

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

天山哈密榆树沟流域水体水化学和稳定同位素特征研究

作者姓名: _____ 王晓艳

指导教师: _____ 李忠勤 研究员

_____ 中国科学院大学寒区旱区环境与工程研究所

学位类别: _____ 理学博士

学科专业: _____ 自然地理学

培养单位: _____ 中国科学院大学寒区旱区环境与工程研究所

2015 年 5 月

A Study of Hydrochemical and Stable Isotope
Characteristics in Yushugou River basin, Eastern Tianshans,
China

By

Xiaoyan Wang

Supervisor

Prof. Zhongqin Li

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Philosophy

Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research

Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000, China

May, 2015

原创性声明

本人声明所呈交的学位论文，是在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。学位论文中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。

本声明的法律责任由本人承担。

研究生签名：_____

日期：_____

关于学位论文使用授权的说明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属中国科学院寒区旱区环境与工程研究所。本人完全了解中国科学院寒区旱区环境与工程研究所有关保存、使用学位论文的规定，同意我所保存或向国家有关部门及机构送交论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权中国科学院寒区旱区环境与工程研究所可以将学位论文的全部或部分编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本学位论文。本人离所后发表、使用论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所。

保密论文在解密后应遵守此规定。

研究生签名：_____

日期：_____

导师签名：_____

日期：_____

摘 要

气候变化的一个重要结果是引起径流过程的变化,在该过程中最为敏感的是冰雪径流受气候变化的影响。近年来,天山哈密榆树沟流域高山区的冰川消融量增加,季节性积雪融水减少,导致区域水文过程、流域水量平衡等发生了变化,有必要对榆树沟流域的水资源进行深入的研究。

河流水化学和同位素特征是研究榆树沟流域水资源及水循环机理的重要手段。但目前关于该流域系统的水化学同位素的研究还很少。因此,本文基于流域 2013 年春洪期和夏洪期的河水、地下水、雪融水、冰川融水以及 5-8 月份大气降水观测资料,分析了各水体的水化学和同位素特征,阐述了区域水环境的演化机制及其相互转化关系,定量的估算了高海拔冰雪资源对本区水资源的影响和贡献。得出以下主要结果:

本文对榆树沟流域春洪期和夏洪期河水和地下水样品进行了化学离子和物化指标的测定。结果表明,春洪期和夏洪期河水和地下水均呈弱碱性,且矿化度很弱。主要的阴、阳离子中 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 分别是浓度最高的离子,阴、阳离子质量浓度序列为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。河水主要离子类型均为 HCO_3^- - Ca^{2+} 。春洪期即时径流量对径流中主要离子组成、TDS、EC、pH 值的调节作用不大。而夏洪期河流物质质量浓度在一定程度上受水量的稀释作用控制。通过 Gibbs 图、Piper 三角图和离子间的相互关系研究,表明石灰岩等碳酸盐岩的风化作用是研究区径流和地下水中离子的主要来源。本研究区降水在采样时段内未发生酸雨的情况。阴和阳离子质量浓度的平均值分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$,表明研究区大气降水中主要离子的浓度顺序主要受陆源物质控制。

对榆树沟流域河水、冰雪融水、地下水和大气降水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析表明,

各水体的稳定同位素值存在明显差异。大气降水的同位素值的变化幅度较大。大气降水线(LMWL)截距和斜率都偏低,尤其是截距偏低很多。反映了该地区降水的水汽来自于具有不同稳定氧同位素比率的源地,且在降水的过程中发生了蒸发作用,蒸发量大于降雨量。榆树沟流域的大气降水中同位素值存在一定的温度效应,降水中氢氧同位素变化的降水量效应不明显,大气降水的温度效应大于雨量效应。基于 NCEP/NCAR 大气再分析资料和 $d\text{-excess}$ 值的分析,表明研究时段内研究区域水汽来源主要受平稳的西风环流控制,只有在春季偶尔有极地水汽的作用。榆树沟流域春洪期河水有 63%来自雪融水,37%来自地下水,雪融水是河水的补给主要来源。夏季洪水期地下水占河水比例的 37.6%,降水在河水所占的比例为 7.5%,冰川融水占河水的比例为 54.9%,夏洪期河水的主要补给来源是冰川融水,其次是地下水,受降水的影响很小。

关键词: 水化学, 同位素, 水岩作用, 水汽来源, 径流分割, 水文过程, 榆树沟流域

ABSTRACT

The impact of climate change on runoff process is an important part of global change research, and in the process of runoff response to climate change the snow runoff response is most sensitive to climate change. In recent years, increased melting glaciers and decreased seasonal snow melt water lead to the change of hydrological process and water balance in Yushugou River basin of East Tianshan Mountains. Thus, it is necessary to research deeply on the water resources in Yushugou River basin.

Hydrochemistry and isotope characteristic is an important method for the study of water resources and water cycle mechanism. But, at present, there is little study about hydrochemistry and isotope in Yushugou River basin. Therefore, according to the observation data of the precipitation samples from May to August and river water, groundwater, snow meltwater and glacier in spring flood period and summer flood period, this paper analyzed the water chemical and isotopic characteristics of the waters. It illustrated the evolution mechanism of the regional water environment and their mutual conversion relations. In addition, we quantitative estimated the influence and contribution of snow and ice resources to the local water resources. The major conclusions are as follows:

In this paper, chemical ions and physical and chemical indicators are measured for the river water and groundwater samples. The results show that the river water and groundwater are weakly alkaline and belong to the weak water salinity. The concentration orders of cations and anions are $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ and $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, respectively. The main ion type is HCO_3^- - Ca^{2+} . The major ion composition, TDS, EC, pH value in runoff were little affected by instant water discharge. The material mass concentration of river water in summer flood period is controlled by dilution effect of runoff in a certain extent. The research by correlation matrices, Gibbs Figure, triangular diagrams of anions and cations indicated that the major origin of ions in runoff and groundwater were weathering of rocks. No acid rain

has occurred in the sampling period in the study area. The concentration orders of cations and anions of precipitation are $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ and $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, respectively. The concentration sequence of cations is completely consistent with the sequence of abundances in the earth's crust, which suggests that sequence of ion concentration in the atmospheric precipitation is mainly controlled by the terrigenous materials.

Based on the variations in stable hydrogen and oxygen isotope ratios (δD and $\delta^{18}\text{O}$) of precipitation and NCEP/NCAR re-analysis data, we investigated the characteristics of the precipitation isotopes and the moisture origin during spring and summer seasons (from May to August) in Yushugou River basin of East Tianshan Mountains. The more negative $\delta^{18}\text{O}$ and higher d -excess values in spring and more positive $\delta^{18}\text{O}$ and lower d -excess values in summer indicated the different moisture sources and temperature effects on isotope variations. By studying the meteoric water line, we found that the slope and intercept of local meteoric water line (LMWL) were lower than the global meteoric water line (GMWL) and China LMWL, which indicated the arid climate characteristic. The temperature effect of δD and $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation was obvious with the correlation coefficients of 0.41 and 0.48, respectively, and there was no rainfall effect. The research of water vapor transfer showed that the moisture origin was predominantly from westerly air masses during the observation period. But $\delta^{18}\text{O}$ and d -excess values variations in precipitation and HYSPLIT4.0 air mass trajectory model suggested that there was accidental event, and sometimes the moisture was from even more dry polar air mass during the spring.

The contribution of snowmelt water and groundwater to Yushugou River were $\sim 63\%$ and $\sim 37\%$, respectively. From the study, we conclude that snowmelt water is the dominant water source to the basin during the spring melt period. From studying the

isotopes and Cl^- of river water, glacier meltwater, groundwater and precipitation, it indicated that Yushugou River was recharged by the glacier meltwater, groundwater and precipitation during the summer flood period. The analysis result based on the three-component mixing model showed that Yushugou River was recharged by 54.9% of glacier meltwater, 37.6% the runoff came from groundwater, while less than 8% was contributed by precipitation.

Key Words: hydrochemical characteristics, stable isotopes, water-rock interaction, hydrograph separation, hydrological Processes, moisture sources, Yushugou River basin

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	IX
第 1 章 绪论.....	1
1.1 选题依据与研究意义.....	1
1.2 研究进展.....	2
1.2.1 水化学研究方法.....	2
1.2.2 同位素水文学研究方法.....	3
1.2.3 同位素径流分割研究进展.....	6
1.2.4 榆树沟流域水化学同位素研究现状.....	7
1.3 研究目标、研究内容与技术路线.....	8
第 2 章 研究区概况.....	11
2.1 自然地理概况.....	11
2.1.1 地理位置.....	11
2.1.2 地貌概况.....	11
2.1.3 土壤与植被.....	12
2.1.4 冰川分布特征.....	12
2.2 气象水文特征.....	12
2.2.1 气温和降水变化特征.....	12
2.2.2 径流量变化特征.....	14
第 3 章 研究方法 with 样品采集.....	17
3.1 研究方法.....	17
3.1.1 水化学特征研究方法.....	17
3.1.2 水体稳定同位素研究方法 with 原理.....	18
3.2 样品采集.....	20
3.2.1 野外样品的采集 with 保存.....	20
3.3 样品的测定 with 分析.....	22
3.3.1 水化学指标测定.....	22
3.3.2 稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 测定.....	22

3.4 其它相关资料的获取	22
第4章 研究区各水体水化学特征及其环境意义	23
4.1 地表径流水化学特征及其控制因素	23
4.1.1 径流水化学特征	23
4.1.2 径流水化学组成的时间变化过程	26
4.1.3 径流水体主要离子来源及控制因素	28
4.1.4 大气降水的影响	34
4.2 地下水水化学特征及其控制因素	34
4.2.1 地下水水化学特征及其指示意义	34
4.2.2 影响离子组成的来源分析及其演化规律	36
4.3 夏季大气降水化学特征研究	42
4.3.1 降水 pH 和电导率	43
4.3.2 降水中主要可溶性离子组成	44
4.3.3 降水化学组分相关分析	45
4.4 本章小结	47
第5章 流域山区各水体稳定同位素特征及其环境意义	49
5.1 大气降水中稳定同位素特征	49
5.1.1 大气降水中同位素随时间的变化及其影响因素	49
5.1.2 大气降水线	51
5.1.3 降水与气象因素的关系	52
5.1.4 水汽来源分析	56
5.2 地下水和地表径流中稳定同位素的特征	60
5.2.1 地下水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化特征	60
5.2.2 河水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化特征	61
5.2.3 各水体同位素之间的关系	61
5.3 地表径流的径流分割	63
5.3.1 径流分割的基本原理	63
5.3.2 径流分割模型的条件判断	65
5.3.3 径流分割结果	66
5.3.4 径流分割的不确定	67
5.4 本章小结与讨论	71

第 6 章 结论与展望.....	73
6.1 主要结论	73
6.2 展望与不足	74
参考文献.....	77
个人简历.....	93
致 谢.....	95

第 1 章 绪论

1.1 选题依据与研究意义

水资源是人类赖以生存和发展的重要物质基础,是制约社会经济发展、影响生态安全的关键因素,特别是在干旱的内陆河地区。中国西北干旱区深居亚欧大陆腹地,远离水汽补给源地,年平均降水量较少,但蒸发较强烈。高山区普遍发育有现代冰川,充当着高山固体水库“水塔”的角色,是西北山区河流重要的补给来源,对人类的生产生活的也产生着重要的作用。气候变化的一个重要指标是径流过程的变化,在该过程中最为敏感的是冰雪径流受气候变化的影响^[1,2]。由于全球气候变暖,西部冰川普遍出现退缩,季节性积雪融水资源锐减,高寒山区流域水循环加剧,这都将进一步加剧干旱区的生态环境恶化。

天山哈密榆树沟河是哈密市工农业生产、城市生活的重要水源,关系到该地区的人类基本生存和长远发展。而因其位于干旱区,水资源的紧缺又成为哈密市国民经济和社会可持续发展的严重制约因素。受全球变暖影响,榆树沟流域高山区的冰川自 20 世纪 80 年代以来普遍出现强烈退缩,冰川消融量增加,季节性积雪融水减少^[3]。冰川面积以及融雪水的变化将导致内陆河流域水循环发生相应的改变,进而破坏了流域原有的生态环境,最终影响人类生存的基本条件。已有关于榆树沟流域水体的研究大多是集中在基本的水文方面,对流域基本的水文状况做了报道,但是,从地区的可持续发展角度考虑,还需要对该流域水化学与地质条件等因素的关系、各水体转换关系等方面做详细的研究。

河流水化学特征不仅能够清晰地反映自然条件下河流的水质状况,而且能为河流水质监测提供前提和基础保障,是研究水环境的基本手段。河水的地球化学组成是区域和全球生态环境问题研究领域极具代表性的研究部分^[4,5]。河水中化学物质受流经区岩石岩性、气候、植被、土壤、降水以及人类活动综合因素的影响^[6,7]。未受人类活动干扰的河水化学性质主要受区域的水文地质条件影响,其它因子的影响很小,占不到10%^[8]。位于高寒山区的小流域,极少受到人为因素的直接影响^[9],因而,水体中主要离子组成基本能揭示流经地区的水文地质条件^[10]。

20 世纪 50 年代以来,同位素技术和方法逐步在世界范围内得到普及和广泛应用,成为水科学研究的现代手段之一^[11,12]。其中,天然水体中的 D 与 ^{18}O 是研究区域水体的来源、运移途径和混合等水循环过程的有效示踪剂^[13,14],可以定量定性的判断区域水资源形成过程和水环境演化机制,从而为水资源的可持续利用

及安全调控提供数据支撑。由于地理上的和地质上的特殊性与复杂性,在寒区旱区使用传统方法可能存在工作面积和工作难度大、工作基础薄弱的问题。近 20 a 来,同位素技术作为一种新技术在寒区旱区得到越来越广泛的应用,并取得了显著成效^[13-18]。

榆树沟流域位于极端大陆性地区,气候干旱,其流域水资源及水循环机理的研究受到广大学者的关注,目前许多学者已对该流域的水资源进行了大量的研究^[19-22],但对该流域系统的水化学同位素研究的相关报道却很少。综合各种因素,本文采集了榆树沟流域山区的河水、地下水、冰川融水、雪融水和大气降水样品,测得各水体中的主要离子和稳定同位素值,说明了其中的主要离子来源及其受流域水文地质和气候因素的影响情况,分析了各水体同位素之间的关系,结合水化学和同位素特征阐明了流域各水体间的相互转化关系,为研究区未来的水资源利用和保护提供基础依据。

1.2 研究进展

1.2.1 水化学研究方法

水化学研究作为水资源质量评价的重要方法之一,对流域水资源的利用方式、可持续利用、管理及生态环境的建设与保护具有重要的意义^[21]。目前,关于天然水体的化学特征、时空分布、离子来源及其演化,国内外已有大量报道^[24-30]。

19 世纪末期以来,国际上学者先后对各国主要河流进行了不同程度的水化学研究。20 世纪 80 年代开始,中低纬度地区的水体水化学的研究出现了相继报道^[31]。近年来,水化学研究面逐步扩大到离子与流域水文地质条件的相互关系以及演化方面^[5,28-32]。

上个世纪五六十年代以来,中国学者分别就全国范围和区域范围对有代表性河流的水化学特征进行了采样分析。在中国河流整体的水化学分布情况研究的基础上^[10,33-39],单条河流或水系的水化学研究也收获颇丰。60 年代,朱启疆等^[40]对比分析了滏阳河与滹沱河两者之间水化学特征的异同点,并说明了其原因。刘培桐等^[34]首次系统地报道了岱海盆地各水体的水化学与区域水文地质间的关系。继而,有关第二松花江源头区、陕西关中地区、藏北高原北部地区的河流水化学基本状况也有了报导^[10]。张群英等人^[41]认为地质-化学因素是影响福建、广东和广西部分河水的水化学组成的主要控制因素,该结果验证了 Meybeck^[8]的观点正确性。张立成等学者^[38]也同样指出地质环境条件是我国东部河水化学组成的主控因素,但由于位于多降水区,还需要考虑降水量的因素。陈静生等^[42,43]

对海南岛、川贵地区长江干支流河水化学特征进行了研究，并建立了河水中主要离子岩石风化源和大气降水源的定量模型。1999年，陈静生和夏星辉总结了我国河流水化学的研究进展，并为近年来学者进行相关水化学方面研究指明了方向^[10]。进入21世纪后，学者们对我国主要江河以及较难获取数据的高寒区流域水化学进行了分析^[44-48]。

西北高寒山区是多条国际河流的发源地，水资源的短缺制约着社会经济发展和生态安全，因此，许多学者投入到这一地区的水文地球化学研究中。章申等最早观测并研究了希夏邦马峰野博康加勒冰川和珠穆朗玛峰绒布冰川区的雪冰化学^[49-51]。其后，越来越多的学者对高寒区流域的水化学进行了报道说明^[52-57]。刘风景等^[58]研究了天山乌鲁木齐河融雪和河川径流的水文化学过程，得出了融雪径流的“离子脉冲”现象的原因，说明了该地区的水文过程主要受矿物的溶解-侵蚀影响。近年来，高寒流域的水文化学过程研究引起了越来越多的学者的关注。近几年，天山地区不同水体化学的研究也取得了较为系统的成果^[59-61]。

综上所述，目前有关我国流域水文化学研究的报道较多，但在研究范围上有待扩展，可以从不同的流域尺度来研究水化学与地理要素和人类活动之间的相互关系。

1.2.2 同位素水文学研究方法

20世纪50年代末，稳定环境同位素技术被科学家引入到水文学领域，为水循环研究提供了新的途经，在地表水、地下水、水循环周期、大气降水的水汽来源、不同水体同位素的变化等研究方面都有着重要作用，尤其是在水循环转化关系较为复杂的干旱、半干旱地区。目前已在辅助介绍水汽来源、地下水和地表水的补给等多方面取得了较为丰硕的成果^[62-71]。

