

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2018.01.016

浙闽中小河流水体氢氧同位素组成特征及时空变化

王晨羽¹, 连尔刚², 杨承帆¹, 邓凯¹, 李超¹, 杨守业¹, 印萍³

1. 海洋地质国家重点实验室, 同济大学, 上海 200092

2. 国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005

3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

摘要:山溪性中小河流在全球沉积物由陆入海过程中扮演着重要角色,过去研究主要关注于河流入海物质通量估算及河口区环境评价,而对其相关的水循环研究较少。以浙闽沿海地区代表性中小河流(如椒江和木兰溪等)不同季节河水 δD 和 $\delta^{18}O$ 组成为研究基础,结合中国东部季风区降水及河流水文资料,旨在探讨浙闽典型中小河流氢氧同位素组成的时空变化特征及控制因素。研究发现,不同季节河流氢氧同位素组成变化显著,夏季河水主要补给来源为降水,冬季则主要受地下水的调节。空间上,干流河水夏季 $\delta^{18}O$ 沿程变化不大,冬季受沿程蒸发作用的影响,呈现由上游向下游逐渐偏正的趋势;受降雨量效应及地下水纬度效应的综合控制,冬季河水 $\delta^{18}O$ 随纬度升高明显偏负。河口区冬季样品 $\delta^{18}O$ 与盐度具有很好的相关性,结合我国东部其他河口数据,为研究我国东部海域周边沿岸流时空变化提供了新的参考手段。

关键词:河水; 氢氧同位素; 时空变化; 示踪; 浙闽中小河流

中图分类号:P597 文献标识码:A

Stable isotopes of Hydrogen and Oxygen in small rivers of Zhejiang and Fujian Provinces and their temporal and spatial variations

WANG Chenyu¹, LIAN Ergang², YANG Chengfan¹, DENG Kai¹, LI Chao¹, YANG Shouye¹, YIN Ping³

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Shanghai 200092, China

2. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China

3. Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China

Abstract: Small mountainous rivers play an important role in the global sediment budget between the land and the sea. Previous studies mostly focus on sediment flux to the oceans in addition to estuarine environment, but rare on the related water cycle. The seasonal compositions of δD and $\delta^{18}O$ of river water from small rivers (such as Jiaojiang and Mulanxi rivers) and their estuaries in Zhejiang and Fujian provinces are investigated in this study. Combined with the precipitation and river hydrological data, we discussed the temporal and spatial variations in δD and $\delta^{18}O$ of river water and their influence factors. It is found that the $\delta^{18}O$ of river water are very different depending upon water sources. In the study areas, river water is mainly sourced from precipitation in summer and from groundwater in winter. Spatially, the $\delta^{18}O$ of mainstream water in this area is relatively constant in summer while increases from the inland to the estuary in winter due to the evaporation effect. Under the effects of precipitation and the latitude effect on groundwater, the $\delta^{18}O$ of river water decreases from south to north in winter. In the estuary area, however, the $\delta^{18}O$ values correlated well with the salinity. Together with the data from other estuaries in eastern China, this paper offers a new reference for further study of the spatial and temporal variation of coastal current in the east coast of China.

Key words: river water; stable hydrogen and oxygen isotopes; the temporal and spatial variation; tracer; small rivers in Zhejiang and Fujian Provinces

资助项目:国家海洋局第三海洋研究所专项资金(海三科 2016034);国家自然科学基金“我国东部典型河流及边缘海沉积物的‘从源到汇’时间尺度探究”(41676035);“全球变化与海气相互作用”专项(GASI-GEOGE-03);上海市优秀学科带头人计划(14XD1403600);科技部“典型中小入海河流河口动力沉积地貌与环境本底数据调查”项目(2013FY112200)

作者简介:王晨羽(1994—),女,硕士研究生,从事海洋沉积学研究,E-mail:1632944@tongji.edu.cn

通讯作者:李超(1983—),男,副教授,从事海洋沉积地球化学研究,E-mail:cli@tongji.edu.cn

收稿日期:2017-05-31; **改回日期:**2017-12-25. 周立君编辑

水循环对全球水资源系统构成及生态环境演变具有重要意义。河流作为水循环过程的重要环节,是营养物质由陆地向海洋输入的主要通道,显著影响了海岸带水体功能和生物地球化学循环过程^[1-4]。受温度、湿度等因素影响,在水循环过程中氢氧同位素会发生明显的分馏,使不同来源的水体具有不同的氢氧同位素组成。我国利用氢氧同位素示踪地表河流水循环过程的研究兴起于20世纪80年代^[5],90年代后迅速发展^[6,7]。2000年以来,河流水体氢氧同位素研究蓬勃发展,逐渐向系统化、模型化和定量化的方向转型^[8-12]。

回顾过去30年的研究历史,前人对河流水体氢氧同位素的探索主要集中于以长江^[9,13-15]、黄河^[16,17]为代表的大河流域及以青藏高原为代表的中国西部干旱半干旱地区^[18-20],而对于地处东南沿海的浙闽中小河流氢氧同位素数据却鲜有报道。多年以来小河流域,尤其是山溪性河流,对海洋的贡献被大大低估^[21]。在极端气候条件下,山溪性河流的径流量及输沙量可达正常情况下的几十倍^[22]。浙闽地区同样发育很多山溪性中小河流,在台风降水及强烈潮汐作用的综合影响下,其物质循环对流域、河口及其邻近海域的生态环境、生物地球化学过程具有重要影响。过去对浙闽中小河流的研究主要关注于河流入海物质通量估算及河口区环境评价^[23,24],而对其相关的水循环研究开展较少。在此背景下,本文选取椒江和木兰溪作为浙闽中小河流的典型代表(图1),利用氢氧稳定同位素方法,示踪浙闽地区中小河流水循环过程,探讨其时空变化机制;在丰富该地区河流水体氢氧同位素资料的同时,也以椒江、木兰溪河水与海水混合过程为例,为中国东部边缘海水体相互作用过程研究提供有益参考和借鉴。

1 研究区概况

浙闽地区位于我国东南沿海,地势总体呈西北高、东南低。气候温暖湿润,雨量充足,属亚热带海洋季风气候。降水多集中于春夏两季,受热带气旋影响,夏秋之交台风等极端气候事件多发。该区域地表水系密度较大,发育众多中小河流。流域上游地貌以中、低山地为主,河床坡降较陡,河流多为山溪性河流。

