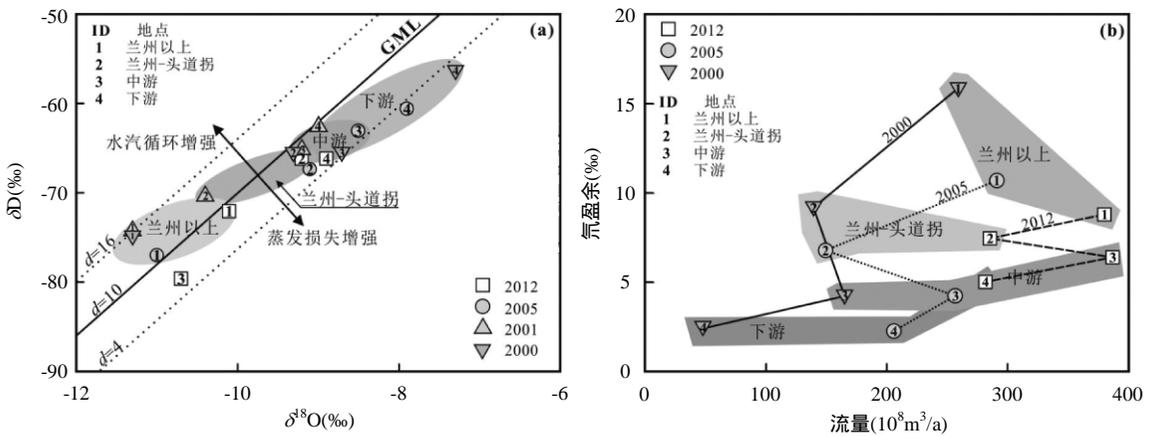


图 6 不同年份黄河干流河水氢氧同位素 (a)和河水氘盈余值与流量(b)关系

Fig.6 Plots of  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  (a) and  $d$  excess values vs. flow (b) of Yellow river water in different years

(3)2000~2012 年黄河中游地区河水普遍受到地下水混入的影响,较兰州-头道拐段河水流量增加(图 6b),但是均未引起河水氘盈余值升高.黄河中游天桥岩溶系统排泄区岩溶水的氘盈余均值为+4.3‰<sup>[21-22]</sup>,与中游黄河河水氘盈余值接近(图 6a).附近太原和西安大气降水氘盈余均值分别为 +7.4‰(1986~1988)和 +10.8‰(1985~1991),说明雨水中降落补给地下水的过程中经历蒸发过程.

总体上,黄河上游河水接受大气降水和地下水的补给,下游河水经历蒸发过程.2012 年较 2000 年相比,河水流量增加,流域气候干旱状况有所降低.

#### 4 结论

##### 4.1 黄河干流河水氢氧同位素组成沿河水流动

方向呈现有规律的“V 型”变化特征,源头河水氢氧同位素组成明显偏正,显示其可能经历强烈蒸发过程;兰州段以上大气降水和地下水是河水重要来源;兰州段至头道拐段以及下游河水未接受明显补给来源,蒸发过程是控制河水氢氧同位素组成重要因素;中游河水接受大气降水和地下水补给.

4.2 河水  $\delta^{18}O$  值与  $Na^+/Cl^-$  摩尔比值关系说明兰州段以上河水和中游河水混入大量雨水和地下水,而源头区、兰州至头道拐段以及下游河水则经历蒸发过程.

4.3 2000~2012 年兰州以上河水氘盈余值逐渐降低,区内水体二次蒸发作用在降低,气候干旱程度有所降低,河水流量在增加.兰州以下河流氢氧同位素受蒸发作用控制,但是 2012 年蒸发作用的影响有所降低,显示区内气候干旱程度也在降低.