1.2.2.1 大气降水中氢氧稳定同位素研究

作为水循环过程中的重要部分，对大气降水中的环境稳定同位素分析就成为同位素水文学的研究的第一站^[72-73]。20世纪60年代，国际原子能机构(IAEA)和世界气象组织(WMO)的共同努力下，在全球范围内设立了全球月降水稳定同位素观测网(GNIP, Global Network of Isotopes in Precipitation)，该资料可应用于水文学、气象气候学、海洋学等多个研究领域，为同位素水文学的发展提供了数据支撑。目前，全球已建立800多个IAEA/WMO降水同位素观测站点，世界IAEA/WMO站点分布见图1-1。Craig^[74]通过研究全球大气降水的稳定同位素观测资料发现，降水中氢氧同位素组成之间存在着很好的线性相关关系，并给出了数学关系式 $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ ，即全球大气降水线(GMWL)方程。Dansgaard^[75]根

据GNIP观测数据,系统地阐述了降水中稳定同位素瑞利分馏过程、影响因素及其空间分布特征,指出了多年平均条件下降水中稳定同位素比率与平均温度之间存在简单的线性关系。Dansgaard^[75]第一次明确指出了过量氙参数的存在及其意义,为后来学者进行有关水体稳定同位素的研究提供了一个新的辅助手段并奠定了基础。

Yurtsever^[76]利用降水的平均同位素组成与高度、纬度、温度和降水量作多元线性分析表明,温度影响其组成的主要因子,其余因子的影响较小。由于大气降水中氢氧同位素值主要受蒸发和凝结作用的制约,因此,存在着如下效应。

(1) 温度效应

稳定同位素瑞利分馏过程的分馏系数取决于当时的环境温度,温度越低,分馏系数就越大。而影响降水中稳定同位素含量的主要因素是水汽凝结程度,而不是分馏系数大小。在全球尺度上,大气降水的同位素组成与温度之间的相关关系为正^[76-78],但是不同地区和区域尺度上气温与 $\delta^{18}\text{O}$ 的线性关系存在较大差别,特别是海洋站点和大陆站点的T- $\delta^{18}\text{O}$ 关系差别更大。

(2) 降水量效应

大气降水同位素组成的平均值与空气湿度之间存在函数关系,因此,雨水的平均同位素组成与当地降雨量存在某种相关关系,相反的相关关系被称为是“降水量效应”^[78]。降水量效应的产生可能主要与强烈的对流现象有关^[75, 77],另外,还受雨滴降落过程中与环境间的水气交换作用以及蒸发效应等的影响。

(3) 季节效应

大气降水中的同位素 δ 值夏季高、冬季低,这一现象称之为季节性效应。通常,内陆地区大气降水同位素值的季节性变化相对较大。温度的季节性变化是引起大气降水同位素组成季节性变化的主要原因。同时,降水气团的迁移方向和混合程度在一些地区也有相当程度的影响。例如,滨海地区存在大陆气团和海洋气团的混合,导致其同位素组成的季节性变化混乱^[78]。

(4) 海拔效应

大气降水的稳定同位素 δ 值随海拔高度增加而降低的现象称之为海拔效应。Siegenthaler and Oeschger^[79]研究指出高度效应是由温度效应产生的,由于随着海拔高度的升高,温度会越来越低,水汽的凝结程度就越来越高,从而剩余的水汽越来越少,最终导致降水中同位素值比率也越来越低。我国已有很多关于降水稳定同位素海拔效应的研究。于津生等人^[80]就有关西藏东部及川黔西部大气降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值与海拔效应的关系进行了分析。李真等^[81]对山地高海拔地区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的统计资料进行综合分析,指出了全球山地高海拔区(5000m以上)降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的垂直变化梯度为-0.4‰/100m。

(5) 大陆效应

降水的同位素含量由沿海到内陆逐渐降低的现象称为“大陆效应”。水汽在迁移过程中不断凝结降水而发生同位素分馏效应，且水汽中 $\delta^{18}\text{O}$ 剩余量越来越小，表现出明显的“大陆效应”^[75]。

1.2.2.2 地区水汽来源分析

在研究区域水循环的过程中，稳定同位素示踪法是探究局地大气降水水汽来源的一个重要手段。目前，运用稳定同位素进行降水水汽来源示踪研究主要有以下三种方法：第一，运用稳定同位素比率“高程效应”进行降水水汽来源示踪，主要原理是源自高海拔地区降水的稳定同位素含量较低，而源自低海拔地区降水的稳定同位素含量较高；第二，利用降水中过量氘（d-excess）参数进行水汽来源示踪，基本原理是降水中d-excess值可以反映水汽源区的蒸发条件，通常情况下，来自大陆蒸发的水汽形成的降水中d-excess值较高，来自海洋蒸发的水汽形成的降水中的d-excess值较低；第三，利用稳定同位素瑞利分馏模型追踪降水的水汽来源^[82]。

国际上关于地区水汽来源的研究开始的较早^[75, 83]。Salati等^[84]利用 $\delta^{18}\text{O}$ 对亚马逊河流域局地水汽循环进行研究，并示踪各水体对当地水资源的贡献；Rozanski等^[83]利用 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 对控制欧洲大气降水主要的水汽来源进行研究；Jouzel等^[85]和Joussame等^[86]将 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和大气环流模式（GCM）有效结合，模拟降水的源地和水汽循环过程；Charles等^[87]也进行过相似的研究。基于降水同位素资料，Sengupta等^[88]人结合同位素分馏模型量化了夏季风盛行期新德里地区的两条主要水汽来源携带的水汽在局地降水中所占的百分比。通过研究降水同位素与当地气候因子的关系，Yamanaka等^[89]人阐述了蒙古国东部地区的水汽来源。

虽然我国学者利用稳定同位素研究水汽来源开始的较晚，但是已经有了相当丰富且深入的研究。1966年开始，我国学者首次对珠穆朗玛峰降雪样中的 ^3H 和 ^{18}O 进行监测^[90]。1983年开始，相关工作陆续建立了降水同位素值长期观测站，进而获得了中国大气降水稳定同位素资料^[80, 91-93]。近些年，我国相关学者利用氢氧稳定同位素方法对中国降水变化进行研究，并取得了很多具有重要意义的成果^[94-98]。庞洪喜等^[99]应用西南季风区典型代表站新德里和东南季风区典型代表站香港的夏季同位素资料，确定了两代表站点季风降水的水汽来源，研究结果与基本的大气环流背景相吻合；降水中稳定同位素组成的差异与不同区域水汽来源或水汽循环有关，青藏高原南部、中部和东部地区降水和SD值都受季风活动的影响^[100-101]。近年来，有关整个西北地区的水汽输送过程、变化规律和机制等方面的研究也有了一些重要的研究进展^[102-103]。Liu等^[104]人通过对我国西北地区降水

中 $\delta^{18}\text{O}$ 的时空分布特征的分析,揭示了西北干旱区不同季节的降水水汽来源及运动路径。陈中笑等^[105]通过对中国降水稳定同位素的时空分布特征及其影响因素的分析发现,同处西北的乌鲁木齐、张掖和和田的降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异较大, $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 的关系及其受水汽来源的影响也存在较多疑问。侯典炯等^[106](2011)通过分析全球降水同位素观测网络-乌鲁木齐站的观测资料,揭示了乌鲁木齐大气降水的水汽来源及其性质。基于对降水的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 d-excess 值得研究,Zhao等^[107]提出黑河流域的水汽来源主要受大气环流模式的影响。

1.2.2.3 示踪地表水和地下水补给来源

水体中稳定同位素包含着丰富的信息,其对示踪地下水和地表水的补给来源的研究目前开展的较多。来自不同水体的水化学组分都带有母体的标志性特征,可以很好地识别不同的来源组成及其贡献比例^[108]。以 D 和 ^{18}O 作为示踪剂,Dincer等^[109]和Bottomley等^[110]研究了降水和基流在降水径流中所占的比例。利用湖泊、河流、排水渠道和浅层地下水的蒸发效应引起重同位素富集而偏离全球大气降水线或地区大气降水线的差异^[111],McCarthy等^[112]研究了俄勒冈州波特兰附近哥伦比亚河河水与地下水之间的水力联系。Katz等^[113]分析了地表水和地下水之间在水化学和同位素组成上的明显区别,为地表水和地下水系统提供了定量的研究方法;Harrington 等人^[114]研究了澳大利亚中部地下水补给的时空分布特征,从而确定了地下水的演化过程;Weyhenmeyer 等人^[115]运用稳定气候条件下降水同位素组成的高程效应研究,确定了主要其补给面积和地下水流路径,并量化了不同高程处地下水的补给比例。

中国在运用同位素技术研究流域水循环方面主要集中在水循环机理的实验研究及中国特异地区的流域水循环的应用研究两个方面^[116]。田立德等^[97-98,117-119]对青藏高原各水体同位素做了较系统的研究。章新平等人^[120]阐述了乌鲁木齐河流域不同水体的稳定同位素特征及相互间的作用,并对水循环过程中稳定同位素变化的影响因子进行了确认。继而,关于中国西北典型地区的地表水及地下水的补给来源及循环的研究有了大量报道,对西北典型地区水资源来源及循环有了较为全面的认识^[121-130]。

1.2.3 同位素径流分割研究进展

20世纪70年代,水文学家首次将同位素径流分割方法引入到水文学中^[131-132]。作为水文学应用中的一个基本问题,径流分割既有物理机制又能避免传统图形法的主观性,因此该方法得到了广大学者的认可。其应用范围已从产流理论研究拓展至地表水与地下水间的相互作用、生态水文过程等多个研究领域。

Martinec^[133]利用环境同位素氟研究水循环中径流机理,阐明了慢速地表径流与地下径流的关系。Sklash^[134]利用 $\delta^{18}\text{O}$ 技术对春季暴雨洪水进行径流分割,结果显示地下水是暴雨径流的主要补给来源,洪峰期补给量达50%以上,地下水的快速补给通道是河道附近的快速地下径流补给区域。Buttle^[135]在1994年提出了径流分割总的方法论及其野外应用,使得这一理论和研究方法趋于成熟。同位素径流分割法中示踪剂的浓度值存在不确定性,而这些不确定性会会对分割结果产生影响,鉴于此,学者们就这一问题进行了探讨^[136-137]。其中,冰雪融水径流的同位素径流分割难度较大,目前有关冰雪融水误差机理的研究促进了使采样方法及消除误差方法的发展^[138-142]。

国内对天然水体的氢氧同位素径流分割研究开始于20世纪90年代左右^[58,143-144]。进入21世纪以后,瞿思敏等^[145]指出国内同位素径流分割还存在研究人员太少和资金不足等问题,而且采样工作应该作为一个重要方面来实施。Liu等^[146]对黑河流域进行全流域多个样点采样,说明了全流域河水同位素值的时空分布情况,并通过进行相应的二元径流分割得出各采样点河水的补给来源。之后,学者们在对流域进行径流分割的基础上加入了有关于模型不确定性的研究,是国内对径流分割的应用研究进入了新的阶段^[147-149]。Kong^[18]在对新疆地区气候变化及其对乌鲁木齐河和库玛拉克河径流影响分析的基础上,运用同位素径流分割模型研究指出,不同冰川河流对气候的敏感度不同。王荣军^[150]选取天山北坡军塘湖流域为研究区,以 ^{18}O 为示踪剂,根据产流机制分时段对融雪期径流进行分割,计算出了不同水体在河水中所占的比例。

1.2.4 榆树沟流域水化学同位素研究现状

目前,榆树沟流域已开展的水体研究大多是对降水量、径流量及季节分布、洪水及泥沙等水文特性的研究;榆树沟流域径流对气候效应的响应;榆树沟流域高山区冰川研究。1986年中国科学院兰州冰川冻土研究所对该流域高山区的冰川进行了编目,为该流域冰川及其他水资源的研究开辟了先河。骆光晓等^[19]首次对榆树沟流域的水文特征进行研究,重点对该流域的地形条件、径流分布、洪水特征、推移质泥沙特征等进行分析,为以后该流域的水资源研究打下了基础。吉锦环等^[151]对哈密盆地典型河流枯季径流进行分析,指出了榆树沟流域的年径流量、枯水期径流量、正常流量模数、枯水流量模数,并提出了一些区域性的基本规律。马雪娟等^[22]研究领域在全球气候变暖的背景下榆树沟流域的径流变化,根据山区巴里坤气象站的气温、降水资料和流域唯一水文站的水文资料分析河道径流变化情况。张洪艳等^[21]以榆树沟流域水体为研究对象,结合流域的自然地理概况,依据榆树沟水文站实测资料进一步分析了榆树沟流域的降水、蒸发、径

流、洪水及泥沙等水文特性，得出了各水文要素的变化规律，为哈密地区的社会经济发展提供科学依据。

而对水化学特征及其控制因子的研究很少。吕惠萍等^[152]在对哈密地区地表水资源质量及变化趋势研究中，指出了榆树沟流域河流矿化度、总硬度季节性变化以及河流水质现状。骆光晓等^[153]分析了哈密地区地表水资源质量现状，其中报道了榆树沟流域河流矿化度、总硬度随季节变化，并指出该流域的河流的水质属于Ⅱ类，榆树沟水库的水质在汛期呈Ⅲ类，非汛期呈Ⅱ类。蔡云标^[20]利用榆树沟水文站10年和下游榆树沟水库5年的水化学资料对该流域水体的水化学类型、矿化度、总硬度及其年内年际变化进行了研究，结果表明该流域的天然水化学特性良好，年际变化不大，年内水体质量随径流量的变化而变化，但相对变化不大，属较低矿化度的水源，水质可以满足下游各业用水需求。

目前，关于榆树沟流域水体稳定同位素的研究还尚未见有报道。

1.3 研究目标、研究内容与技术路线

本文的研究目的是通过对榆树沟流域山区的河水、地下水、冰川融水、雪融水和大气降水的主要离子和稳定同位素值分析，说明其中的流域各水体种主要离子来源及其与流域水文地质和气候因素之间的关系，明确各水体同位素之间的相互关系，最终得出流域各水体间的相互转化关系，量化地表径流的补给来源，为研究区未来的水资源利用和保护提供基础依据。

本论文选取天山哈密榆树沟流域各水体为研究对象，对该流域河水、降水、地下水、冰川融水、雪融水及其相互间的水文过程进行深入研究，开展的研究内容如下：

第一章为绪论部分，内容包括选题依据与研究意义、国内外研究进展、研究内容及结构安排。

第二章为研究区概况，介绍了榆树沟流域的自然地理概况（地理位置、地质地貌、土壤与植被、冰川分布）、气象水文特征（气温、降水、径流等）。

第三章为研究方法 with 采样方法，详细的描述了本文中采用的研究方法、野外样品采集与实验室测量及其他相关数据资料的获取。

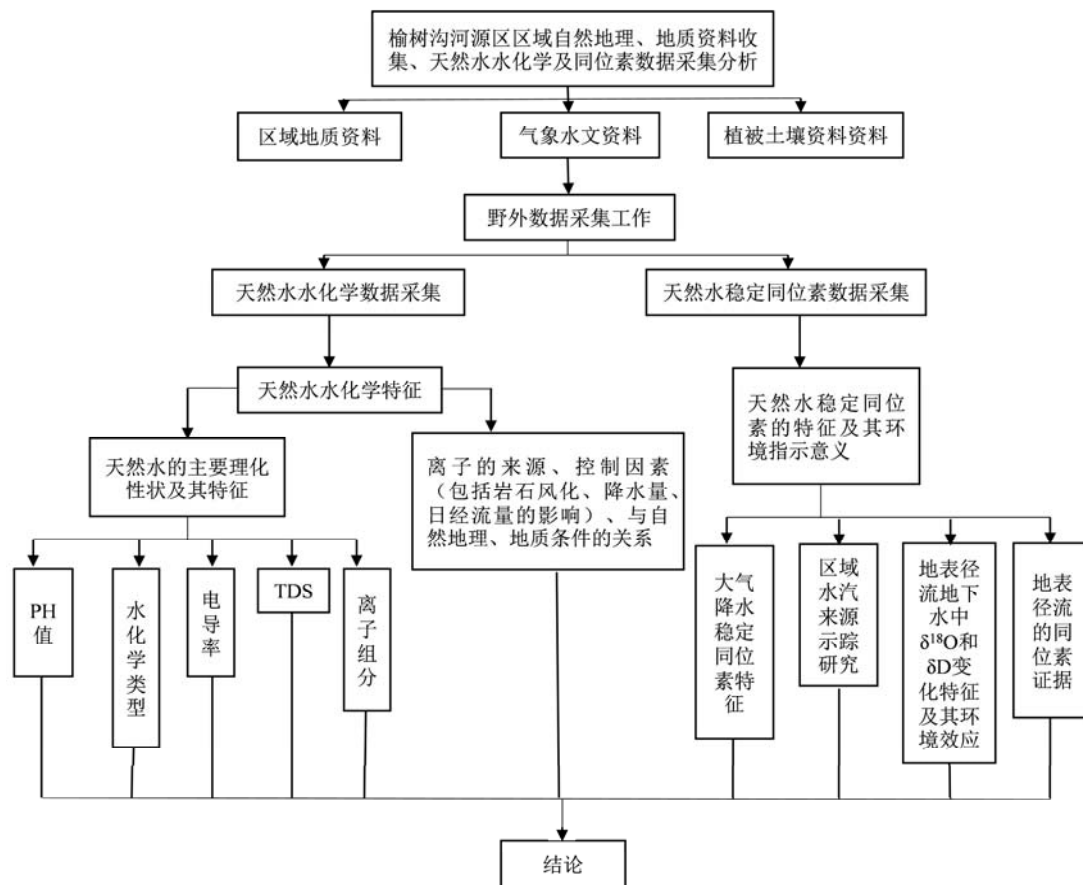
第四章为研究区各水体水化学特征及其环境意义，包括流域径流、地下水的pH值、电导率、离子组分及随时间变化及其影响因素、水化学类型；离子的来源及控制因素，包括与自然地理、地质条件的关系，受岩石风化、温度、降水量、日径流量的影响；大气降水的水化学特征及其离子来源分析。