椒江水系位于浙江省中部,汇入东海台州湾,主要干支流包括灵江、永宁江和永安溪、始丰溪。流域面积约6519km²,全长206km,径流量212m³/s(浙江水利网:<http://www.zjwater.gov.cn/>)。流域内

降水丰沛,年均降水量约为1700mm,降水及径流量时间分配极不均匀,同年内,雨季(5—10月)径流量可达全年总径流量的3/4^[25]。椒江河口属山溪性强潮型河口,潮区界在永安溪的毛良店一带,感潮河段长约68km^[26]。木兰溪位于福建省中部,向东至三江口注入兴化湾。流域总面积1081.7km²,全长168km,径流量31m³/s。流域年均降水量约为1500mm,降水多集中于3—9月。径流量年际变化大且年内分布不均。木兰陂至三江口长约26km,为感潮河段。由于木兰陂水坝的阻挡,进入感潮河段的径流很少,木兰陂以下河段为喇叭形的潮汐汊道^[26]。瓯江位于浙江省南部,向东汇入东海温州湾。流域总面积18028km²,全长388km,径流量642m³/s(浙江水利网:<http://www.zjwater.gov.cn/>)。自温溪以下为感潮河段,至岐头角长78km是瓯江河口,属山溪性潮汐河口^[26]。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本文样品先后采集于2012年8月和11月,2014年1月和8月,在椒江、瓯江、木兰溪流域干流获取河水样品88个,地下水样品5个,具体采样点分布见图1。样品采集使用亚克力采水器,经0.45μm孔径的醋酸纤维滤膜过滤后,装入预先洗净的50mL聚乙烯塑料瓶内,密封冷藏。为保证样品的可靠性与代表性,采样位置均选在水流通畅且避开排污口的区域;为避免河流表层蒸发作用影响,所有样品均采自水面下0.5m处;在有支流汇入地区,均选取干支流已充分混合的区域进行采样。采样过程中所有样品均现场测试了盐度、电导率、pH值、溶解氧(DO)等水质参数。

2.2 分析方法

氢氧稳定同位素测试在同济大学海洋地质国家重点实验室完成,采用美国Los Gatos Research(LGR)公司研发的液态水同位素分析仪(IWA-45EP),型号9120032。其运用离轴积分腔输出光谱技术,对汽化水分子吸收光谱强度及波长进行实时测量,可直接测试水样的D/H与¹⁸O/¹⁶O比率,测试精度: $\delta^{18}\text{O} < 0.1\text{\textperthousand}$, $\delta\text{D} < 0.5\text{\textperthousand}$ 。水样经0.22μm醋酸纤维针头过滤器过滤后注入微量瓶中,随后上机测试。标样采用LGR公司提供的依据V-SMOW(维也纳平均海水)配置的工作标样(LGR3B,LGR4B、

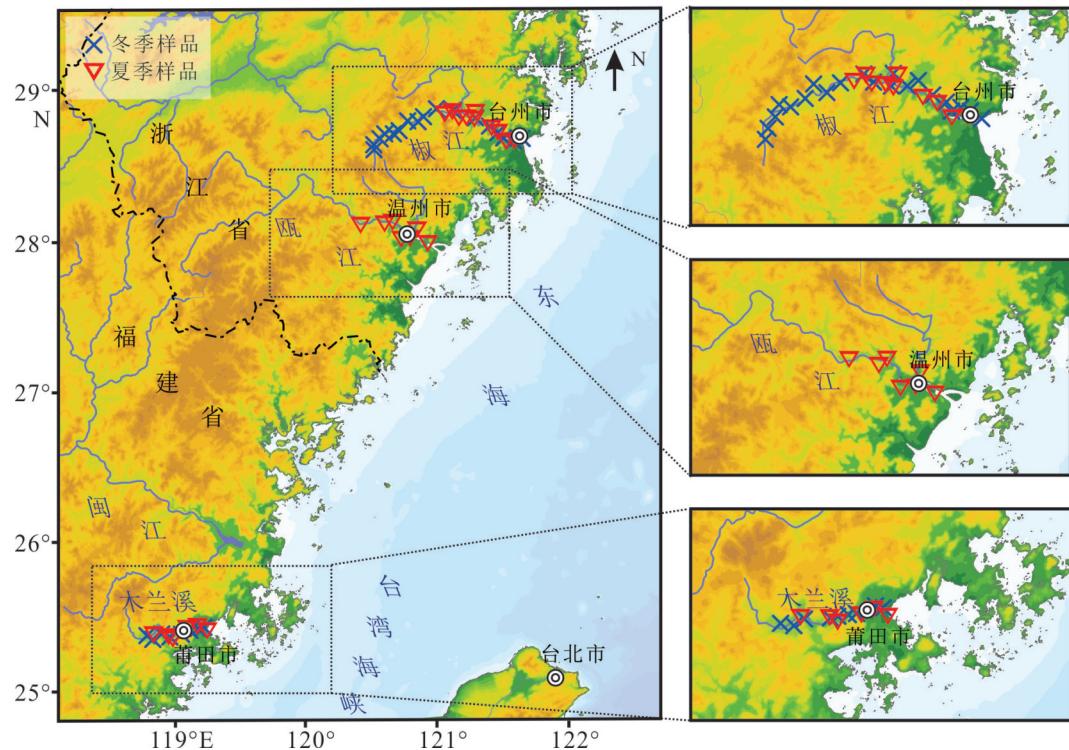


图1 浙闽地区椒江、瓯江和木兰溪流域及采样点分布

Fig.1 The map of the Jiaojiang, Oujiang and Mulanxi catchments and sample locations in Zhejiang and Fujian provinces

LGR5B)。所有测试结果用相对于 V-SMOW 的千分差来表示:

$$\delta X = \left(\frac{R_s}{R_{V-SMOW}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_s 和 R_{V-SMOW} 分别是水样和 V-SMOW 中的 D/H 或 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比率。