## 参考文献：

- [1] 丁梯平, 高建飞, 石国钰, 等. 长江水氢、氧同位素组成的时空变化及其环境意义 [J]. 地质学报, 2013, 87(5): 661-676.
- [2] 李亚举, 张明军, 王圣杰, 等. 我国大气降水中稳定同位素研究进展 [J]. 冰川冻土, 2011, 33(3): 624-633.
- [3] 章新平, 刘晶森, 田立德, 等. 亚洲降水中  $\delta^{18}\text{O}$  沿不同水汽输送路径的变化 [J]. 地理学报, 2004, 59(5): 699-708.
- [4] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters [J]. Science, 1961, 133(3465): 1702-1703.
- [5] 陈粉丽, 张明军, 马潜, 等. 兰州及其周边区域大气降水  $\delta^{18}\text{O}$  特征及其水汽来源 [J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3755-3763.
- [6] 余武生, 马耀明, 孙维贞, 等. 青藏高原西部降水中  $\delta^{18}\text{O}$  变化特征及其气候意义 [J]. 科学通报, 2009, 54(15): 2131-2139.
- [7] Hoefs J. Stable isotope geochemistry [M]. Springer-Verlag, 1980: 102-107.
- [8] Allison G B. The relationship between  $^{18}\text{O}$  and deuterium in water in sand columns undergoing evaporation [J]. Journal of Hydrology, 1982, 55: 163-169.
- [9] 苏小四, 林学钰, 廖资生, 等. 黄河水  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta\text{D}$  和  $^3\text{H}$  的沿程变化特征及其影响因素研究 [J]. 地球化学, 2003, 32(4): 349-357.
- [10] 王文科, 孔金玲, 段磊, 等. 黄河流域河水与地下水转化关系研究 [J]. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2004, 34(S1): 23-33.
- [11] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学 [J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 58-73.
- [12] 李春晖, 郑小康, 杨志峰, 等. 黄河天然径流量变化趋势及其影响分析 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2009, 45(1): 80-85.
- [13] 穆兴民, 李靖, 王飞, 等. 黄河天然径流量年际变化过程分析 [J]. 干旱区资源与环境, 2003, 17(2): 1-5.
- [14] 苏小四, 吴晓芳, 林学钰, 等. 黄河水主要化学组分与  $\delta^{13}\text{C}$  的沿程变化特征 [J]. 人民黄河, 2006, 28(5): 29-31, 80.
- [15] 高建飞, 丁梯平, 罗续荣, 等. 黄河水氢、氧同位素组成的空间变化特征及其环境意义 [J]. 地质学报, 2011, 85(4): 596-602.
- [16] 苏小四, 林学钰. 包头平原地下水水循环模式及其可更新能力的同位素研究 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2003, 33(4): 503-508, 529.
- [17] 汪敬忠, 吴敬禄, 曾海鳌, 等. 内蒙古河套平原水体同位素及水化学特征 [J]. 地球科学与环境学报, 2013, 35(4): 104-112.
- [18] 高晶, 郝爱兵, 魏亚杰, 等. 河套平原中东部地下水的环境同位素特征分析 [J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(3): 55-58.
- [19] 王健, 王亮, 张龙军. 地下水灌溉回水对黄河流域化学风化  $\text{CO}_2$  消耗估算的影响 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2014, 44(9): 89-97.
- [20] Wang L, Hu F, Yin L, et al. Hydrochemical and isotopic study of groundwater in the Yinchuan plain, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(6): 2037-2057.
- [21] 曹金亮, 韩颖, 袁新华, 等. 天桥泉域岩溶水系统水力场、水化学场特征分析 [J]. 中国岩溶, 2005, 24(4): 312-317.
- [22] 韩颖. 晋陕蒙接壤地区岩溶地下水与黄河水环境同位素特征分析 [J]. 中国岩溶, 2002, 21(4): 52-58.
- [23] 林良俊, 王金生. 晋陕峡谷地区岩溶地下水的同位素及水化学分析 [J]. 工程勘察, 2004, (4): 27-30.
- [24] 林良俊, 王金生, 林学钰. 晋陕峡谷地区北段岩溶地下水流特征分析 [J]. 地球学报, 2004, 25(6): 665-670.
- [25] 张江华, 梁永平, 王维泰, 等. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例 [J]. 中国岩溶, 2009, 28(3): 235-241.
- [26] 臧红飞, 贾振兴, 郑秀清, 等. 柳林泉域岩溶水水化学及碳硫同位素特征 [J]. 水电能源科学, 2013, 31(12): 28-32.
- [27] Fan B L, Zhao Z Q, Tao F X, et al. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2014, 96: 17-26.
- [28] 张东, 刘丛强, 汪福顺, 等. 农业活动干扰下地下水无机碳循环过程研究 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3359-3370.
- [29] 李孝廉, 郝俊卿, 王雁林. 黄河流域三水转化关系及其模式探讨 [J]. 干旱区地理, 2010, 33(4): 607-614.
- [30] Yao Z, Liu J, Huang H, et al. Characteristics of isotope in precipitation, river water and lake water in the Manasarovar basin of Qinghai-Tibet Plateau [J]. Environmental Geology, 2009, 57(3): 551-556.
- [31] Cui B L, Li, X Y. Stable isotopes reveal sources of precipitation in the Qinghai Lake Basin of the northeastern Tibetan Plateau [J]. Science of Total Environment, 2015, 527-528: 26-37.
- [32] 李小飞, 张明军, 王圣杰, 等. 黄河流域大气降水氢、氧稳定同位素时空特征及其环境意义 [J]. 地质学报, 2013, 87(2): 269-277.
- [33] Li F, Pan G, Tang C, et al. Recharge source and hydrogeochemical evolution of shallow groundwater in a complex alluvial fan system, southwest of North China Plain [J]. Environmental Geology, 2007, 55(5): 1109-1122.
- [34] Froehlich K, Gibson J J, Aggarwal P. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance [C]//Study of Environmental Change Using Isotope Techniques. Proc. Intern. Conf. 2001: 54-66.

致谢：感谢中国科学院地球化学研究所灌瑾、樊宇红和凌宏文老师在样品分析中给予的指导和帮助。

作者简介：范百龄(1986-),男,安徽安庆人,副教授,博士,主要从事地表物质循环研究,发表论文 8 篇。