第五章为流域山区各水体稳定同位素特征及其环境意义，主要内容：大气降水稳定同位素特征、季节变化、大气降水线变化特征、与气候因素的关系（降水量、

温度效应)、d-excess值与温度的关系;地表径流中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 变化特征、时空变化的原因及其环境效应;不同水体中稳定同位素的时空分布规律和相互转换关系;建立径流分割模型,定量估算流域河水的水源及其各组分比例,分析地下水、降水、冰川融水和融雪水对于区域水资源的贡献,并对模型的不确定性进行分析。

第六章为本文的主要结论及展望。

根据以上研究思路,本文设计的技术路线如下:



第2章 研究区概况

2.1 自然地理概况

2.1.1 地理位置

哈密榆树沟流域位于天山山脉东部喀尔里克山南坡，东与庙尔沟流域为邻，西接故乡河流域，北以天山山脊线为界，南面是辽阔的哈密盆地，介于东经 $93^{\circ}57'$ ~ $94^{\circ}19'$ 、北纬 $43^{\circ}02'$ ~ $43^{\circ}11'$ 之间^[19]。流域共有黑阿腊达坂河、艾格孜乌勒河、查尔诺干、艾力什拜希河7条支流，全流域唯一水文监测站—榆树沟水文站（海拔1670m，东经 $93^{\circ}57'$ ，北纬 $43^{\circ}05'$ ）位于流域出山口以上15km^[21]。监测站以上河长34km，集水面积 308 km^2 ，平均高度3091 m，流域平均坡度38.2‰，河槽平均比降54.0‰。地势北高南低，由东北向西南倾斜，流域最高海拔为4886m，出山口海拔为1300m^[22]。流域水系见图2.1。

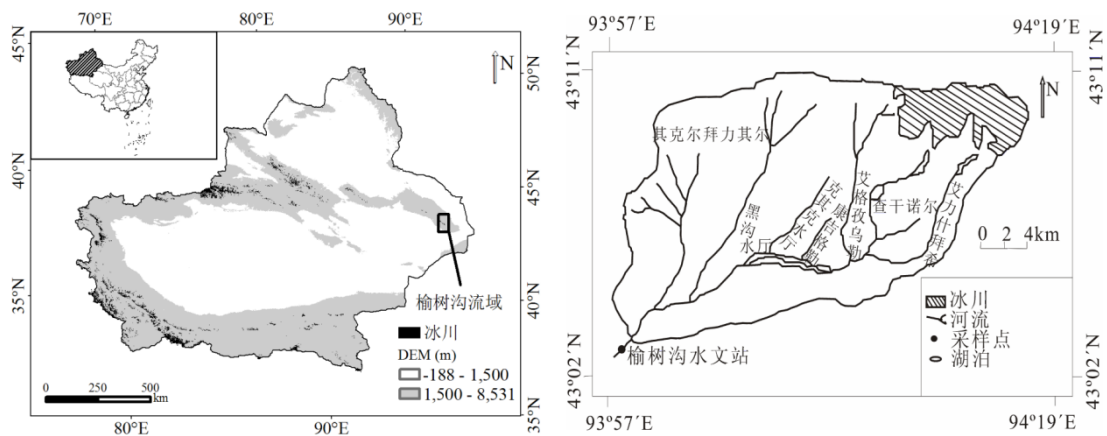


图 2.1 榆树沟流域山区位置及流域水系图

Fig.2.1 Location of Yushugou River basin and Hydrographical chart

2.1.2 地貌概况

榆树沟流域主要分布有石灰岩和华力西期花岗岩^[154]。由于受到寒冷和大风影响，区域内山体受到明显的风蚀和剥蚀作用，随处可见光秃山地^[21]。研究区内地形多为中高山区地形，山势陡峻，岩石裸露，山峰呈锯齿状，多悬崖峭壁。河流两岸多为丘陵地形，第四系地层多分布于河流及河床形成的阶地，阶地级数有五级。最高一级比河面高70多米。河床中卵石主要是洪积、冲积沙砾石，粒径通常在介于2~700mm，个别达到1000mm以上^[19]。

2.1.3 土壤与植被

榆树沟流域山区土壤主要为高山和亚高山草甸土、石灰岩风化土和山地栗钙土^[154]。天山云杉和落叶松分布在流域 3600~2500m 区间,该区间出露泉密布,夏季牧草茂盛,是天然的牧业基地。海拔 2500m 以下区域,植被生长较差,少量的榆树、胡杨树、杂草集中分布于河流两侧,山坡处植被很少,主要生长有泡泡刺、麻黄等^[19]。

2.1.4 冰川分布特征

流域海拔 4050 m 以上区域为永久积雪覆盖区和现代冰川作用区,冰川末端海拔介于 4360~3500 m,共有大小冰川 9 条,冰川总面积约为 22.85 km²(面积>4.0 km²的有 4 条),冰储量为 1.59 km³,占哈密地区冰川面积和冰储量的 14.7%和 20%,冰舌下端有 2 个约 1.01km²的冰湖^[155]。榆树沟流域是哈密地区范围内冰储量最多、面积最大的流域。

遥感资料和实测资料的分析显示,自 20 世纪 80 年代以来,榆树沟流域高山区的冰川普遍出现强烈退缩,预计未来 20~40a,1km² 左右的小冰川将趋于消失,大于 5 km² 的冰川消融强烈,季节性积雪融水减少^[3]。该流域的冰川变化主要体现在以下三个方面^[156]:(1)冰川末端海拔上升幅度出现加剧状况;(2)冰川面积呈现减小的趋势;(3)冰川表面形态发生了剧烈的变化,厚度减薄;(4)整体体现了冰川规模越小退缩越明显的规律。

冰川编目显示^[155],1972 年榆树沟流域冰川平均厚度为 70 m。据实测,2011 年榆树沟冰川冰舌的平均厚度约 47 m,冰川整体厚度至少是 50 m。由此可见,从 1972 年到 2011 年,该冰川厚度平均减薄了 20 m,年均约减薄 0.51 m。

2.2 气象水文特征

榆树沟流域位于天山南麓,深居内陆,该区大气降水主要的水汽来源来自西风环流带来的大西洋气流,其次受更干燥的北冰洋气流的影响,水汽经漫长的输送,沿途不断有降水发生,到达东部天山大气中水汽含量已很低;并且离海洋较远,在气候带中为温带山地干旱气候。因此,榆树沟流域内水汽条件不充足,夏热冬冷、风多雨少是该地区的主要气候特点,而且气温随高度增加而降低,同时降水随高度而增加^[20]。

2.2.1 气温和降水变化特征

2.2.1.1 气温

流域内地形分为高山、中山、低山三个地带，因而沿地形气温差异显著，整体气候呈立体分布。高山区终年积雪不化，气温随山地高程降低而升高。据榆树沟流域水文资料，榆树沟水文站历年极端最高气温34.2℃，极端最低气温-25.8℃，年平均气温5.9℃。7月份平均最高气温21.0℃，1月份月平均最低气温13.9℃^[21]。

哈密地区东天山山区气象代表站巴里坤站，设立于东天山北坡（东经93°04′，北纬43°44′，海拔为1,638m），该气象站监测的资料基本可以指示东天山整个山区的气候变化情况^[22]。表2.1及图2.2表明，在1957-1984年期间，哈密地区东天山山区年平均、夏天和冬天的气温相对较稳定，而从1984年开始气温整体表现出持续上升的趋势^[22]。

表2.1 巴里坤气象站不同年代气温统计表
Table 2.1 Temperature of different years from Barkol Meteorological station

所处位置	海 拔 高 程 (m)	年代	夏 季 平 均 (℃)		冬 季 平 均 (℃)		年平均 (℃)	
			距平	气温	距平	气温	距平	气温
天山北坡	1638	20世纪60年代	0.57	15.97	-0.38	-14.00	-0.42	1.18
		20世纪70年代	-0.53	16.01	-0.68	-14.30	-0.57	1.03
		20世纪80年代	0.20	16.74	-0.08	-13.70	0.11	1.71
		20世纪90年代	1.13	17.67	1.58	-12.04	1.2	2.80
		20世头7年	2.0	18.8	1.4	-12.0	1.5	3.4
		1998~2007年	1.8	18.6	1.5	-11.9	1.4	3.3
		1957~1966年	-0.7	16.1	-0.4	-13.8	-0.7	1.2
	多年实例		16.8		-13.4		1.9	

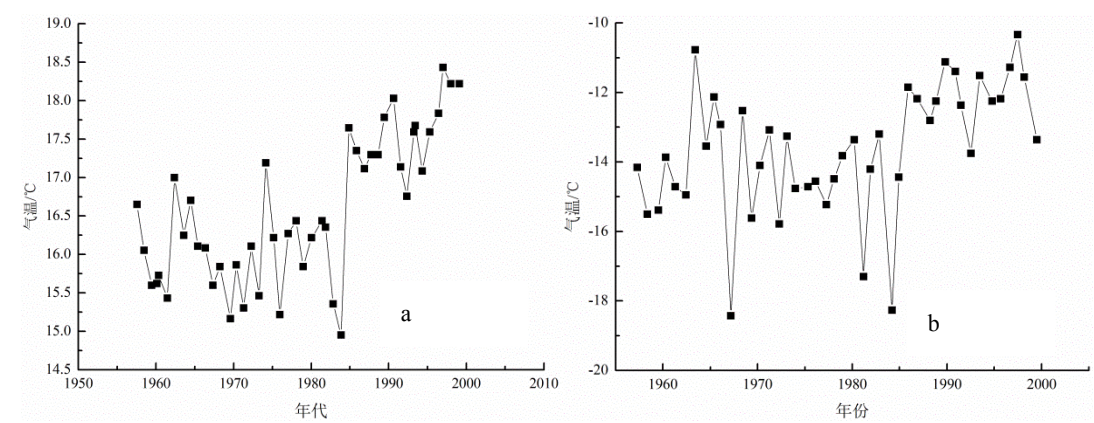


图 2.2 巴里坤气象站夏季（a）和冬季（b）气温变化趋势
Fig. 2.2 Temperature variation in summer and winter in Barkol Meteorological station

2.2.1.2 降水

榆树沟流域的夏半年降水主要受西风气流的影响，降水主要集中在5~9月份，该时期的降水占全年降水量的79.6%。10月至次年3月，地面受强大的蒙古高压影响^[157]，气候干燥寒冷，此间降水量仅为全年的14.5%，且主要以固态形式分布于山区。随着时间的延续，绝大部分固态降水被蒸发。通过对榆树沟水文站资料统计分析得出（详见表2.2），7月份降水量就占全年的24.9%；每年的6~9月为降水量最大的4个月，达到全年降水总量的70.3%。榆树沟水文站多年平均降水量只有143.9mm，年蒸发量却达到1232.6mm，干旱指数8.6。据榆树沟水文站报道，该区多年平均降水量为149 mm，最大年降水量是211mm，最小年降水量仅为76mm；而多年平均蒸发量则为1936mm，最大年蒸发量达到了2568mm，最小年蒸发量也达到1309mm^[19,21]。全流域降水量由高山向盆地递减，由东北向西南减少，海拔4000m以上区域的年降水量在400~500mm之间。榆树沟流域地形每升高100m，降水量就增加12.6mm，基本符合哈密地区天山南坡的年降水量随地形每升高100m增加13.0mm 的普遍规律^[19]。但蒸发量呈现相反的态势，即地形升高蒸发量则减少。

表2.2 榆树沟水文站多年平均降水量、蒸发量及年内分配表

Table 2.2 The average annual precipitation, evaporation capacity, and annual distribution in Yushugou Hydrometric Station

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	全年
降水量	1.2	2.4	3.1	11.6	12.5	25.1	37.5	27.7	15.6	9.1	2.9	1.6	150
百分比%	0.8	1.6	2.0	7.8	8.3	16.7	25.9	18.4	10.4	6.0	1.9	1.1	100
蒸发量	25	49	122	208	302	301	286	285	224	138	57	27	2025
百分比%	1.3	2.4	6.0	10.3	14.9	14.9	14.1	14.1	11.1	6.8	2.8	1.3	100

2.2.2 径流水量变化特征

根据榆树沟水文站29年的水文监测资料（见图2.3）可知^[22]，榆树沟水文站的年径流量呈递增趋势。根据实测资料得出，榆树沟水文站的2000~2010年十年年径流量比20世纪80年代平均每年多出31.9%（约1000万m³）的水量^[22]。

高山区冰雪融水和山区直接降水是榆树沟流域径流的两大来源，因而径流量主要受温度和降水的调控，径流量大小能够综合反映该区的高空温度、地面温度、前期降水、降水过程等状况^[19]。高山冰雪融水占年径流总量的25.8%，使得榆树沟河道径流量保持在相对稳定的状态^[19]。榆树沟水文观测站实测资料显示，该站多年平均径流量是5188万m³，最大年径流量为7387万m³（2001年），最小年径流量为3320万m³（1985年）^[19]，多年平均年径流深为142mm。该流域径流量年内变化大，季节分配情况见表2.3。每年的10月至次年的3月，由于高山区的泉

水补给，使得河道径流量比较稳定^[19]。4月为该流域的春季到夏季过渡期，虽然山区降水开始增多，但温度也在升高，这使得大部分山区积雪被蒸发^[19]。5月至9月份，全流域温度高，高山冰川强烈消融，而且山区降水增多（该时段降水量占年的79.6%），使得河道水位升高，径流量猛增，占到河道年径流量的87.7%^[19]。

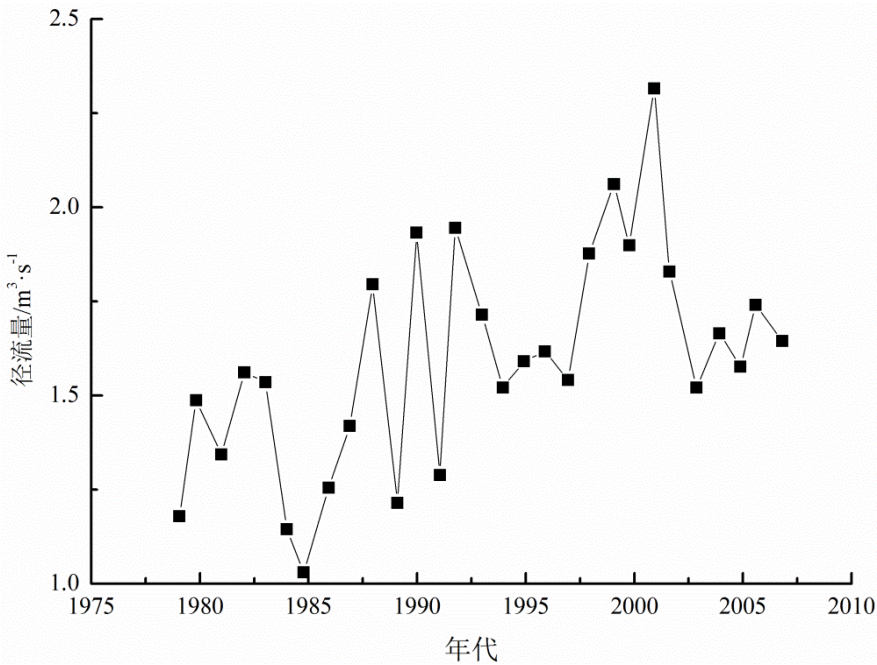


图 2.3 榆树沟水文站年平均径流量变化趋势

Fig. 2.3 The trend of annual average runoff change in Yushugou Hydrometric Station

表 2.3 榆树沟流域年径流量的季节分配表

Table 2.3 The seasonal distribution of annual runoff in Yushugou Hydrometric Station

站名	多年平均径流量/ 10^4m^3	春季% 3-5月	夏季/% 6-8月	秋季/% 9-11月	冬季/% 12-2月	最大月 7月	最小月 2月
榆树沟	5188	14.5	69.3	12.7	3.4	27.9	1.0

第3章 研究方法 with 样品采集

3.1 研究方法

3.1.1 水化学特征研究方法

目前，常用的水化学特征研究方法主要有离子组合及比值法、Gibbs 图示法和三角图示法等。

3.1.1.1 离子组合及比值法

由于自然水体受到混合、蒸发等多种综合因素的影响，单一离子浓度不能判断其物质来源，运用两种可溶组分的元素或元素组合的比值可以抵消因稀释或蒸发带来的变化，是探讨不同水体混合过程和物质来源的有效方法^[158-160]。

自然界水体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 大多源自含钙、镁的硫酸盐或碳酸盐矿物溶解，由此， $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比例系数法来解释这几种离子的来源是可靠的。前人研究得出， $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) > 1$ ，表示水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐矿物的溶解； $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) < 1$ ，表明是硅酸盐或硫酸盐矿物的溶解； $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) \approx 1$ ，则表示同时有硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的溶解^[161-163]。