3 结果与讨论

3.1 河水氢氧同位素组成特征

3.1.1 氢氧同位素分布变化范围

由于本文采样范围覆盖河流干流至河口区, 部分样品受海水入侵影响(盐度 $>1\%$), 在不考虑河口区样品的情况下, 干流河水氢氧同位素组成见表 1。

椒江和木兰溪河水的夏季氢氧同位素组成并无明显差异, 椒江流域波动范围较其他两条河流更大, 这与不同河流采样范围(见图 1)的差别有一定关系。冬季由于瓯江样品缺失, 仅从椒江与木兰溪的对比来看, 其差异远远大于夏季, 位于较高纬度的椒江河流氢氧同位素值明显偏负, 且波动范围同样相对较大。从季节对比来看, 同一河流不同季节的氢氧同位素值冬季较夏季偏正, 木兰溪表现更为明显。河口样品主要集中在椒江流域及木兰溪流域, 受海水影响, 其水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $-6\text{\textperthousand} \sim 0$, δD 值变化范围为 $-40\text{\textperthousand} \sim -10\text{\textperthousand}$ 。

3.1.2 河流氢氧同位素组成与大气降水同位素组成之间的关系

Craig^[27]通过分析全球近 400 个不同来源水体的 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系, 首次提出全球大气降水线方程

表1 浙闽代表性河流氢氧稳定同位素值分布特征

Table 1 The hydrogen and oxygen isotopic compositions of river water in Zhejiang and Fujian provinces

河流	夏季			冬季		
	样品数	$\delta^{18}\text{O}/\text{\textperthousand}^a$	$\delta\text{D}/\text{\textperthousand}$	样品数	$\delta^{18}\text{O}/\text{\textperthousand}$	$\delta\text{D}/\text{\textperthousand}$
椒江	16	-7.59 ± 1.65	-49.35 ± 9.74	16	-7.3 ± 0.65	-48.48 ± 3.52
瓯江 ^b	13	-7.74 ± 0.98	-49.07 ± 7.21	—	—	—
木兰溪	14	-7.46 ± 0.69	-48.78 ± 2.52	4	-5.86 ± 0.37	-40.36 ± 2.29

注:^a $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 值均采用平均值 $\pm 2\sigma$ 表示;^b 瓯江数据来自本文, 但由于缺乏冬季样品, 因此在下文中未展开详细讨论。

(GMWL): $\delta D = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$,但受气候、水汽来源以及地形地貌等因素的影响,不同地区降水线方程差别很大。章斌^[28]根据全球降水同位素观测网GNIP (<http://www.iaea.org/water>) 福州站点1985—1992年的降水同位素数据,建立福州地区的大气降水线方程(LMWL): $\delta D = 8.19 \times \delta^{18}\text{O} + 11.73 (R^2 = 0.92)$,其斜率、截距与全球大气降水线基本一致,表明福州地区降水的主要来源是海洋性气团。本文选取福州地区大气降水线方程作为研究区域大气降水线方程进行进一步的讨论。

对椒江水系及木兰溪流域河水样品进行相关性分析得到两条河流的河水线方程分别为:

$$\text{椒江: } \delta D = 5.41 \times \delta^{18}\text{O} - 8.63 (R^2 = 0.89);$$

$$\text{木兰溪: } \delta D = 4.88 \times \delta^{18}\text{O} - 12.22 (R^2 = 0.92)。$$

对河口区样品进行相关性分析得到咸淡水混合

线分别为:

$$\text{椒江: } \delta D = 6.28 \times \delta^{18}\text{O} - 2.46 (R^2 = 0.98);$$

$$\text{木兰溪: } \delta D = 7.06 \times \delta^{18}\text{O} + 0.22 (R^2 = 0.99)。$$

从河水线回归方程可以看出,两条河流的河水氢氧同位素值相关性非常好,因此下文仅选取 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行讨论。从图2可看出,两条河流河水线方程的斜率、截距与当地及全球降水线相比发生明显偏离,表现出与长江、黄河等大河河水线完全不同的特征。理论上,河水线方程较GMWL斜率偏低,一般反映了蒸发效应的影响^[29]。另一方面,从样品分布来看,夏季河水样品基本分布在降水线附近,说明在夏季,降水是河水的主要来源。冬季样品,尤其是木兰溪流域,基本位于降水线下方,但却与地下水样品十分接近,说明冬季河水主要受地下水的补给,这也是造成两条河流河水线斜率偏低的主要原因。

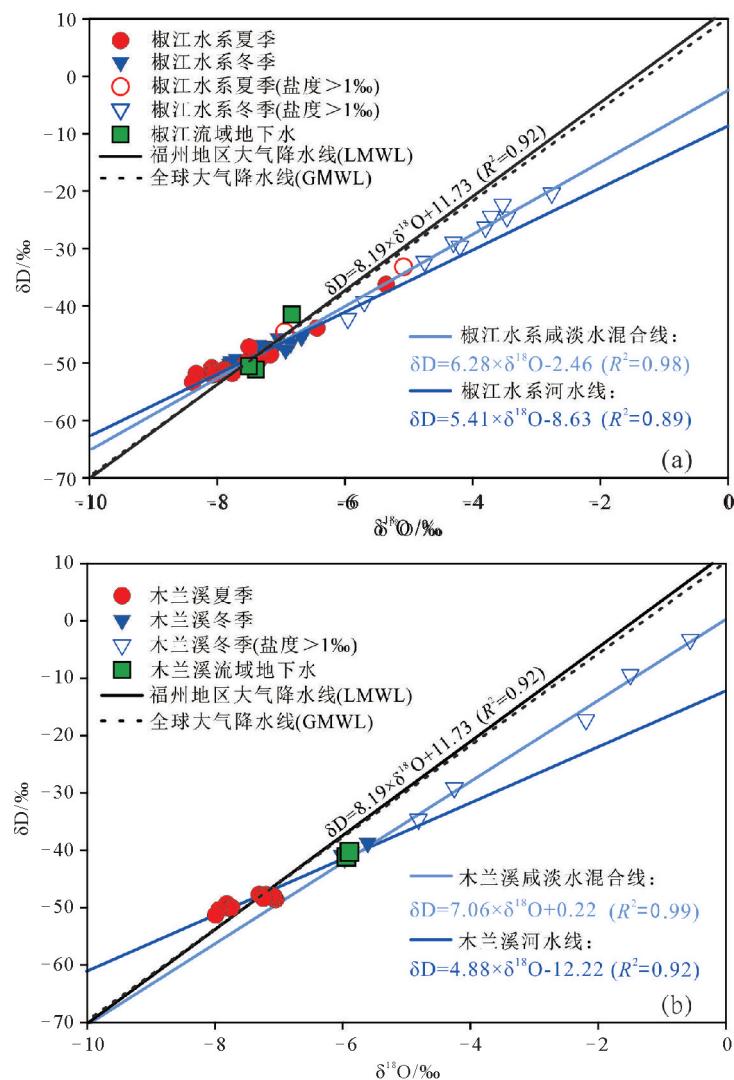


图2 椒江及木兰溪降水与河水 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系

Fig.2 Correlations of δD vs $\delta^{18}\text{O}$ between precipitation and river water of Jiaojiang and Mulanxi river

3.2 河水氧同位素值空间变化

3.2.1 $\delta^{18}\text{O}$ 值沿程变化

前人研究显示,受流域大气降水的高程效应、大陆效应及纬度效应的共同影响,中国长江^[14]、黄河^[17]以及雅鲁藏布江^[20]等河流干流的氢氧同位素组成均表现出明显的沿程变化,且波动范围较大。而对于椒江流域及木兰溪流域(图3)而言,除感潮段外,其河水夏季 $\delta^{18}\text{O}$ 值均未表现出明显的沿程变化。这一方面是由于两条河流流域面积较小,且整体海拔较低、地貌起伏小,故水汽输送距离相对大河流域而言较短,未表现出明显的大陆、纬度与海拔效应。另一方面,椒江水系及木兰溪水系支流汇入较少,且沿程受人类活动影响小,故对于干流水体同位素组成变化影响不大。冬季降水少,地下水对河水起主要补给作用,受沿程蒸发作用影响, $\delta^{18}\text{O}$ 值由源头向河口逐渐偏正。

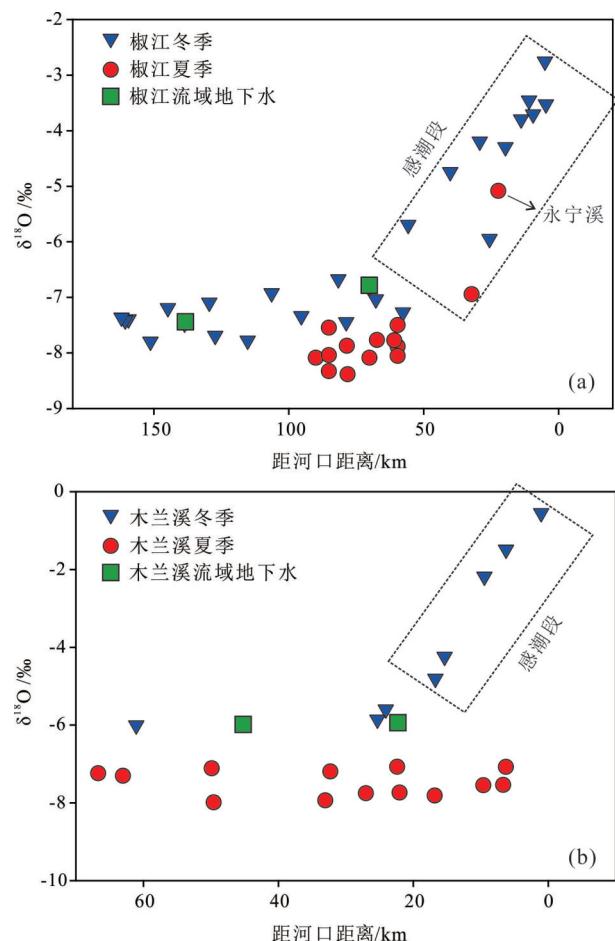


图3 椒江和木兰溪河水 $\delta^{18}\text{O}$ 值沿程分布图

Fig.3 Variations in $\delta^{18}\text{O}$ values along the Jiaojiang and Mulanxi mainstreams

通过样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值与距河口距离之间的关系可

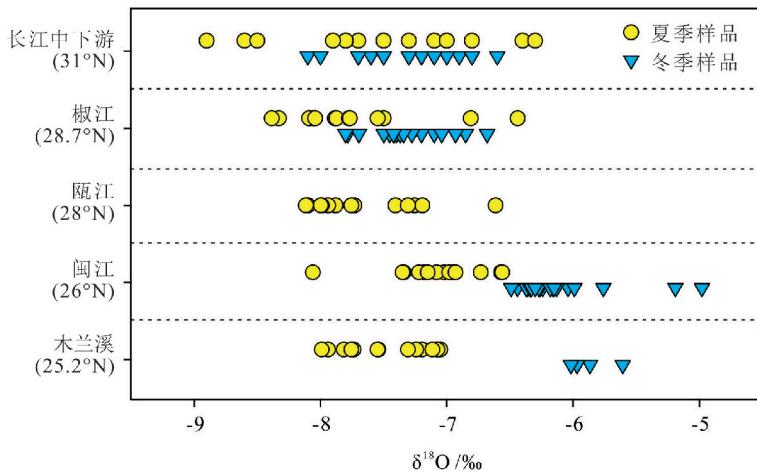
粗略看出,椒江冬季感潮段可达距河口 50km 左右,而夏季受采样范围所限,暂无法判断感潮段范围。但从已有数据来看,夏季感潮段应较冬季更短。木兰溪流域冬季感潮段明显短于椒江,约为 20km,且冬夏季具有明显差异,夏季感潮段不超过 10km(图3)。由此可见,两条河流均表现出相似特征,即夏季感潮段远短于冬季。由于木兰溪冬季采样时间恰处于涨潮时段,而夏季采样处于落潮时段,故潮汐作用不是造成该差异的直接原因,推测这主要是由不同季节径流量的变化所致。对研究区而言,夏季平均降雨量远远高于冬季,故在夏季,较大的径流量在一定程度上削弱了潮汐在河口段的作用范围,将河口感潮段最大范围向海方向推进。