学者们还发现， $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值也可作为常用的区分溶质大致来源的方法^[44,164,28]。一般而言，以方解石溶解作用为主的地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值相对较低；白云岩风化溶解作用为主的地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值（约为 1）和 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 比值较高；常温条件下，地下水的白云石和方解石平衡时， $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 值大约是 0.8^[165]。另外， $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 和 Cl^- 的比值关系可以反映溶解过程中是否有硅酸盐矿物溶解。如果地下水中 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Cl}^-$ 接近于 1，代表地下水中的 K^+ 和 Na^+ 离子主要来自岩盐溶解；地下水中 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Cl}^-$ 远大于 1，说明地下水中的 K^+ 和 Na^+ 离子含量不只受岩盐溶解的影响，还明显伴有硅酸盐矿物的溶解^[26,166]。

这种方法能够快速得出某地区水体中部分化学组分的主要来源，粗略地解释水化学成因机理，但要详细的说明溶质成分的来源及过程还需要结合其他手段。

3.1.1.2 Gibbs 图示法

为了更能直观地比较地表水的化学组成、形成原因以及彼此间的相互关系，

Gibbs^[167]通过对世界各地地表水化学组成的分析,得出控制天然河水组成来源的三个因素:降水控制型、岩石风化型和蒸发/结晶型,可以定性地判断区域岩石、大气降水及蒸发-结晶作用对河流水化学组成影响的有效手段。纵坐标以对数刻度表示 TDS,横坐标是 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的质量浓度比值的算术值。TDS 含量很低且离子比值较高(接近于 1.0),表明该河流离子来源主要受大气降水补给影响;TDS 含量稍高且离子比值小于 0.5,指示该河流的离子主要来源于岩石的风化释放;落在图右上角、TDS 含量很高且离子比值也高(接近于 1.0)的河流通常分布于蒸发作用很强的区域,海水亦落在这一区域。

3.1.1.3 三角图示法

阴、阳离子三角图作为一种对水样进行分类的图示方法,可表示河水溶质载荷主要阴离子和阳离子的分布特征和含量,从而揭示出不同岩石风化作用对河水总溶质成分的影响度^[28,167]。

一般而言,在阴离子组成三角图上,流经碳酸盐岩地区的河流以 HCO_3^- 为主导,因此数据点均靠近 HCO_3^- 组分一端;流经蒸发盐岩地区的河流($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$)含量较高,其组分点落在($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$)线上,并且远离 HCO_3^- 一端。在阳离子组成的三角图中,主要受碳酸盐岩影响的河流,数据点落在 Ca^{2+} 端元;白云岩风化产物组分点会分布在($\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$)线上;蒸发盐矿物风化产物则偏向于($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)端元^[8]。

3.1.2 水体稳定同位素研究方法 with 原理

3.1.2.1 基本原理

水是一种极为重要的氢氧化合物,由多种不同的氢氧同位素组成。氢同位素有 ^1H 和 ^2H 两种组成,氧由 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 三种同位素组成,由于 ^{17}O 同位素丰度相对 ^{18}O 较小,在实际应用过程中主要注重含有 ^{16}O 和 ^{18}O 的水分子组分。由于同位素之间存在质量的差异,不同同位素的物理化学性质也不尽相同。在不同相变过程中,水体同位素含量发生变化的过程称为同位素分馏。热力学反应过程中经常会出现同位素分馏,其结果将导致反应物和生成物中同一种同位素的浓度不成比例^[78]。氢氧同位素分馏主要是蒸发和凝结过程中的分馏。 ^1H 和 ^{16}O 同位素比 ^2H 和 ^{18}O 同位素更容易发生分馏。这使得各水体中同位素值存在差别。

3.1.2.2 降水中的氢氧同位素关系-大气降水线

Craig^[74]根据全球降水资料指出,大气降水氧氧稳定同位素的含量之间存在密切的相关关系,并报道了二者之间的线性关系式: $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$,即为全球大

气降水线 (GMWL) 方程。

云团的冷凝过程中同位素产生瑞利分馏, 使得全球不同区域的大气降水中氢氧稳定同位素的组成也不尽相同^[75]。并且, 各地的局地环流产生的水汽及其蒸发模式不同, 各局地大气降水线 LMWL (Local Meteoric Water Line) 通常偏离 GMWL。局地降水的氢氧同位素组成的差异性体现了以下四个过程: (1) 雨除机制 (大陆循环和降水分馏); (2) 海洋水汽源区的湿度等气象条件; (3) 气团的混合与相互作用; (4) 二次分馏效应。

根据 δD - $\delta^{18}O$ 关系线可以直观地反映以下四条规律^[78]:

(1) 温度低、寒冷季节、远离海洋的内陆、高海拔区或高纬度区的大气降水的同位素组成点通常散布于全球降水线的左下方; 反之, 其降水的同位素值分布在全球降水线的右上方。

(2) 蒸发线斜率通常偏离全球降水线或大区域降水线, 斜率越小, 就越偏离降水线, 并且蒸发作用就越强烈。

(3) 蒸发线和降水线的交点, 可近似反映其蒸发作用的强烈程度。

(4) 两种不同端元水体混合, 混合水体与两种端元间的距离, 可以近似地反映两端元的混合比率。

3.1.2.3 降水与气象因素的关系

大气降水氢氧同位素组成的分布与地理和气候因素存在着直接的关系, 其中温度是主导影响因素。降水中同位素含量与地面温度之间的相关关系为正。Dansgaard^[73]等研究指出, 在中高纬度的滨海地区, 降水中的稳定同位素含量与年平均气温 (T) 之间具有很好的正相关关系: $\delta^{18}O = 0.69T - 13.6\text{‰}$ $\delta D = 5.6T - 100\text{‰}$ 。

降水量在某种程度上能反映云中的水汽凝结程度, 由此导致降水量效应。

3.1.2.4 大气降水的水汽来源研究

目前, 利用稳定同位素示踪法来研究区域大气降水水汽来源是水文学家共同关注的热点。与全球降水线方程相比, 任何地区的大气降水都能计算出一个氘过量参数 d 值, 即过量氘参数 d -excess, 被定义为: $d = \delta D - 8\delta^{18}O$ ^[75]。 d 值的大小相当于研究区的降水线斜率为 8 时的截距, 反映了蒸发过程的不平衡程度。如果水体相变过程中发生了稳定同位素平衡分馏, 则水体相变过程中 d -excess 值将保持不变, d -excess 值的主要控制因素是降水源区的相对湿度^[169]。

过量氘参数 d 值变化受水蒸发凝结过程中的同位素分馏影响, 因此其影响因素的定量分析尤其重要。Dansgaard^[75]对北大西洋沿岸 (温带和寒带) 资料的分析得出, 大气降水线的斜率接近于 8。而热带和亚热带岛屿地区, 降水线的斜率

典型值则为 1.6~6。降水量少而蒸发强烈的干旱和半干旱地区，降水线斜率大都小于 8，很少出现斜率大于 8 的情况。

3.1.2.5 地下水和地表水补给来源研究

在水体相变的过程中，稳定同位素会受到平衡分馏和动力分馏共同作用。不同水源的水体其同位素组成特征不同，这是利用水体中稳定同位素变化来研究水循环过程的基础。

地下水同位素值受补给水水源的同位素组成、水源形成时的天气条件以及水通过土壤和蓄水层运动时的交换和分馏三者的共同控制^[170]。因此，可以利用同位素组成来判定地下水的补给来源。

作为水循环过程的一个重要环节，地表径流通过蒸发和补排途径与地下水、大气降水和冰雪融水不断发生转化。刘忠方等^[171]认为开展河水中稳定同位素示踪研究,不仅有利于进行河川径流资源的环境监测^[172]，而且可以判别河流的不同水体来源^[173]。以大气降水为主要来源的河流水系中，水体的同位素组成基本反映了大气降水的特征，这些水体的同位素值出现明显的季节性变化规律。高山区的径流往往需依赖于冰雪消融水，这种成因的小河流的同位素组成也呈现出明显的季节性变化，但其季节性变化情况恰恰与大气降水相反，在夏季时，冬季储存的大量冰雪逐步消融，消融水与夏季降雨相比含有相对较低的同位素 D 和 ^{18}O ，甚至低于冬季降水。这种与大气降水相反的同位素季节性效应，是冰雪消融水占优势的河水同位素组成的一个显著特征。

同位素径流分割法对于研究流域径流形成机制、追踪水源成分及分析水文过程有着非常重要的作用^[147]。目前，二水源和三水源径流分割法已经得到了广泛的应用。

3.2 样品采集

3.2.1 野外样品的采集与保存

根据研究区的水文地质情况，开展对榆树沟流域地区的大气降水、积雪融水、冰川融水、河水和地下水等各类水体样品的采集工作。

3.2.1.1 河水样品采集

径流样品采集于天山哈密榆树沟流域的榆树沟水文站（图 4.1）。由于所研究的河流属季节性河流，采样时间分为三个阶段：（1）流域春洪期的 4 月下旬到 5 月上旬，根据每天河水流量的昼夜单峰波动周期的变化，在每个周期中流量低值

时采 1 个、峰值时采 1 个、涨水的中间采 1 个、落水的中间采 1 个，每天采 4 个样品，共收集径流样品 27 个；(2) 7~8 月份为流域的夏洪期，根据每天河水流量的昼夜单峰波动周期的变化，在每个周期中流量低值时采 1 个、峰值时采 1 个、涨水的中间采 1 个、落水的中间采 1 个，每天采 4 个样品，共收集径流样品 40 个。

在取样和样品处理过程中，采样者应戴上聚乙烯手套和口罩，以最小程度地减少样品的污染。采集河水时，样品瓶置于河水中央取样，并且采集河流干流水面以下数厘米的样品。每次取样前先用河水冲洗样品瓶 3 次，再将河水样品装在样品瓶中（满瓶），盖紧水样瓶内外盖，每次采集 1 瓶，并标明采样日期和采样地点，同时记录相关的气象水文资料。采集到的所有样品以冷藏方式运回中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈国家重点实验室，并进行低温保存。

3.2.1.2 大气降水样品采集

每次降水样品的采集在哈密榆树沟流域榆树沟水文站（图 4.1）。每次降水过程样品的采集都是严格按照气象观测规范的要求进行的，而且在采集和保存降水时都应戴上一次手套。每次降水开始时，立即打开两个事先至于约 0.3m 高的支架上的采样盒盖子。降水结束后立即将收集到的降水保存到样品瓶中（一个采样盒中的降水用来清洗水样瓶，另一个采样盒中的降水装入水样瓶），并盖紧水样瓶内外盖以防止蒸发。如果是降雪，应待其在室温下自然融化后，再进行同样处理。在降水样品采集的同时，记录每次降水过程开始和结束的时间，并记录降水量和温度等气象资料。共采集样品 33 个。样品的运送与保存都与河水样品一致。

3.2.1.3 地下水样品采集

地下水样品的收集与河水样品同步，采集地点位于榆树沟水文站附近的泉水。取样程序严格按照 Merlivat^[169]所提出的采样顺序。共采集地下水样品 13 个。

3.2.1.4 积雪融水样品采集

积雪融水样品采集于某一段时间内积雪融化出流的水，即为不同雪层最终流出的混合水，其同位素值代表了此段时间内积雪出流水同位素特征。

积雪样品采集于流域中高山区，采集时间是流域的春洪期，积雪融水的采样点如图 5.1 所示。采样开始时，先用积雪融水润洗振荡采样瓶，然后盛满采样瓶，密封、贴标签，将采样瓶冷藏并与河水一起运送保存。采集积雪融水样品是应尽量避免降水事件。共采集积雪融水样品 6 个。

3.2.1.5 冰川融水样品采集

冰川融水的采样点位于冰川末端和东西支交界处,采集时间是流域冰川消融末期。冰川融水的样品采集也尽量避开降水事件。共采集冰川融水样品 2 个。

3.3 样品的测定与分析

所有样品的水化学指标和 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的测定工作均在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈国家重点实验室内进行。

3.3.1 水化学指标测定

为避免受到空气中 H^+ 和 CO_2 的影响,待样品在密封样品瓶内融化后立即进行测试^[174]。

(1) pH 值: 使用 PHJS-4A (0.001) 测试水样的 pH;

(2) 电导率 (EC) 和 TDS: 用 DDS-308A (0.001) 电导率仪分析样品的电导率 EC 和 TDS;

(3) 阴阳离子的测试: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等阳离子浓度使用 DX320 型离子色谱仪进行测试, Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种阴离子浓度使用 ICS 1500 型离子色谱仪分析,精度可以达到 ng/g 量级,测试数据与标准样的误差控制在 5% 以内。径流中 HCO_3^- 浓度通过阴阳电离平衡法得到^[175-176], 在弱酸环境下 CO_3^{2-} 基本不存在,量很低^[177-178],且实验室检测发现有机酸含量非常低,其值可以忽略,所以断定主要是 HCO_3^- 平衡了过剩的阳离子。

3.3.2 稳定同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 测定

本研究中,样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的测定使用液态氢氧同位素分析仪 (LGR DLT-100 LWIA)。测试时为防止产生同位素分馏现象,在分析前一天从低温室内取出,在室温下融化。本文样品中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 测试平均精度分别为 $\pm 0.2\text{‰}$ 和 $\pm 0.5\text{‰}$ 。测试结果以相对于维也纳标准平均大洋水 (Vienna Standard Mean Ocean Water, V-SMOW) 的千分差值表示^[174]:

$$\delta^{18}\text{O} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{sample}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} \times 10^3\text{‰} \quad (3-1)$$

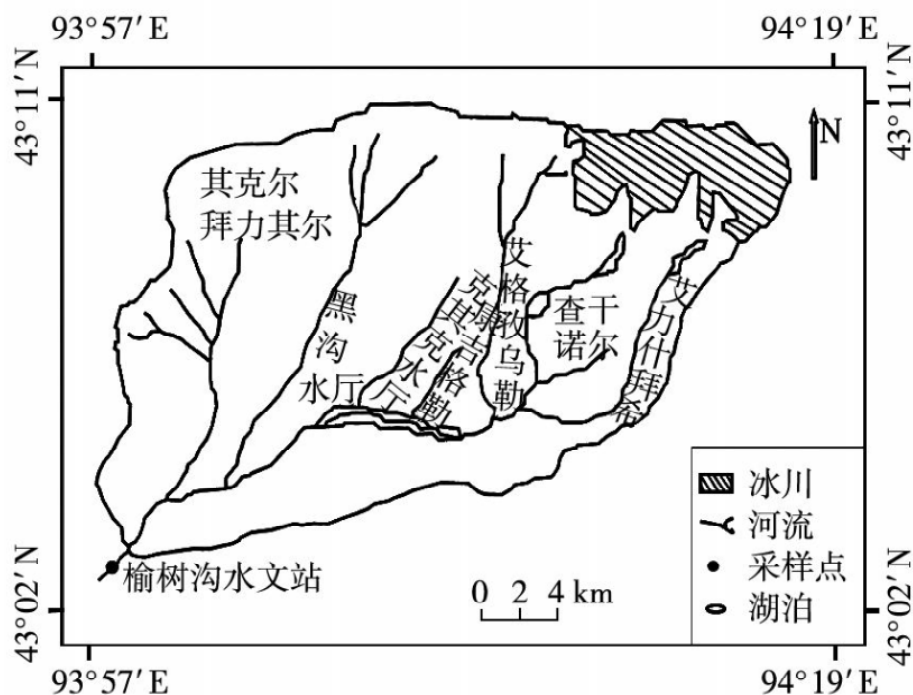
$$\delta\text{D} = [(D/H)_{\text{sample}} - (D/H)_{\text{SMOW}}] / (D/H)_{\text{SMOW}} \times 10^3\text{‰} \quad (3-2)$$

3.4 其它相关资料的获取

本文中所涉及的水文气象资料,均由哈密水文水资源勘测局榆树沟水文站提供。

第4章 研究区各水体水化学特征及其环境意义

根据每年的4月下旬~5月上旬是榆树沟流域春洪期、7~8月份为流域的夏洪期这一特点,对这两个时期的径流样品进行分析,同时在哈密榆树沟流域榆树沟水文站开展了每次降水样品和同期地下水的采集,详细地分析探讨该流域径流的水化学特征、日变化过程及其影响因素,有助于进一步理解流域地质、岩石、土壤特征和区域环境对水体的作用。采样点如图4.1所示。



4.1 地表径流水化学特征及其控制因素

性积雪融水，而夏洪期的河水主要由冰川融水、地下水和降水组成。根据各水体样品的pH检测可知，春洪期地下水pH值（8.11）高于夏洪期pH值（7.82），冰川融水的pH值（6.85）稍低于积雪融水的pH值（6.94），降水的pH值为6.91，这些可能使得pH值在夏洪期低于春洪期。另外，夏洪期猛烈的洪水冲刷河道与土壤和岩石发生相互作用而引起的pH值的变化也是一个重要的原因。不过，造成这一现象的详细原因还需要在以后的工作中更加深入的分析。EC分别介于84.5~168.4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和74.8~140.2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间，逐日变化较大。

表 4.1 pH、EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 及无机离子 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 日均值
Table 4.1 Daily value of pH, EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and inorganic ions ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

时间	pH	EC	TDS	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}
日周期 1	8.01	150.90	72.65	22.12	2.75	3.71	0.80	9.62	1.88	3.99	70.93
日周期 2	8.10	137.58	67.43	21.58	2.38	3.19	0.64	8.16	1.65	3.29	69.67
日周期 3	8.01	136.78	65.78	19.70	2.49	3.36	0.69	8.42	1.77	3.56	64.17
日周期 4	8.00	141.43	68.05	20.30	2.71	3.84	0.77	9.19	2.05	3.93	64.93
日周期 5	7.93	135.55	64.95	18.01	2.72	3.86	0.73	9.13	2.03	3.86	59.90
日周期 6	8.12	152.40	73.30	22.58	3.11	4.57	0.77	10.41	2.27	4.45	74.91
日周期 7	8.13	149.88	72.08	22.90	2.93	4.26	0.77	9.79	2.12	4.10	78.36

表 4.2 夏洪期河水 pH、EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 及无机离子 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 日均值
Table 4.2 Daily value of pH, EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and inorganic ions ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

时间	pH	EC	TDS	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}
日周期 1	7.57	128.00	61.38	18.75	2.86	4.03	0.76	8.06	1.91	2.81	66.61
日周期 2	7.67	132.90	63.78	20.05	3.08	4.76	0.84	8.78	1.75	3.16	72.74
日周期 3	7.47	138.13	66.28	20.53	3.17	4.87	0.82	8.98	1.57	3.16	74.52
日周期 4	7.72	131.70	63.2	19.46	3.04	4.59	0.81	8.50	1.64	3.00	70.67
日周期 5	7.50	127.93	61.38	18.15	2.86	4.13	0.73	7.82	1.45	2.67	66.03
日周期 6	7.66	122.17	58.6	17.66	2.81	4.19	0.74	7.78	1.60	2.68	64.40
日周期 7	7.98	115.55	55.4	18.21	2.91	4.55	0.77	8.10	1.63	2.81	66.95
日周期 8	7.24	89.65	43	10.65	1.93	2.86	0.58	4.99	1.15	1.94	39.99
日周期 9	7.4	85.57	41.03	10.56	1.75	2.56	0.58	4.53	1.09	1.67	39.06
日周期 10	7.92	80.63	38.7	9.76	1.61	2.32	0.56	4.20	0.93	1.53	36.11
日周期 11	7.82	83.27	39.93	10.63	1.66	2.39	0.57	4.42	1.04	1.57	38.79
日周期 12	8.1	89.45	42.9	11.31	1.89	2.61	0.54	5.29	1.42	1.78	40.66

春洪期径流中阳离子平均质量浓度总和 ($\text{TZ}^{+}=\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}$) 为 28.22 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阴离子平均质量浓度总和 ($\text{TZ}^{-}=\text{HCO}_3^{-}+\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^{-}+\text{NO}_3^{-}$) 83.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TDS 含量 68.84 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；夏洪期径流中阳离子平均质量浓度总和 ($\text{TZ}^{+}=\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}$) 为 23.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阴离子平均质量浓度总和

($TZ=HCO_3^-+SO_4^{2-}+Cl^-+NO_3^-$) $69.74 \mu g \cdot L^{-1}$, TDS 含量 $51.4 mg \cdot L^{-1}$ 。两个时期的在 TDS 含量均在 $100 mg \cdot L^{-1}$ 以下, 说明流域春洪期和夏洪期河水的淡水矿化度较低 ($<1 g \cdot L^{-1}$), 属于弱矿化度水, 是优良的饮用水源, 且 TDS 含量在春洪期低于夏洪期。蔡云标^[20]对榆树沟站 10 年的河水资料分析得出矿化度的年际变化在 $141 \sim 209 mg/L$ 之间, 属于较低矿化度, 与本研究结果相符; 由图 4.2 可以看出, 受水量季节性变化影响, 河水年内矿化度变化表现出明显的季节变化规律, 春洪期矿化度较低, 在夏洪期矿化度最低, 而在径流量相对稳定期 (9 月至次年 3 月) 矿化度最高。这主要是由于受河流流速和比降的影响。夏季持续的高温使得高山区冰川强烈消融, 加上大范围的暴雨强烈冲刷冰川表面, 加速了冰川消融, 从而形成了峰高量大、暴涨缓落的洪水, 大量的土壤被冲刷进河流, 土壤中的化学物质也就被带入到河水中, 增加了河水中离子的含量, 但是河水中离子被洪水稀释, 使得河水中化学物质的浓度降低。

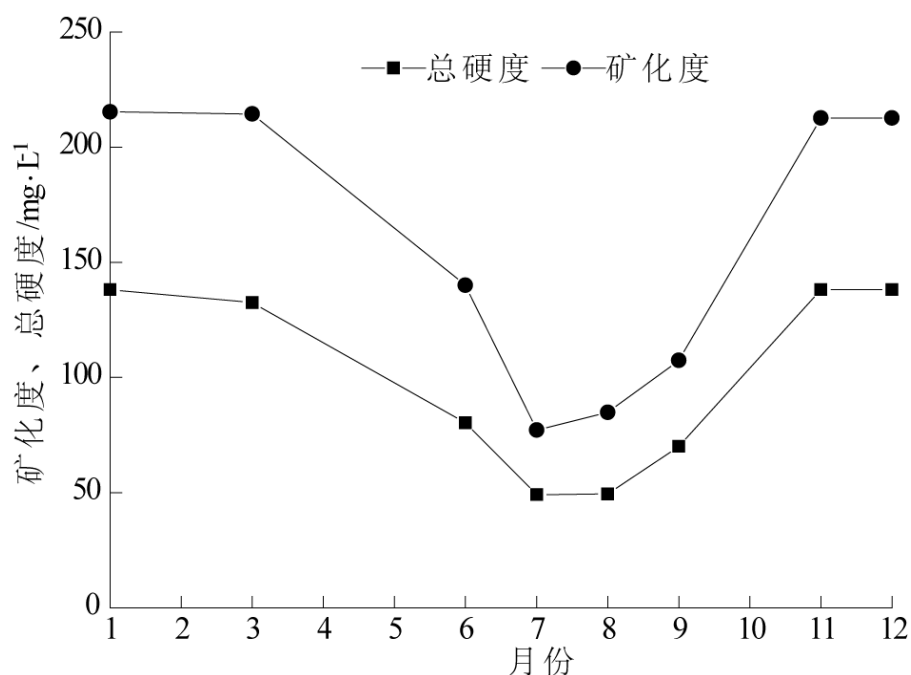


图 4.2 2010 年榆树沟水文站河水总硬度、矿化度年内变化曲线. 数据引自蔡云标 (2012)

Fig. 4.2 The total hardness, mineralization curves of years 2010 of Yushugou hydrometric station.
The data is cited from Cai (2012)

根据电离平衡原理计算得出, 春洪期和夏洪期的 HCO_3^- 平均当量浓度分别为 $1.13 \mu eq \cdot L^{-1}$ 和 $0.96 \mu eq \cdot L^{-1}$, 转换为质量浓度分别是 $68.76 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $58.73 \mu g \cdot L^{-1}$ 。两个时期的阴阳离子的优势离子相同, 阳离子中 Ca^{2+} 质量浓度含量最高, 平均值分别为 $20.97 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $16.15 \mu g \cdot L^{-1}$, 其次为 Mg^{2+} 和 Na^+ , 同属一个量级, K^+ 质量浓度最低。阴离子中 HCO_3^- 浓度最高, 远远超过其它离子, 其次分别为是 SO_4^{2-} 、

Cl^- 、 NO_3^- 。阴阳离子质量浓度序列分别为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ， $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ ； Ca^{2+} 质量浓度分别占阳离子总数的 74.31 %和 69.45%， HCO_3^- 质量浓度分别占阴离子总数的 82.07 %和 84.18%，按照前苏联学者舒卡列夫水化学类型划分方法^[179]，流域春洪期和夏洪期河水主要离子类型均为 HCO_3^- - Ca^{2+} 。

4.1.2 径流水化学组成的时间变化过程

河流是一个开放体系，河水不断地与流域环境发生物质和能量交换，这个过程中往往进行着化学物质的溶解或沉淀等，鉴于此，可以根据一个断面的水化学特征来评估此断面以上流域环境的整体特征。为进一步探讨榆树沟流域春洪期和夏洪期河流的水化学的日变化特征，图 4.3 给出了榆树沟流域春洪期和夏洪期河流中主要可溶性离子浓度、pH 值以及 TDS 含量随时间变化的趋势。

从图 4.3 中可以看到，榆树沟流域春洪期径流的变化呈现出较明显的日变化特征，在日周期内，最小径流量出现在下午 16:00~18:00，最大径流量出现在 22:00~24:00。采样期间没有发生降水，径流量的变化主要受到中高山区季节性积雪消融的影响^[19]，而气温是影响积雪融化的主要因素。由于受到气温的影响(表 2)，4 月 26 日到 4 月 30 日日径流量较大，而 5 月 1 日至 5 月 2 日日径流量较小，离子日平均值的日间变化与日径流量的变化总体呈相反的关系。这是由于在春洪期，融雪型洪水越大，其流速就越快，且河流比降大，水岩作用时间短，岩石和土壤中的无机矿物成分尚未融入水中，使得径流中各离子含量较低。反之，径流中离子含量较高。

图 4.3 显示，榆树沟流域夏洪期径流量的变化表现出一定的日变化特征，但较春洪期的变化不显著，气温与径流量的变化也不完全呈正相关关系。各离子值的变化与径流量的变化基本呈相反的关系。这是由于强降水及冰川融水引起的洪水稀释了河水中的化学物质。但 K^+ 和 NO_3^- 的变化出现了稍不同的变化，这表明径流中二者有独特的来源，这还需进一步分析验证。

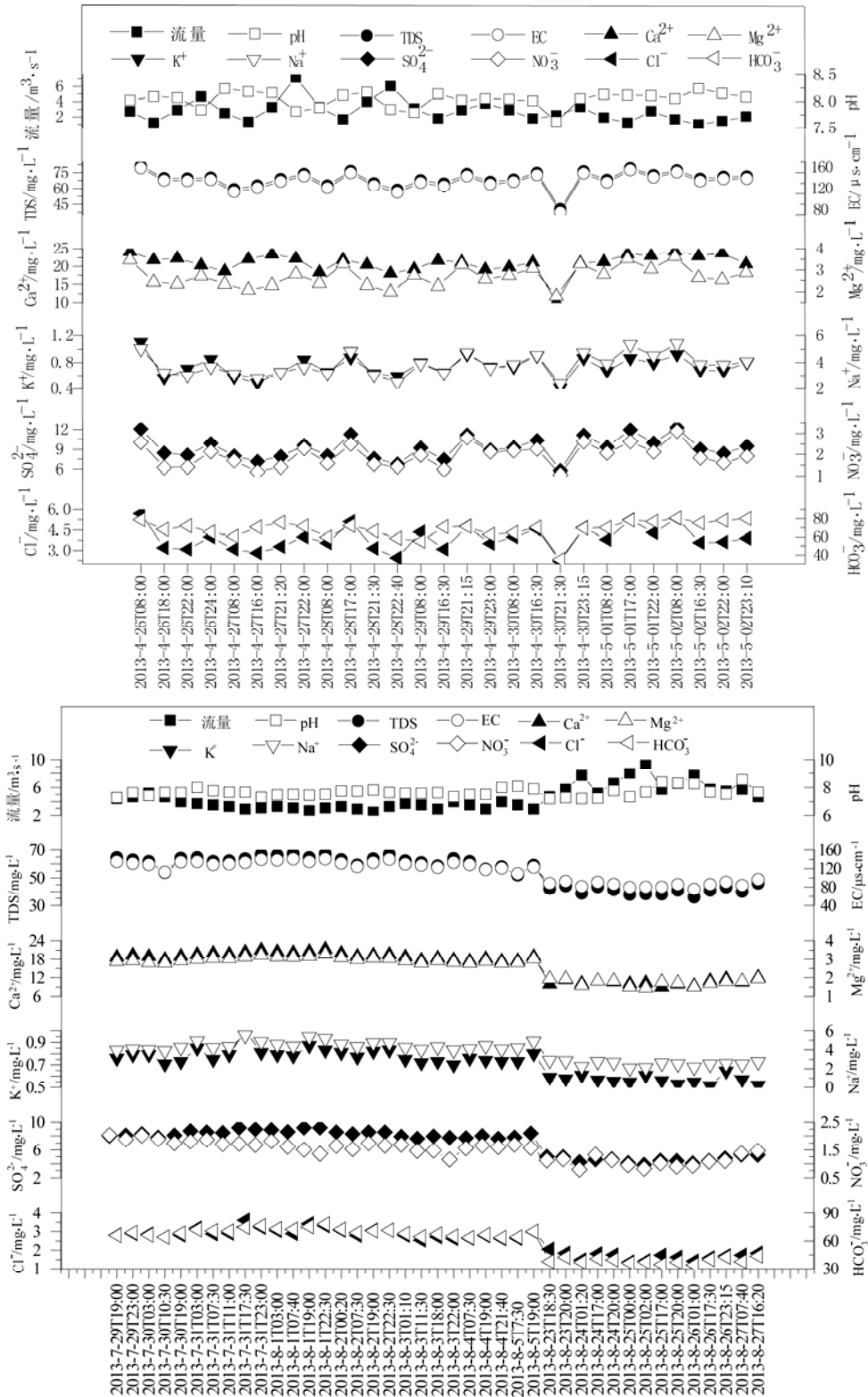


图 4.3 春洪期和夏洪期主要可溶性离子浓度、EC、pH、TDS 含量以及即时径流量随时间变化过程。

Fig. 4.3 Variations of the main soluble ion concentration, EC, pH, TDS content and instant water discharge in spring flood period and summer flood period.

径流中各主要离子浓度、电导率（EC）和 TDS 与即时径流量变化趋势没有

表现出明显的相关关系(图 4.3),说明春洪期即时径流量对径流的离子浓度没有多大影响。

前人研究也显示,大部分河流中径流量与径流中所含物质浓度成乘幂函数的关系^[165],公式为: $C = aQ^b$, 其中 C 为河流物质质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q 为径流量 ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$); a 、 b 为拟合参数。参数 b 反映河流物质质量浓度与径流量的关系变化,其变化范围介于-1~0 之间, $b=0$,表明河流物质质量浓度与径流量的变化无关; $b=-1$,指示河流物质质量浓度完全受径流量调节。通常,大多数河流的 b 值变化在-0.4~0 之间,全球平均值约为-0.17。图 4.4 所,春洪期河水径流中 TDS 浓度和即时径流量的拟合参数 B 值为-0.0305,非常接近于 0,表明其径流离子浓度基本不受即时径流量的调节。这反映了流域内岩石岩性和土壤对河流水化学的影响。夏洪期径流中 TDS 浓度和即时径流量的拟合参数 B 值为-0.4951,小于-0.4,表明其河流物质质量浓度在一定程度上受水量的稀释作用控制。这反映了该时期河流水化学除了受到流域内岩石岩性和土壤以外,还受到洪水量的调节作用。

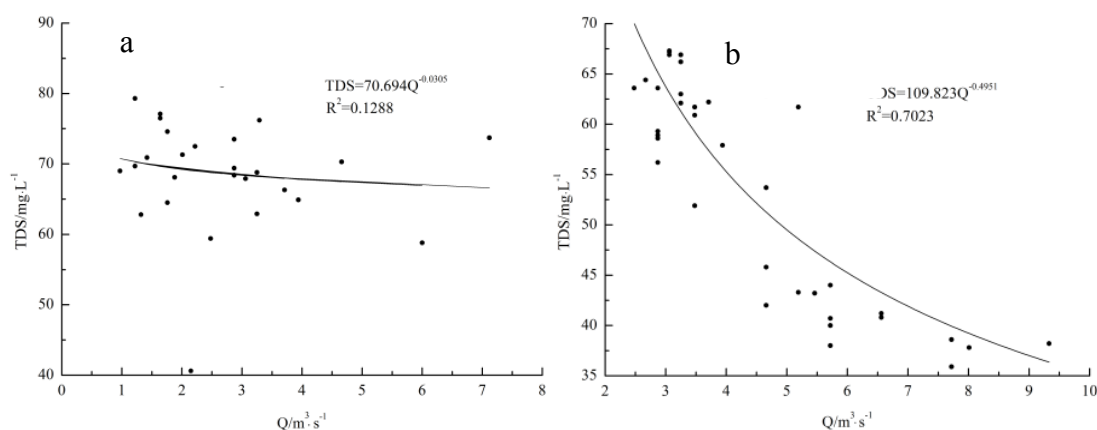


图 4.4 径流中 TDS 与即时径流量之间的关系 (a:春洪期, b:夏洪期)

Fig.4.4 Relationship between TDS and the discharge in runoff (a, spring flood period; b, summer flood period)

对离子浓度变化过程进行比较发现,在整个采样过程中河水中的主要离子中除 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 外,其它离子之间的日内变化和日间变化都基本一致(图 4.3),这可能是其离子来源不同造成的。而 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的变化规律基本保持一致,说明 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的来源相同,还需要进一步分析。

河水径流的 pH 值反映了水中 H^+ 的活度,可以作为河流水化学研究中的一个主要指标。从图 4.3 中可以看到,在春洪期和夏洪期,径流量最大时 pH 值出现最小值,径流量最小时 pH 值出现最大值,与离子浓度变化特征总体相反。说明离子在溶入水中的同时水中 H^+ 增加,也就是说其它离子主要来自于偏酸性物质。

4.1.3 径流水体主要离子来源及控制因素

将本研究所述的榆树沟春洪期和夏洪期的水化学数据绘于 Gibbs 图中（图 4.5），水化学离子 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 的比值小于 0.5，全部都集中在小于 0.2 的范围内，离子化学组成位于岩石风化控制端元，表明在春洪期和夏洪期，榆树沟流域径流中离子组成主要受岩石风化作用的控制。