3.2.2 $\delta^{18}\text{O}$ 值纬向变化

根据瑞利分馏定律,赤道蒸发的水蒸气向两极运动过程中,由于水汽中重同位素的优先分离,导致高纬度地区降水的同位素值较低,即所谓氢氧同位素分馏的纬度效应^[30]。将我国东部主要河流的 $\delta^{18}\text{O}$ 值对比发现,夏季不同纬度河流 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布区间基本一致,约为 $-8.5\text{‰} \sim -6.5\text{‰}$,并无明显纬向差异(图4)。因我国东部水循环过程的同位素组成受季风雨带的进退、台风及热带风暴等强对流天气影响明显,夏季降水量大,降雨量效应显著^[31]。强烈的降雨量效应通常会掩盖温度效应和纬度效应,有时甚至出现相反的温度效应^[32]。同时,强降水可通过影响空气湿度和温度,间接影响降水的同位素分馏过程,从而影响其同位素组成^[33]。但是,冬季河流 $\delta^{18}\text{O}$ 值随纬度增加呈现出相对较明显的递减趋势。如前文 3.1.2 所述,浙闽中小河流冬季主要是受当地地下水补给,而地下水氢氧同位素一般反映了该地区长期、多年平均的降水同位素经蒸发后的组成特征^[34]。因此,地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 纬度效应较明显,相应的,地下水补给为主的冬季河水 $\delta^{18}\text{O}$ 纬度效应也较明显。

3.3 河水氢氧同位素值季节变化

在上文对浙闽中小河流水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值沿程变化(图3)及纬向变化(图4)的讨论中不难看出,椒江、闽江及木兰溪流域河水 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在着明显的季节性差异。冬季河水 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显高于夏季,且相比于较高纬度的椒江,位于较低纬度的闽江和木兰溪差异表现尤为突出,这是由于对浙闽地区中小河流而言,其夏、冬季节降水量差异大,对河水的稀释作用也不一样。其氢氧同位素组成夏季受降雨量效应主导,而冬季降雨量小,主要以地下水或其他可能水源

图4 我国东部主要河流 $\delta^{18}\text{O}$ 值对比图(长江中下游数据来源于Ding et al.^[9];闽江数据来源于Liu et al.^[35];椒江、瓯江、木兰溪数据来源于本文)Fig.4 Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ values for major rivers from eastern China(referred to Ding et al.^[9] for mid-lower Yangtze river; referred to Liu et al.^[35] for Minjiang river)

(如人为排水)补给为主。

Dansgaard^[30]首次提出降水中氘过量($d\text{-excess} = \delta D - 8 \times \delta^{18}\text{O}$)参数,该值的大小取决于水汽蒸发时的动力分馏过程,从而可间接反映水汽来源地区的温度、湿度等综合环境指标,已被广泛应用于不同水汽来源的识别。因椒江和木兰溪均位于中国东南部季风降雨区,故本文选取GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) 福州站点1986—1992年的降水同位素观测数据(数据来自 <http://isohis.iaea.org>)作为研究区降雨 $d\text{-excess}$ 参考。通过计算得到福州地区1月份降水 $d\text{-excess}$ 值为 $(17.12 \pm 2.04)\text{\%}$,8月份为 $(7.20 \pm 2.97)\text{\%}$ 。将降水、河水及地下水的 $d\text{-excess}$ 进行对比(图5),椒江不同季节河水(除河口,下同) $d\text{-excess}$ 值波动范围较小,夏季为 $7.43\text{\%} \sim 14.79\text{\%}$,冬季为 $8.08\text{\%} \sim 12.33\text{\%}$ 。木兰溪不同季节差异较椒江更为明显,夏季 $d\text{-excess}$ 约为 $7.78\text{\%} \sim 13.15\text{\%}$,冬季为 $6.07\text{\%} \sim 7.23\text{\%}$ 。对于夏季河流样品,椒江及木兰溪都有部分样品的 $d\text{-excess}$ 高于多年平均降水的 $d\text{-excess}$,推测主要原因为夏季气温高、湿度高,强蒸发蒸腾作用所致的天气尺度降水补给河水。此外,对木兰溪夏季样品而言,不同年份之间也存在一定差异,从图5b可看出,2014年木兰溪河水 $d\text{-excess}$ 值明显高于2012年。根据中国气象数据网(<http://data.cma.cn/>)公布的采样期间降水资料,2012年采样前2天有一次明显降雨,导致采集河水样品 $d\text{-excess}$ 值与降水 $d\text{-excess}$ 值非常接近。由此可以看出,相比于大河流域,中小河流对于气候事件的敏感性更高,要想获得具代表性意义的河水氢氧同位素组成,

未来还需对其建立长期的连续观测。

总体而言,木兰溪及椒江夏季河水 $d\text{-excess}$ 值与当月平均降水更为接近,而冬季河水 $d\text{-excess}$ 值与地下水样品的 $d\text{-excess}$ 值基本一致,佐证了浙闽中小河流夏季河水的主要补给来源是降水,而冬季则主要以地下水或其他可能水源(如人为排水)补给为主。

3.4 $\delta^{18}\text{O}$ -盐度关系及其环境意义

20世纪50年代,Epstein 和 Mayeda^[36] 及 Friedman^[37]最早报道了海水氢氧同位素与盐度(S)之间存在着良好的线性关系,并逐渐成为海洋水团起源、相互作用及迁移路径的重要示踪手段之一^[38,39],同时也能在一定程度反映区域水文气候条件变化^[40,41]。

本文分别对椒江和木兰溪冬季河口区样品(盐度 $>1\text{\%}$)进行了 $\delta^{18}\text{O}$ 值与盐度的相关性分析,均呈显著正相关关系。木兰溪河口 $\delta^{18}\text{O}$ -S 回归方程为:

$$\delta^{18}\text{O} = 0.19 \times S - 5.82, R^2 = 0.99;$$

椒江同一季节不同年份差异较大,分别为:

$$\delta^{18}\text{O} = 0.36 \times S - 6.48, R^2 = 0.99 \text{ (2012年);}$$

$$\delta^{18}\text{O} = 0.23 \times S - 7.22, R^2 = 0.99 \text{ (2014年)}.$$

由相关系数可以看出,冬季流量小、降水少时,椒江、木兰溪河口河水与海水的混合性极好,且混合过程主要以淡水(河水、地下水)和海水两个端元为主,基本不存在第三个独立端元, $\delta^{18}\text{O}$ 在浙闽中小河流河口的混合过程中化学行为比较保守。

河口水体 $\delta^{18}\text{O}$ -S 关系对判别不同淡水水团来源、解河口区元素迁移及溶质混合过程具有重

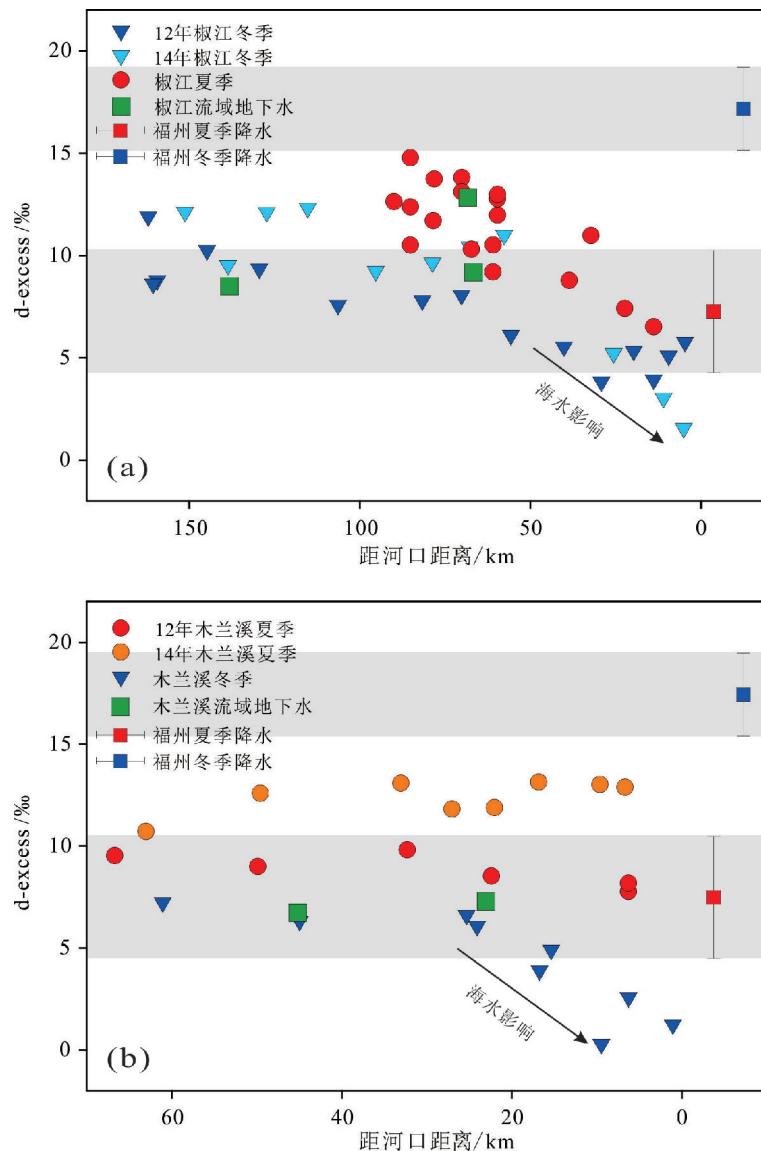


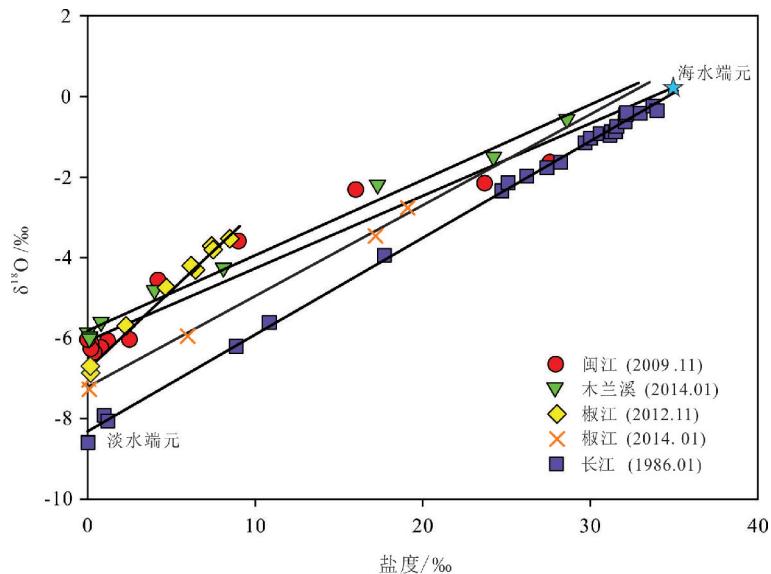
图5 椒江、木兰溪河水 d-excess 值变化及其与降水的关系
(阴影区域代表福州地区降水 d-excess 值波动范围)

Fig.5 Variations in d-excess values in river water of Jiaojiang and Mulanxi river and their relation with precipitation

要意义^[42]。本文中,我们对中国东部部分河流(长江、椒江、闽江、木兰溪)河口冬季 $\delta^{18}\text{O}$ -S 关系进行汇总,如图 6。从分布模式来看,不同纬度河口水体的 $\delta^{18}\text{O}$ -S 回归线斜率及淡水端元值差异显著,基本呈现随纬度增加,斜率逐渐增大,截距逐渐减小的趋势。所有河口咸淡水混合线在 $\delta^{18}\text{O}=0$ 处近乎相交,该点即代表了大洋海水的平均氢氧同位素及盐度特征。各河口线与纵轴的交点代表了该河流的理论淡水端元 $\delta^{18}\text{O}$ 值,位于最高纬度的长江口理论淡水端元 $\delta^{18}\text{O}$ 值最低。该模式与前人研究结果基本一致^[42,43]。

Strauss^[44]对墨西哥湾沿岸的密西西比河与阿查法拉亚河河口建立了夏季 $\delta^{18}\text{O}$ -S、 δD -S 线性关

系,并将不同月份墨西哥湾表层海水样品的氢氧同位素及盐度值与之比对,以此揭示不同月份表层海水的主要淡水来源。研究发现,该区域的淡水主要来源与当地夏季沿岸流的变化恰好一致。我国东部海域环流复杂多变,对沿岸物质的运输和扩散、海洋生物地球化学过程等有着重要影响。依托本文所建立的我国东部主要河流河口 $\delta^{18}\text{O}$ -S 模式图,对东海表层海水氢氧同位素值及盐度值与其之间关系的报道,有助于进一步分析不同季节河口区及其邻近海域淡咸水混合过程及淡水来源变化,从而为中国东部海域沿岸流时空变化的研究提供必要的资料参考。