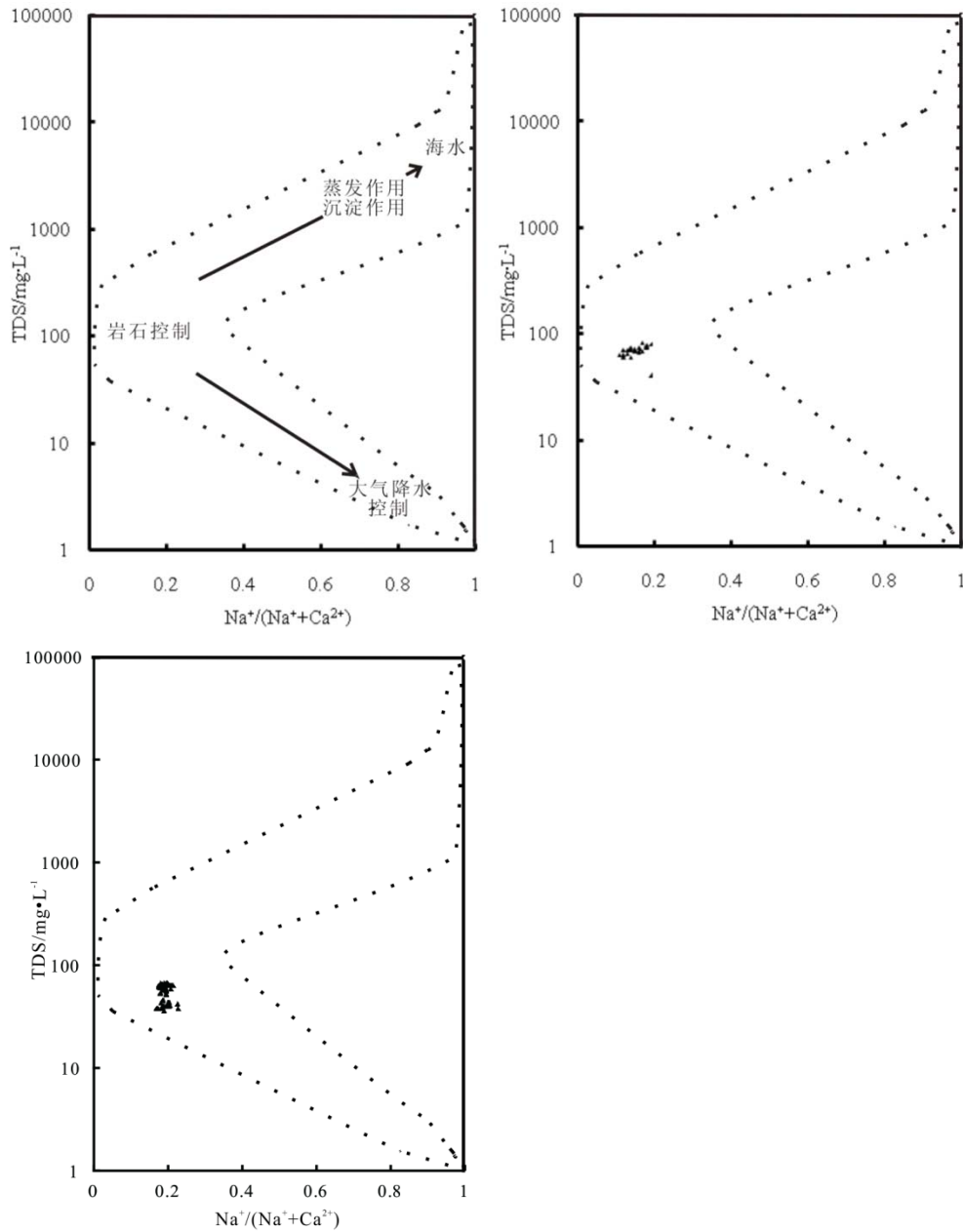


图 4.5 径流水化学的吉布斯分布模式

Fig. 4.5 Plots of the ions in the Gibbs boomerang Envelope of runoff

为了进一步研究岩石风化作用对水体主要化学离子组成的影响，对径流中主要离子按质量浓度值作 Piper 三角图（图 4.6），确定是哪类岩石的风化控制其组成。

图 4.6 指示了榆树沟流域河水中主要阴阳离子组成。春洪期和夏洪期，阳离子三角图中各组分点分布在左下角，说明 Ca^{2+} 和 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 是阳离子中的主要组成部分，且主要靠近 Ca^{2+} 端元，表明 Ca^{2+} 在阳离子组成中占绝对优势，榆树沟流域主要受碳酸盐岩风化的影响；阴离子三角图显示元素组分点靠近 HCO_3^- 端元，这也说明榆树沟水体化学成分主要受碳酸盐岩风化的控制，而且所有水样组分点紧贴 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ 轴的低值端分布，说明径流样品中 NO_3^- 的含量很少。尤其在夏洪期，阴离子三角图中所有样品的组分点紧贴 HCO_3^- 轴分布，表明该时期径流中 Cl^- 含量微乎其微。榆树沟流域地质构造主要由华力西期花岗岩、石灰岩组成；土壤由高山、亚高山草甸土、山地栗钙土和石灰岩风化土组成^[19]，其内的碳酸盐类钙受融水侵蚀易分解溶入水中。进一步说明榆树沟流域水体组成主要受碳酸盐岩石风化的影响。

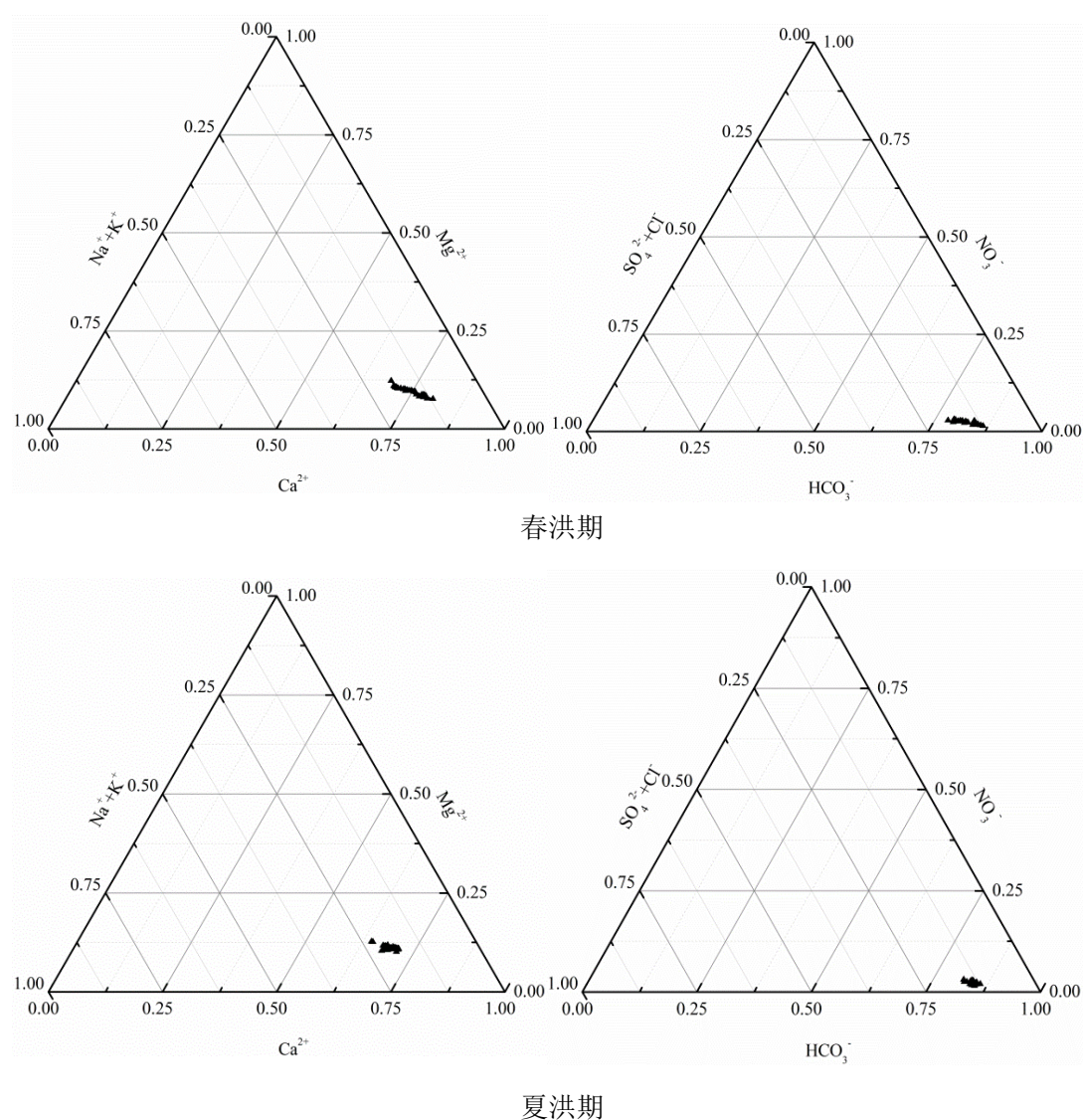


图 4.6 径流中主要的阴阳离子组成三角图

Fig. 4.6 The piper trilinear nomograph for the cations and anions

各离子间的相关系数可一定程度上解释离子的来源。春洪期, HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的相关系数最大(表 4.3), 表明二者具有相同的来源, 即含钙的碳酸盐岩的风化释放出来的^[180]。其它的离子之间的相关性都很好, 说明这些离子来源具有一定的一致性。夏洪期, 各离子间的相关系数都很高(表 4.4), 说明这些离子来源具有相同的物质来源。榆树沟水中 Na^+ 含量相对较低, 说明硅酸盐岩风化对河水中阳离子的贡献率很低, 表明榆树沟水体中离子的主要来源不是硅酸盐岩的风化^[181]。 K^+ 和 Na^+ 一般源自钠长石、钾长石和云母等的风化, 天然水体中的 K^+ 浓度往往低于 Na^+ ^[149]。榆树沟水体中, Na^+ 的浓度高于 K^+ 的浓度, 二者间的相关系数为 0.87 和 0.94, 说明二者的来源具有一致性, 而 Na^+ 的浓度更高则可能与榆树沟流域花岗岩更偏重钠长石有关。流域岩性为华力西期花岗岩、石灰岩, 因此, Mg^{2+} 含量相对较低。由于该流域处于高寒地带, 极少受农业和工业污染干扰, 水体阴离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量都较少^[158], 且二者的相关性很高, 说明二者的共源性, 而 SO_4^{2-} 的含量高于 NO_3^- , 这极有可能是受大气沉降的影响。 Cl^- 一般来源于 NaCl 和 MgCl_2 等岩盐的溶解^[180], 其在榆树沟水体中 Cl^- 含量较低, 且与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 具有显著的相关性, 说明 Cl^- 主要来自于 NaCl 和 MgCl_2 等岩盐的风化。

表 4.3 春洪期径流中各离子之间的相关系数

Table 4.3 The Spearman correlation of ion in runoff in spring flood period

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	k^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-
Cl^-	1							
NO_3^-	0.92	1						
SO_4^{2-}	0.98	0.95	1					
Na^+	0.97	0.92	0.98	1				
k^+	0.93	0.88	0.92	0.87	1			
Mg^{2+}	0.98	0.95	0.99	0.99	0.90	1		
Ca^{2+}	0.54	0.42	0.57	0.56	0.53	0.56	1	
HCO_3^-	0.55	0.45	0.59	0.61	0.55	0.60	0.95	1

表 4.4 夏洪期径流中各离子之间的相关系数

Table 4.4 The Spearman correlation of ion in runoff in summer flood period

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	k^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-
Cl^-	1							
NO_3^-	0.82	1						
SO_4^{2-}	0.98	0.84	1					
Na^+	0.99	0.76	0.97	1				
k^+	0.95	0.74	0.93	0.94	1			
Mg^{2+}	0.98	0.83	0.99	0.97	0.91	1		
Ca^{2+}	0.97	0.83	0.99	0.96	0.92	0.98	1	
HCO_3^-	0.98	0.82	0.99	0.97	0.93	0.99	0.99	1

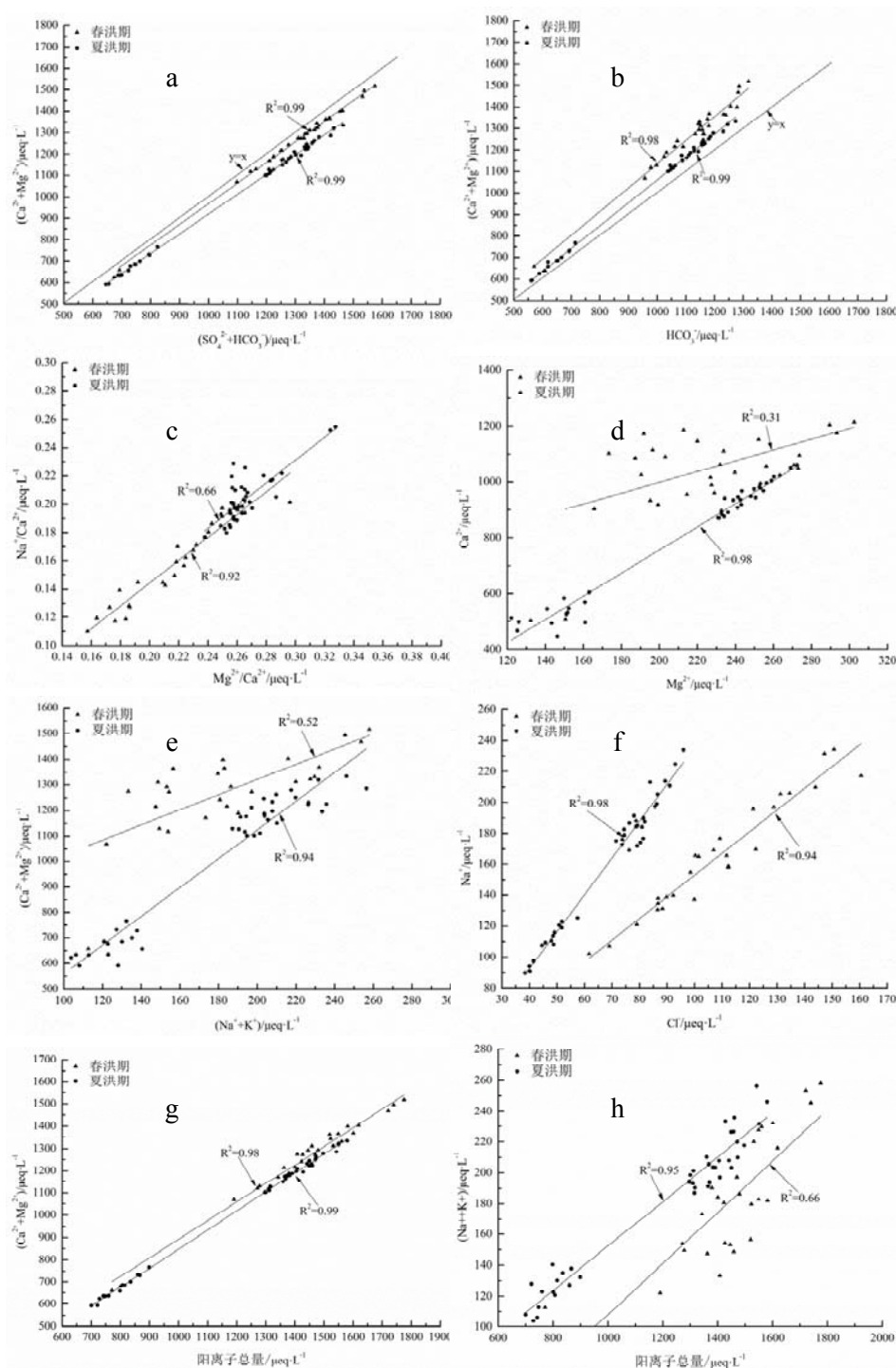


图 4.7 径流中主要离子的当量浓度比值

Fig. 4.7 Equivalent concentration proportions of major ions in runoff

离子含量比值法可以反映流域所发生的具体风化演变过程和流域山区实际的水文地质情况。分析离子之间的相互关系，可以帮助我们了解可溶性离子起源与水文地球化学的演化过程等相关问题^[182-183]。因此可以运用该方法进一步研究榆树沟流域的水化学演变过程对河水离子组成的影响。全球河流溶解物来自各类岩石风化溶解，其中，蒸发岩的贡献率为 17.2%，硅酸盐岩溶解物占 11.6%，碳

酸盐岩的贡献最大, 约为 50%^[8]。已有研究表明, Na^+ 和 K^+ 主要来自硅酸盐岩或蒸发岩风化, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可能是碳酸盐岩、蒸发岩或硅酸盐岩的溶解, Cl^- 和 SO_4^{2-} 主要源自蒸发岩, HCO_3^- 主要来自于碳酸盐岩的风化^[44]。

榆树沟径流水体中 Na^+ 的含量比 Cl^- 高, 春洪期和夏洪期 Na^+/Cl^- 摩尔浓度比变化范围分别为 1.35~1.56 和 2.17~2.54, 两者的比值都大于 1 ($1 < Y/X < 2$, $Y/X > 2$), 表明该流域径流水化学组分受到强烈的水岩相互作用的影响。而且中 Na^+ 和 Cl^- 浓度表现出显著的相关关系 ($R^2 = 0.94, 0.98$) (图 4.7f), 这可能是由于河水补给来源和强烈的蒸发作用所导致的。与此同时, 河水中 Na^+/Cl^- 呈现出不成比例的增加, 说明矿物溶解包括 NaCl 和钠长石等含钠矿物的溶解。此外, 冰川融水的离子小于降水中的氯离子含量 (本文第五章的 5.3.2 部分的数据显示), 而且降水中的氯离子的含量和河水以及地下水中的氯离子含量非常接近, 说明氯离子不只是源自岩盐的溶解, 还受到主要源于降水的影响。