图 6 我国东部主要河流河口区 $\delta^{18}\text{O}$ -S 关系(闽江数据来源于 Liu et al.^[35]; 长江数据来源于 Zhang et al.^[16]; 木兰溪、椒江数据来源于本文)Fig.6 $\delta^{18}\text{O}$ values vs water salinity for main river estuaries in eastern China(referred to Liu et al.^[35] for Minjiang river, referred to Zhang et al.^[16] for Yangtze River)

4 结论

(1)浙闽地区不同河流氢氧同位素组成变化范围无明显差异,且整体波动范围较小。椒江水系河水线方程为: $\delta\text{D} = 5.41 \times \delta^{18}\text{O} - 8.63 (R^2 = 0.89)$; 木兰溪河水线方程: $\delta\text{D} = 4.88 \times \delta^{18}\text{O} - 12.22 (R^2 = 0.92)$ 。不同季节河水 d-excess 值存在一定差异,夏季 d-excess 值明显高于冬季,位于较低纬度的木兰溪表现尤其明显。对比河水、降水及地下水三者之间的关系,发现对浙闽中小河流而言,降水是其夏季河水的主要补给来源,而冬季河流主要受地下水的调控补给作用。

(2)从空间变化角度来看,由于流域面积小,夏季椒江及木兰溪流域干流 $\delta^{18}\text{O}$ 值均未表现出明显的沿程变化。冬季受控于地下水的沿程蒸发作用, $\delta^{18}\text{O}$ 值由河口向内陆逐渐偏负。同时,受降雨量效应影响,夏季我国东部河流 $\delta^{18}\text{O}$ 值无明显的纬向变化,而冬季河流 $\delta^{18}\text{O}$ 值随纬度增加呈现出明显的递减趋势。河口感潮段冬季短于夏季。

(3)椒江及木兰溪流域河口区水体冬季氢氧同位素组成与盐度呈明显的正相关性,说明该区域河口咸淡水混合性极好,且混合过程中氢氧同位素化学行为保守。我国东部河流河口区 $\delta^{18}\text{O}$ -S 回归线呈现随纬度增加,斜率逐渐变小的趋势。根据文中已建立的我国东部主要河流 $\delta^{18}\text{O}$ -S 模式图,可为研

究我国东部海域沿岸流时空变化提供一种新的参考手段。

致谢:感谢郭玉龙参与野外样品采集和王晓丹对样品的测试。感谢兰海茂对本文数据资料的初步整理和分析。

参考文献(References)

- [1] Fekete B M, Gibson J J, Aggarwal P, et al. Application of isotope tracers in continental scale hydrological modeling [J]. Journal of Hydrology, 2006, 330(3-4): 444-456.
- [2] Gat J R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle [J]. Annual Review of Earth & Planetary Sciences, 2003, 24(1): 225-262.
- [3] Kendall C, Coplen T B. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States[J]. Hydrological Processes, 2010, 15(7): 1363-1393.
- [4] Vörösmarty C J, Sahagian D. Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle[J]. BioScience, 2000, 50(9): 753-765.
- [5] 卫克勤, 林瑞芬, 王志祥. 水的同位素组成及其水文地质意义 [J]. 地球与环境, 1982(9): 33-39. [WEI Keqin, LIN Ruifen, WANG Zhixiang. Isotopic composition of water and its hydrological significance[J]. Earth and Environment, 1982(9): 33-39.]
- [6] 陈静生, 王忠. 海南岛雨水、河水、地下水氢氧稳定同位素特征及其关系[J]. 地理科学, 1993, 13(3): 273-278. [CHEN Jingsheng, WANG Zhong. A study on stable isotopes of hydrogen