图 4.7a 表示 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ 的关系, 从图中可以看出所有的点均分布于 $y=x$ 的下方, 所有样品的变化的比值大于 0.9、小于 1, 即 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$ (表 4.5), 表明流域碳酸盐岩的风化的同时有 H_2SO_4 的参与, 碳酸盐矿物的溶解和硫酸盐矿物的溶解是该流域河水水化学形成的主要作用; 但由表 4.7 可知, 河水中的 Na^+ 、 K^+ 含量很低, 说明该流域河水化学组成受硅酸盐岩风的影响很小。 H_2CO_3 风化碳酸盐岩, $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 1 (反应式 4-1); H_2SO_4 风化碳酸盐岩 (SO_4^{2-}) / (HCO_3^-) 的当量比值为 1, $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 2 (反应式 4-2)。由图 4.7b 可知, 春洪期和夏洪期 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值分别为 1.09~1.16 和 1.04~1.10, 几乎所有的比值都 $1 < x < 2$, 且均值分别仅为 1.13 和 1.06 (表 4.5), 这表明仅凭 HCO_3^- 并不足以平衡 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 需要 SO_4^{2-} 等加以平衡。这也说明该流域河水的化学风化作用主要是 H_2CO_3 风化碳酸盐岩, 同时还伴有少量的 H_2SO_4 风化碳酸盐岩。

另外, 从 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与阳离子总量关系可以看出 (图 4.7g), 春洪期 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与阳离子总量的比值接近, 夏洪期该值明显小于 1, 说明二者碱性离子在整个离子中所占比例有增加的趋势。 Na^++K^+ 与阳离子的比值远小于 1 (图 4.7h), $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{TZ}^+$ 当量浓度比为 0.13 和 0.15, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与阳离子的当量浓度比值的平均值 (0.87 和 0.85) 较高, 进一步表明研究区春洪期和夏洪期主要阳离子主要来源是碳酸盐的风化溶解作用。

图 4.7c 为流域径流中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 的比值散点图。从图中可以看出, 榆树沟流域春洪期和夏洪期河水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 的比值均小于 1, 春洪期二者的变化范围分别是 0.16~0.30 和 0.11~0.20, 夏洪期二者的变化范围分别是

0.25~0.33 和 0.18~0.25, 说明该流域的岩石风化作用主要以方解石矿物的溶解作用为主。这与前文中水化学类型的分析结果相一致, 即径流的 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 水化学类型与当地的岩性有关。

表 4.5 径流中主要离子的平均浓度比值
Table 4.5 Mean concentration ratio of major ions in runoff

离子比值	春洪期	夏洪期
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	4.72	3.78
$(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$	1.13	1.06
$(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{Na}^++\text{K}^+)$	7.10	5.61
$(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$	0.97	0.92

4.1.4 大气降水的影响

大气降水是地表径流的补给来源之一。就榆树沟流域夏洪期而言, 河流受到大气降水、冰川融水及其地下水的共同补给。虽然采样期间, 榆树沟流域的大气降水占近全年降水量的 80%, 但是降水量很小, 仅为 96.4mm, 对河水的贡献率很低, 且有 4.5 的 Gibbs 图中水样点的分布可知, 本流域的大气降水对河流的化学组分影响很小, 基本可以忽略。

4.2 地下水水化学特征及其控制因素

地下水的水化学特征可以指示地下水在流动过程中与周围岩石的相互作用情况, 且能够为地下水的演化过程提供依据^[180]。为进一步探讨地下水成分特点、水化学类型以及河水补给来源情况, 我们在榆树沟流域开展了浅层地下水的采集工作, 并对其进行水化学特征分析。

4.2.1 地下水水化学特征及其指示意义

表 4.6 春洪期地下水 pH、EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 及无机离子 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 日均值
Table 4.6 Daily value of pH, EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and inorganic ions ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in spring flood period

时间(年-月-日)	pH	EC	TDS	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	HCO_3^-
2013-4-26	8.03	259	124.7	36.26	5.44	9.36	0.83	22.57	4.38	9.98	114.22
2013-4-27	8.12	258	124.5	38.34	5.36	9.58	0.79	22.17	4.35	9.59	121.9
2013-4-28	8.11	208	100	32.68	4.06	6.95	0.54	17.04	2.66	6.65	127.7
2013-4-29	8.12	189.2	91	31.38	3.19	5.31	0.51	12.9	1.5	4.96	100.42
2013-4-30	8.18	178.3	85.8	28.53	3.51	5.54	0.47	13.86	1	5.27	92.63
2013-5-01	8.03	236	113	36.29	4.26	7.98	0.61	18.27	2.02	7.27	116.81
2013-5-02	8.16	189.9	91.3	29.92	3.12	5.8	0.51	13.11	1.42	5.02	96.61

表 4.7 夏洪期地下水 pH、EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)及无机离子 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)日均值
Table 4.7 Daily value of pH, EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), TDS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and inorganic ions ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in summer flood period

时间(年-月-日)	pH	EC	TDS	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	HCO_3^{-}
2013-8-1	8.06	197	94.9	34.49	4.65	11.12	0.84	14.26	0.58	3.94	134.22
2013-8-3	7.82	203	97.4	33.91	4.59	10.91	0.87	13.26	0.77	3.81	132.87
2013-8-5(A)	7.99	187.7	90.1	32.86	4.42	10.3	0.9	12.67	0.5	3.83	128.2
2013-8-5(B)	7.93	195	93.6	31.83	4.31	9.87	0.84	12.52	0.43	3.64	123.88
2013-8-24	7.43	237	114	31.2	4.68	9.92	0.88	12.53	0.37	3.35	124.58
2013-8-27	7.69	217	104	27.57	4.52	9.52	0.85	12.11	0.2	3.18	112.59

如表4.6和4.7所示, 榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水的pH值、盐度、TDS和电导率均大于同时期的相应地表径流值(表4.1和表4.2)。这是由于地下水在流动过程中发生了更强烈的水岩作用。春洪期地下水的pH值得变化范围较小, 介于8.03~8.18之间, 平均值为8.10; 夏洪期地下水的pH值得变化范围略大(7.43~8.06), 平均值为7.82, 均为中性略偏碱性。纯水的EC为零, 即不导电, 地下水中因含有可溶性离子而有导电能力, 可溶性离子含量的多少决定其导电能力大小。由表x可见, 地下水的EC和TDS之间存在着高度的正相关关系, 表明地下水EC的大小与TDS的高低之间存在密切的关系。春洪期和夏洪期EC分别介于 $178.3\sim 259\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $187.7\sim 237\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 春洪期的逐日变化较夏洪期大。春洪期TDS值也大于夏洪期(表4.6和4.7)。通过阴阳离子电离平衡法计算 HCO_3^{-} 的质量浓度, 得出两个时期的平均质量浓度分别是 $110.04\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $126.06\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阳离子质量浓度序列为 $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^{+}>\text{Mg}^{2+}>\text{K}^{+}$; 阳离子中 Ca^{2+} 质量浓度含量最高, 平均分别为 $33.34\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $31.98\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别其占阳离子总数的73.6%和67.07%; 其次为 Na^{+} 和 Mg^{2+} , 同属一个量级, K^{+} 质量浓度最低, 春洪期平均值分别为 $7.22\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.13\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.61\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 夏洪期平均值分别为 $10.27\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.53\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.86\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阴离子质量浓度序列为 $\text{HCO}_3^{-}>\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^{-}>\text{NO}_3^{-}$; 其中 HCO_3^{-} 浓度最高, 远远超过其它离子, 分别占其阴离子总数的80.55%和88.12%; 其次分别为 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} , 春洪期平均值分别为 $17.13\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.96\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.48\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 夏洪期平均值分别为 $12.89\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3.63\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.48\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。依据前苏联学者舒卡列夫水化学类型划分方法^[183]可知, 榆树沟流域地下水的主要离子类型为 $\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}^{2+}$ 型。

春洪期和夏洪期地下水中阳离子平均浓度总和($\text{TZ}^{+}=\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}$)分别为 $45.3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $47.64\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 阴离子平均浓度总($\text{TZ}^{-}=\text{HCO}_3^{-}+\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^{-}+\text{NO}_3^{-}$)分别为 $136.61\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $143.05\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, TDS含量分别 $104.33\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $99\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 说明该流域地下水的淡水矿化度较低($<1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 属于弱矿化

度水,按地下水质量标准分类标准,归为 I 类水,是优良的饮用水源。由于地下水中溶质组分的演化与地下水流路径、水-岩相互作用都有着密切的关系^[184, 186],由于后两者均与地下水滞留时间有很大关系,所以地下水的低矿化度特征被认为是地下水仅参与地下浅部循环、滞留时间较短的有力证据。水样中 NO_3^- 的浓度最高的也仅为 $4.38\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.77\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最低值为 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (表4.6和4.7),表明地下水补给区的水质受到农业生产等人类活动的影响很小,该流域地下水的水化学特征基本反映了该区的水文地质条件。这也与采样点的位置位于山区有很大关系。

4.2.2 影响离子组成的来源分析及其演化规律

目前,关于影响地下水的水文地球化学特征因素的研究手段已有很多,其中最行之有效的、应用最广泛的是水中各离子含量比值法^[187]。

三角图示法可以较直观地解释离子交换等地下水演化现象^[188]。运用三角图示法对春洪期和夏洪期地下水样品进行解析(图 4.8),结果显示阳离子分布在左下角 Ca^{2+} 的高值端(分别为 75%和 67%左右),表明 Ca^{2+} 在阳离子组成中站绝对优势;阴离子三角图显示地下水水样组成元素位于 HCO_3^- 轴的高端值(均>80%),而且位于(NO_3^-)的低端值分布,说明地下水中 NO_3^- 的含量微乎其微。同时期地下水中的主要离子含量明显高于河水中的主要离子含量,但是二者的主要离子类型相似表明,在春洪期和夏洪期河水和地下水之间都存在快速的转换和频繁的交互作用,即地下水常以泉水的形式补给地表水,同时地下水也受到了河水径流的快速补给。地下水与岩石发生水岩作用时,矿物溶解过程中需要大量的 CO_2 、 H^+ 持续补给,因此该过程主要发生在开放的含水层系统^[189]。一般而言,地下水中的离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- 等均来自于矿物溶解。位于河流补给区的潜水含水层,河水和地下水的水力联系紧密,河水中的大量 CO_2 、 HCO_3^- 持续补给地下水,对矿物的溶解起到了协调促进的作用。

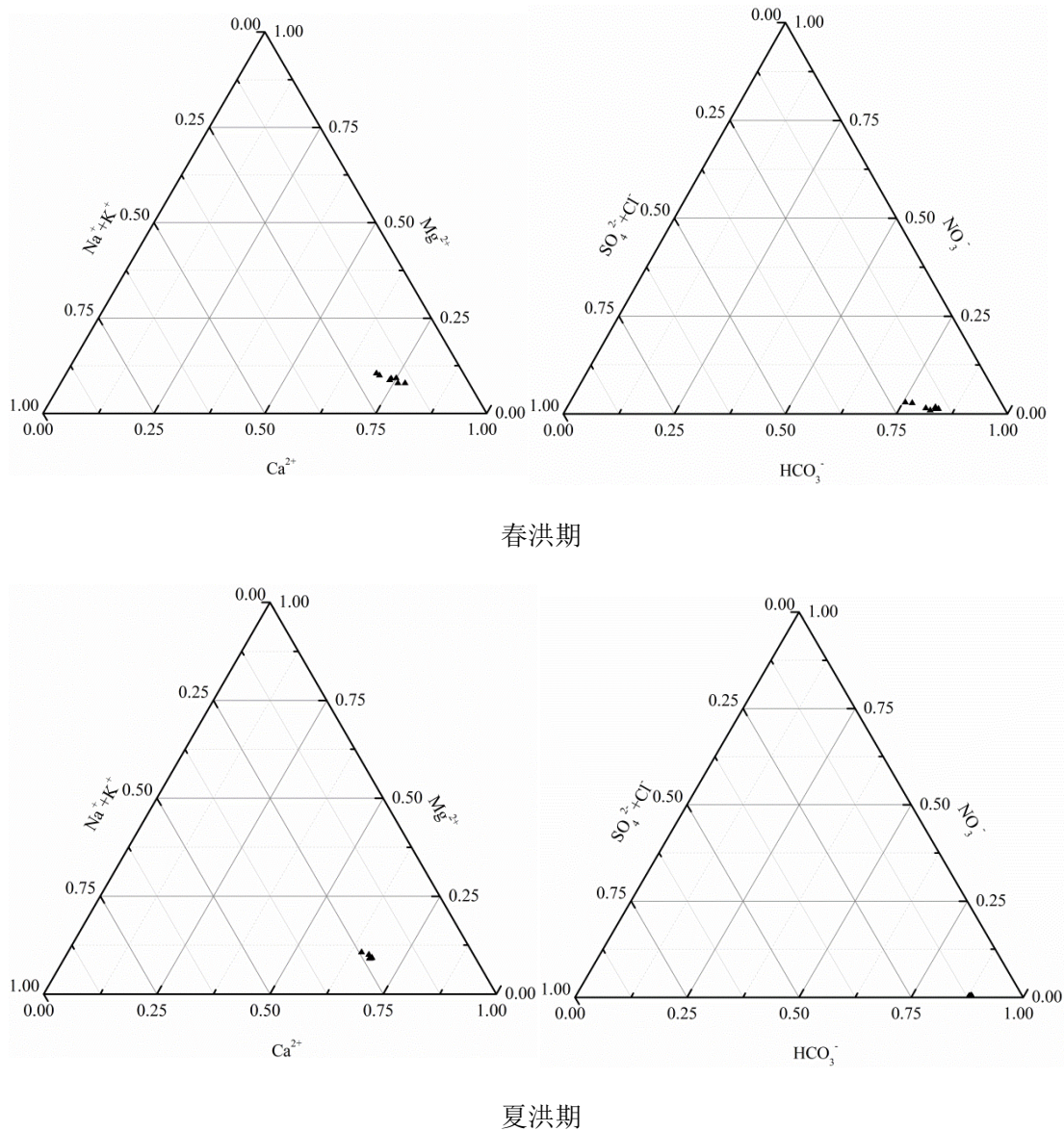


图 4.8 地下水中主要的阴阳离子组成三角图

Fig. 4.8 The piper trilinear nomograph for the cations and anions in groundwater

通过地下水中各离子间的相关性分析,根据水化学参数的相似和相异性,可以揭示其离子的来源的一致性和差异性^[190]。如表 4.8 所示,春洪期地下水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 与对应的 TDS 值得相关性非常高 (>0.90),表明该时期地下水的矿化度高低主要受这六种离子的控制。且 pH 值与各离子和 TDS 均呈现出负相关,说明离子在溶入水中的同时水中 H^+ 增多,这可能是由于其它离子来源于偏酸性物质。各离子间都有很好相关性,表明其来源具有一致性。夏洪期, pH 值与 Mg^{2+} 、 K^+ 和 TDS 均呈现出负相关(表 4.9),且 Mg^{2+} 、 K^+ 与其他离子的相关性都较差,而其他离子的相关性都较好,说明 Mg^{2+} 、 K^+ 有其独特的来源,并且镁盐和钾盐的溶解浓度对该时期地下水 pH 值有一定的影响。榆

树沟水中 Na^+ 含量相对较低, 说明硅酸盐岩风化对河水中阳离子的贡献率很低, 表明榆树沟水体中离子的主要来源不是硅酸盐岩的风化。流域岩性为华力西期花岗岩、石灰岩, 因此, Mg^{2+} 含量相对较低。由于该流域处于高寒地带, 受农业和工业污染干扰极少, 因此, 水体阴离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量都较少, 且二者的相关性很高, 说明二者的共源性, 而 SO_4^{2-} 的含量比 NO_3^- 高, 可能是由于大气沉降的原因。春洪期 Cl^- 与 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 具有显著的相关性, 说明 Cl^- 主要来自于 NaCl 和 MgCl_2 等岩盐的风化; 而夏洪期 Cl^- 与 Na^+ 、 K^+ 具有显著的相关性很高 (表 4.9), 与 Mg^{2+} 的相关性很差, 这可能是由于受到大气降水的影响所致。

表 4.8 春洪期地下水中各离子之间的相关系数

Table 4.8 The Spearman correlation of ion in groundwater in spring flood period

	pH	EC	TDS	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
pH	1										
EC	-0.74	1									
TDS	-0.74	0.99	1								
Cl^-	-0.64	0.97	0.97	1							
NO_3^-	-0.54	0.92	0.92	0.96	1						
SO_4^{2-}	-0.66	0.97	0.97	0.99	0.95	1					
HCO_3^-	-0.58	0.71	0.70	0.67	0.70	0.72	1				
Na^+	-0.66	0.99	0.99	0.98	0.93	0.99	0.72	1			
K^+	-0.63	0.96	0.96	0.98	0.96	0.95	0.56	0.95	1		
Mg^{2+}	-0.61	0.95	0.96	0.99	0.95	0.99	0.68	0.98	0.96	1	
Ca^{2+}	-0.74	0.97	0.96	0.90	0.85	0.91	0.77	0.94	0.88	0.88	1