- and oxygen in Rain water, river water and groundwater from Hainan island of China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 1993, 13(3): 273-278.]
- [7] 顾慰祖. 集水区降雨径流响应的环境同位素实验研究[J]. 水科学进展, 1992, 3(4): 246-254. [GU Weizu. Experimental research on catchment runoff responses traced by environmental isotopes[J]. *Advances in Water Science*, 1992, 3(4): 246-254.]
- [8] 尹观, 范晓, 郭建强, 等. 四川九寨沟水循环系统的同位素示踪[J]. 地理学报, 2000, 55(4): 487-494. [YIN Guan, FAN Xiao, GUO Jianqiang, et al. Isotope tracer on water cycle system in Jiuzhaigou, Sichuan[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2000, 55(4): 487-494.]
- [9] Ding T P, Gao J F, Tian S H, et al. Chemical and isotopic characteristics of the water and suspended particulate materials in the Yangtze River and their geological and environmental implications[J]. *Acta Geological Sinica*, 2014, 88(1): 276-360.
- [10] 顾慰祖. 同位素水文学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 105-238. [GU Weizu. *Isotope Hydrology* [M]. Beijing: Science Press, 2011: 105-238.]
- [11] 陆宝宏, 孙婷婷, 许宝华, 等. 长江干流径流同位素同步监测[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2009, 37(4): 378-381. [LU Baohong, SUN Tingting, XU Baohua, et al. Isotopic synchronous monitoring of runoff of main stem of Yangtze River[J]. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2009, 37(4): 378-381.]
- [12] 宋献方, 刘相超, 夏军, 等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2007, 37(1): 102-110. [SONG Xianfang, LIU Xiangchao, XIA Jun, et al. A study of interaction between surface water and groundwater using environmental isotope in Huashan River basin[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2006, 49(12): 1299-1310.]
- [13] Deng K, Yang S Y, Lian E G, et al. Three gorges dam alters the Changjiang (Yangtze) river water cycle in the dry seasons: evidence from H-O isotopes[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 562: 89-97.
- [14] 陈新明, 甘义群, 刘运德, 等. 长江干流水体氢氧同位素空间分布特征[J]. 地质科技情报, 2011, 30(5): 110-114. [CHEN Xinning, GAN Yiqun, LIU Yunde, et al. Spatial distribution characteristics of hydrogen and oxygen isotopes in the mainstream of Yangtze River[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2011, 30(5): 110-114.]
- [15] 顾镇南, 金德秋, 周锡煌, 等. 长江水中氢氧同位素组成的季节性变化[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1989, 25(4): 408-411. [GU Zhennan, JIN Deqiu, ZHOU Xihuang, et al. The Seasonal variation of isotopic content in the water of Yangtze river[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 1989, 25(4): 408-411.]
- [16] Zhang J, Letolle R, Martin J M, et al. Stable oxygen isotope distribution in the Huanghe (Yellow River) and the Changjiang (Yangtze River) estuarine systems[J]. Continental Shelf Research, 1990, 10(4): 369-384.
- [17] 高建飞, 丁悌平, 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. [GAO Jianfei, DING Tiping, LUO Xurong, et al. δ D and δ 18O variations of water in the Yellow River and its environmental significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 596-602.]
- [18] Tian L D, Yao T D, Macclune K, et al. Stable isotopic variations in west China: A consideration of moisture sources[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D10): D10112.
- [19] Zhao L J, Yin L, Xiao H L, et al. Isotopic evidence for the moisture origin and composition of surface runoff in the headwaters of the Heihe River basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(4-5): 406-415.
- [20] 刘忠方, 田立德, 姚檀栋, 等. 雅鲁藏布江流域河水中氧稳定同位素的时空变化[J]. 冰川冻土, 2008, 30(1): 20-27. [LIU Zhongfang, TIAN Lide, YAO Tandong, et al. Temporal and spatial variations of δ 18O in river water of the Yarlung Zangbo River basin[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2008, 30(1): 20-27.]
- [21] Milliman J D, Syvitski J M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers[J]. *The Journal of Geology*, 1992, 100(5): 525-544.
- [22] Kao S J, Milliman J D. Water and sediment discharge from small mountainous rivers, Taiwan: the roles of lithology, episodic events, and human activities[J]. *The Journal of Geology*, 2008, 116(5): 431-448.
- [23] 江锦花, 江正玲, 陈希方, 等. 椒江口海域重金属含量分布及在沉积物和生物体中的富集[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(1): 58-62. [JIANG Jinhua, JIANG Zhengling, CHEN Xifang, et al. Distribution of heavy metals and enrichment of it in sediment and organisms in Jiaojiang estuary[J]. *Marine Environmental Science*, 2007, 26(1): 58-62.]
- [24] 陈仁哲, 陆莎莎, 蔡廷禄, 等. 椒江入海水沙通量的变化规律[J]. 泥沙研究, 2016(6): 25-31. [CHEN Renzhe, LU Shasha, CAI Tinglu, et al. Variations in water and sediment fluxes in the Jiaojiang River[J]. *Journal of Sediment Research*, 2016(6): 25-31.]
- [25] 马进荣, 郭雅琼, 邹国良. 椒江控导工程引起的水沙特征变化分析[J]. 人民长江, 2013, 44(21): 85-89. [MA Jinrong, GUO Yaqiong, ZOU Guoliang. Analysis on changes of flow and sediment characteristics caused by Jiaojiang River control works[J]. *Yangtze River*, 2013, 44(21): 85-89.]
- [26] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志(第十四分册)[M]. 北京: 海洋出版社, 1998. [China's Gulf Records Compilation Committee. *China's Gulf Records* [M]. Beijing: China Ocean Press, 1998.]
- [27] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. *Science*, 1961, 133(3465): 1702-1703.
- [28] 章斌, 郭占荣, 高爱国, 等. 用氢氧稳定同位素揭示闽江河口区河水、地下水和海水的相互作用[J]. 地球学报, 2013, 34

- (2): 213-222. [ZHANG Bin, GUO Zhanrong, GAO Aiguo, et al. An analysis of the interaction between river water, groundwater and seawater in Minjiang river estuary region, Fujian Province, based on stable isotopes D and ^{18}O [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2013, 34(2): 213-222.]
- [29] Michener R, Lajtha K. *table Isotopes in Ecology and Environmental Science*[M]. Oxford: Wiley-Blackwell, 2007.
- [30] Dansgaard W. Sable isotopes in precipitation[J]. *Tellus*, 1964, 16(4): 436-468.
- [31] Dayem K E, Molnar P, Battisti D S, et al. Lessons learned from oxygen isotopes in modern precipitation applied to interpretation of speleothem records of paleoclimate from eastern Asia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 295(1-2): 219-230.
- [32] 柳鉴容, 宋献方, 袁国富, 等. 中国东部季风区大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征及水汽来源[J]. *科学通报*, 2009, 54(22): 3521-3531. [LIU Jianrong, SONG Xianfang, YUAN Guofu, et al. Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over Eastern Monsoon China and the water vapor sources[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(2): 200-211.]
- [33] Good S P, Mallia D V, Lin J C, et al. Stable isotope analysis of precipitation samples obtained via crowdsourcing reveals the spatiotemporal evolution of Superstorm Sandy[J]. *PLoS One*, 2014, 9(3): e91117.
- [34] Darling W G, Bath A H, Talbot J C. The O and H stable isotope composition of freshwaters in the British Isles. 2. Surface waters and groundwater[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2003, 7(2): 183-195.
- [35] Liu H T, Guo Z R, Gao A G, et al. ^{18}O and ^{226}Ra in the Minjiang River estuary, China and their hydrological implications[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, 173: 93-101.
- [36] Epstein S, Mayeda T. Variation of O^{18} content of waters from natural sources[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 4(5): 213-224.
- [37] Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 4(1-2): 89-103.
- [38] Khim B K, Krantz D E. Oxygen isotopic identity of the Delaware Coastal Current[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1996, 101(C7): 16509-16514.
- [39] Lian E G, Yang S Y, Wu H, et al. Kuroshio subsurface water feeds the wintertime Taiwan Warm Current on the inner East China Sea shelf[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2016, 121(7): 4790-4803.
- [40] Benway H M, Mix A C. Oxygen isotopes, upper-ocean salinity, and precipitation sources in the eastern tropical Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3-4): 493-507.
- [41] Conroy J L, Cobb K M, Lynch-Stieglitz J, et al. Constraints on the salinity-oxygen isotope relationship in the central tropical Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 161: 26-33.
- [42] Martin J M, Letolle R. Oxygen 18 in estuaries[J]. *Nature*, 1979, 282(5736): 292-294.
- [43] Friedman I, Redfield A C, Schoen B, et al. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1964, 2(1): 177-224.
- [44] Strauss J, Grossman E L, DiMarco S F. Stable isotope characterization of hypoxia-susceptible waters on the Louisiana shelf: Tracing freshwater discharge and benthic respiration[J]. *Continental Shelf Research*, 2012, 47: 7-15.