表 4.9 夏洪期地下水中各离子之间的相关系数

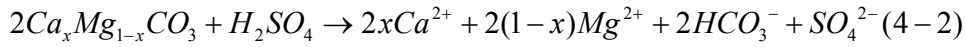
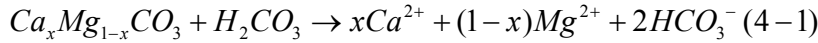
Table 4.9 The Spearman correlation of ion in groundwater in spring flood period

	pH	EC	TDS	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
pH	1										
EC	-0.96	1									
TDS	-0.95	0.99	1								
Cl^-	0.80	-0.77	-0.76	1							
NO_3^-	0.45	-0.46	-0.46	0.84	1						
SO_4^{2-}	0.56	-0.37	-0.35	0.78	0.70	1					
HCO_3^-	0.49	-0.43	-0.42	0.91	0.91	0.84	1				
Na^+	0.55	-0.44	-0.42	0.87	0.89	0.94	0.93	1			
K^+	-0.24	0.07	0.06	0.07	0.15	-0.26	0.15	-0.01	1		
Mg^{2+}	-0.43	0.60	0.61	-0.06	0.18	0.45	0.28	0.40	0.08	1	
Ca^{2+}	0.56	-0.52	-0.50	0.94	0.90	0.81	0.99	0.90	0.12	0.16	1

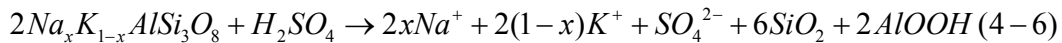
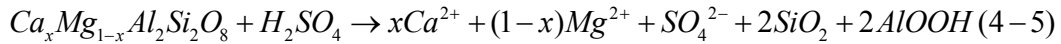
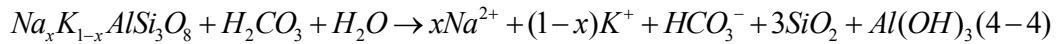
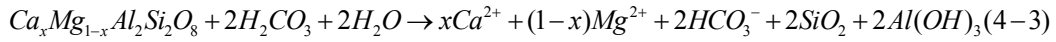
榆树沟流域广泛分布有石灰岩和花岗岩等, 根据流域的地质条件, 具体的化

学风化侵蚀方程如下:

1. 碳酸盐岩风化 ($0 \leq x \leq 1$):



2. 硅酸盐岩风化 ($0 \leq x \leq 1$):



Na^+/Cl^- 可以用来指示地下水中 Na^+ 的富集程度。通常情况下, Na^+/Cl^- 比例系数是恒定的, 标准海水的 Na^+/Cl^- 比例系数的平均值为 0.85。盆地地下水 Na^+/Cl^- 比例系数大于或小于 0.85, 是在随后的演化过程中向不同的方向演化而成的。如果海相沉积水受到大气降水的入渗溶滤影响, 则 Na^+/Cl^- 比例系数应趋向于大于 0.8。从图 4.9a 可以看出, 榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水中 Na^+ 的含量比 Cl^- 高, Na^+/Cl^- 摩尔浓度比的平均值分别为 1.62 和 4.38, 两者的比值均大于 1 ($Y/X > 1$), 表明该流域春洪期和夏洪期地下水都发生了强烈的水岩相互作用。而且地下水中 Na^+ 和 Cl^- 浓度表现出显著的相关关系 ($R^2 = 0.97, 0.75$), 这可能是由于地下水补给来源单一和强烈的蒸发作用所导致的。同时地下水中 Na^+/Cl^- 的不成比例增加表明, 矿物溶解不只有 $NaCl$ 的溶解, 少量的硅酸盐岩的风化以及钠长石和 $MgCl_2$ 等矿化物的溶解影响了地下水中的 Na^+/Cl^- 平衡关系。

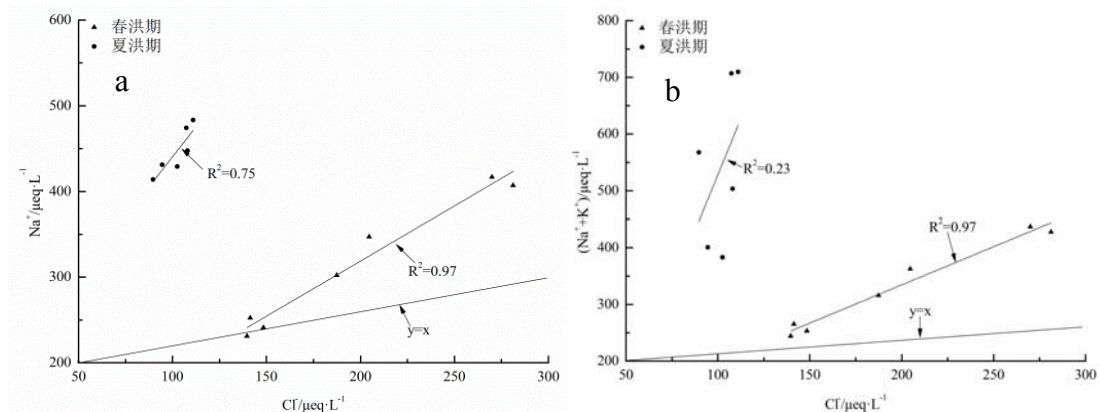


图 4.9 春洪期和夏洪期地下水中 Na/Cl 、 $(Na^+ + K^+)/Cl^-$ 的对比关系

Fig. 4.9 The relationship of Na/Cl 、 $(Na^+ + K^+)/Cl^-$ for groundwater in spring and summer flood period

一般来说, 地下水中 Na^+ 来源于斜长石等含钠矿物或硅酸盐岩的风化溶解, Cl^- 主要来源于可溶性岩盐颗粒等的溶解, Cl^- 与 $(Na^+ + K^+)$ 的比值为 1。春洪期 Na^+ 和 K^+ 相关性较高, 且 Na^+ 和 K^+ 浓度比随着总离子浓度的升高呈增大趋势, 表

明水中离子浓度低时,两种离子(特别是 K^+),可能起源于硅酸盐矿物的溶解^[191]。榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水中 (Na^++K^+) 浓度较 Cl^- 浓度高,两者的摩尔浓度比 ($(Na^++K^+)/Cl^-$) 均大于 1 (图 4.9b)。干旱区很少发生降水,大气降水对岩盐类 $NaCl$ 矿物离子的影响较小,比值大于 1 表明该流域山区地下水在通过含水层补给河流的过程中发生了多次水岩溶滤作用。并且河水中含有的 HCO_3^- 和 CO_2 为促进钠钾盐的分解提供了良好的物质基础,使得地下水的 Na^++K^+ 浓度偏高。此外,地下水的一个重要指标就是 K^+/Na^+ 的比值较低,平均值为 0.19,这也说明该流域钠长石对离子的贡献大于钾长石。

HCO_3^- 能够反映 $CaCO_3$ 和 $MgCa(CO_3)_2$ 的溶解程度 (公式 4-1)。 Na^+ 的含量受岩盐溶解控制, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来源于 $CaCO_3$ 、 $MgCa(CO_3)_2$ 及 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 这一过程可用 $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) - (HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 与 $(Na^++K^+-Cl^-)$ 的比值表示^[192]。如果发生了显著的离子交换,两参数应为线性相关关系。如图 4.10 所示,在春洪期,两者的相关关系不显著, $R^2=0.22$, 表明榆树沟流域春洪期地下水的阳离子交换不显著;而在夏洪期,两者的相关关系非常显著, $R^2=0.99$, 表明榆树沟流域夏洪期地下水的阳离子交换频繁。

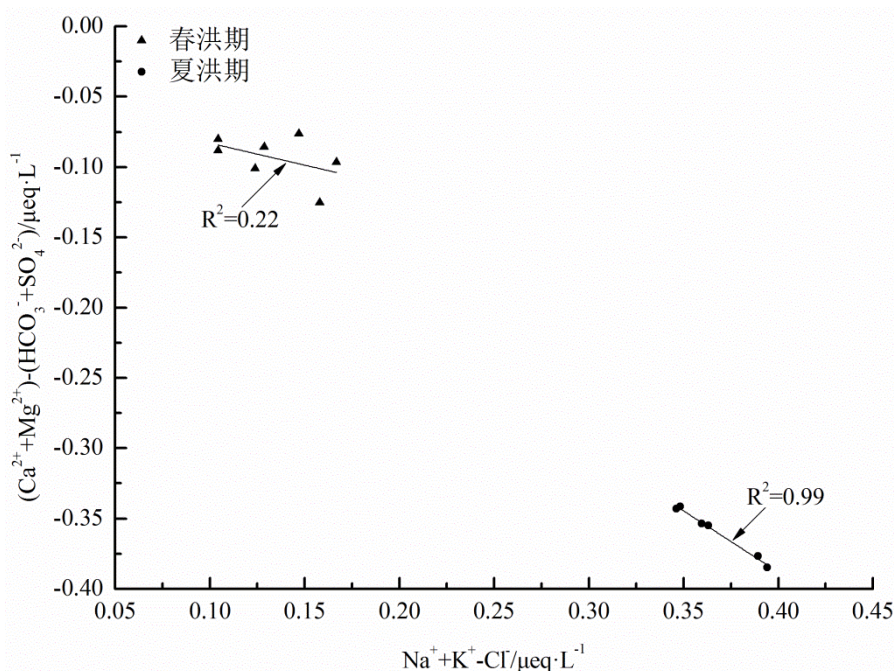


图 4.10 春洪期和夏洪期地下水中 $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) - (HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 与 $(Na^++K^+-Cl^-)$ 的对比关系

Fig.4.10 The relationship between $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ and $(Na^++K^+-Cl^-)$ for groundwater in spring and summer flood period

由 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^-+SO_4^{2-}$ 的关系图 (图 4.11a), 可以看出所有的 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 值均分布于 $y=x$ 的下方, 且 $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) / (HCO_3^-+SO_4^{2-})$ 的值为 1 左右, 表

明流域碳酸盐岩的风化过程有 H_2SO_4 的参与,碳酸盐矿物的溶解和硫酸盐矿物的溶解是该流域地下水水化学形成的主要作用;夏洪期样品的比值为 0.84,说明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 并不足以平衡 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 还需要少量的 Na^+ 、 K^+ 等来维持平衡 (反应式 4-4 和 4-6), 但由表 4.9 可知, 地下水中含有较少的 Na^+ 、 K^+ , 显示了该流域地下水化学组成还受少量的硅酸盐岩风化的影响。 H_2CO_3 风化碳酸盐岩, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 1 (反应式 4-1); H_2SO_4 风化碳酸盐岩 $(\text{HCO}_3^-) / (\text{SO}_4^{2-})$ 的当量比值为 2, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 2 (反应式 4-2)。由图 4.11b 可知, 春洪期地下水的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 1.12, 稍大于 1, 仅凭 HCO_3^- 并不足以平衡 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 需要 SO_4^{2-} 等加以平衡。说明该流域春洪期地下水的化学风化作用主要是 H_2CO_3 风化碳酸盐岩, 伴有少量的 H_2SO_4 风化碳酸盐岩。夏洪期地下水的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ 的当量比值为 0.96, 稍小于 1, 表明该时期流域主要以碳酸盐风化为主, 并伴有极少量的硅酸盐岩溶解 (反应式 4-3 和 4-4)。

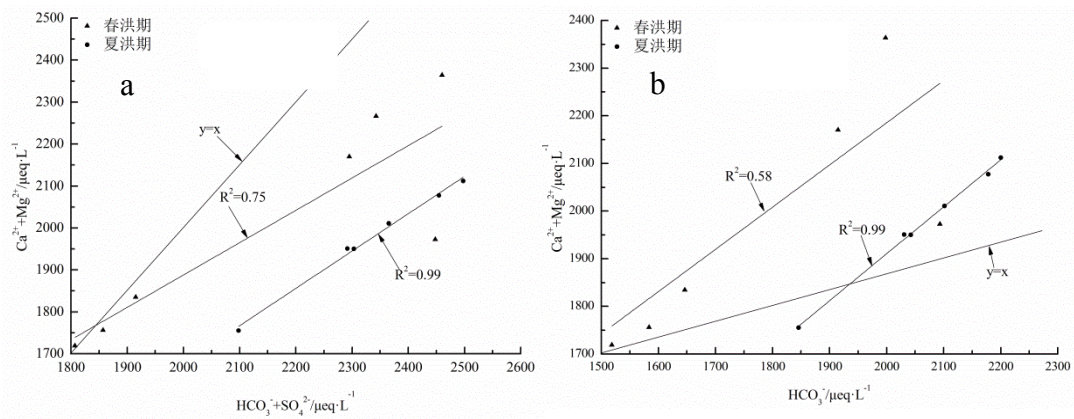


图 4.11 春洪期和夏洪期地下水中 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 和 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ 的对比关系

Fig.4.11 The relationship of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^-)$ for groundwater in spring and summer flood period

另外, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 、 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 与阳离子总量关系图显示 (图 4.12), 春洪期和夏洪期地下水的 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ 与阳离子总量的比值较低, 平均值分别仅为 0.14 和 0.19, 而 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与阳离子的当量浓度比的平均值很高, 分别为 0.86 和 0.81, 这反映了研究区地下水中主要阳离子的主要来源是碳酸盐的风化作用, 受硅酸盐岩的分化作用影响很小。

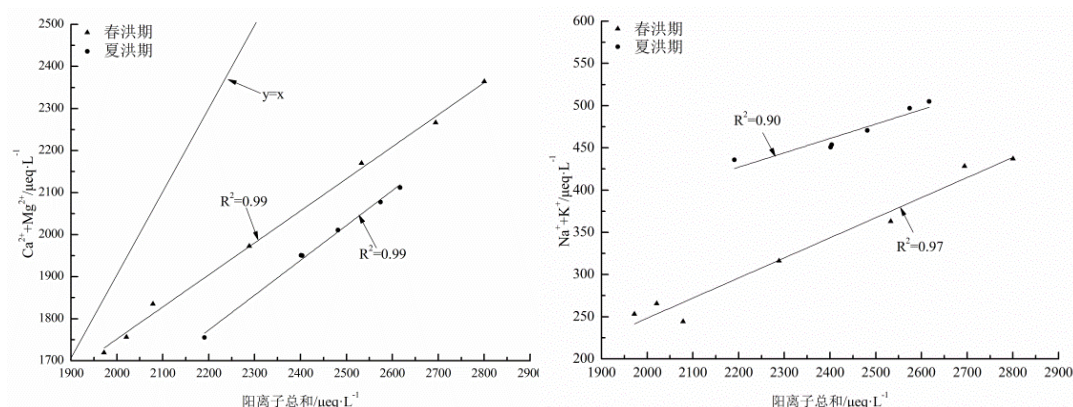


图 4.12 春洪期和夏洪期地下水中 ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$)、($\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$) 与阳离子总量关系
Fig.4.12 The relationship of ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$)、($\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$) and cation, respectively, for groundwater in spring and summer flood period

图 4.13 为研究区地下水 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值散点图。从图中可以看出，榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值均小于 1，其均值均为 0.2 左右，说明该流域地下水的水岩作用以方解石矿物溶解作用为主。这与前文中地下水化学类型的分析结果相一致，即 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 水化学类型与当地的岩性有关。

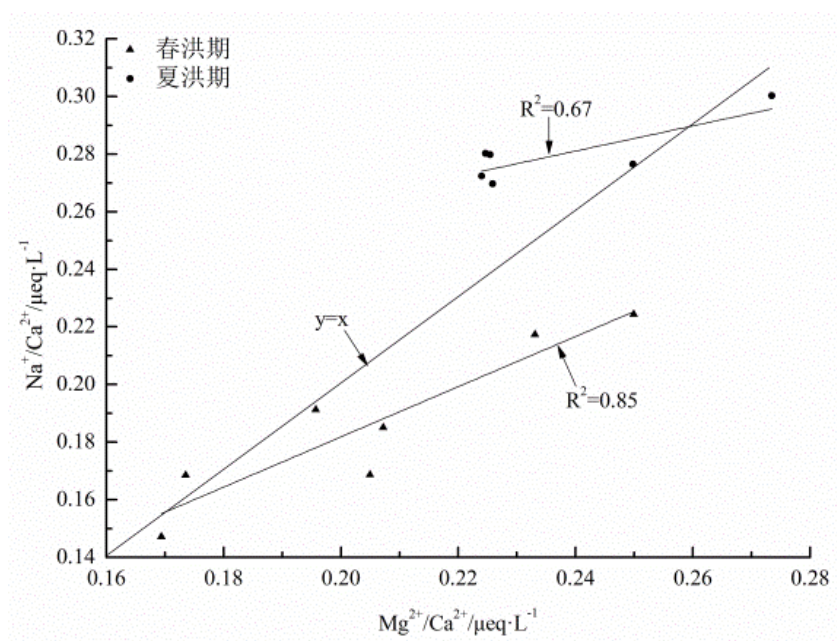


图 4.13 春洪期和夏洪期地下水中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ 关系
Fig.4.13 The relationship between $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Na}^{+}/\text{Ca}^{2+}$ for groundwater in spring and summer flood period

4.3 夏季大气降水化学特征研究

大气降水化学作为研究大气化学成分变化的有效手段，不仅能监测人类活动

对大气环境影响的可靠指标、区分大气环境差异的重要依据,而且能准确反映当地的大气环境质量和污染状况及其对生态系统的影响^[193-196]。远离人类聚集地的降水化学特征能够反映大气化学的本底值,有助于研究分析大气中酸性物质的转化、传输以及酸雨的形成过程和机制^[197-199]。

榆树沟流域位于高寒山区,远离人类工农业活动,大气环境受人类活动的影响较小,降水化学特征基本代表了该区大气环境的本底状况,是大气化学以及人类活动对其影响研究的背景地区。本流域的降水,春夏季主要受西风气流的影响,其降水量分配很不均衡,降水多集中在 5-9 月,这一时期的降水占年降水量的 79.6%^[19]。本研究采集了 2013 年 5-8 月份的大气降水并对其进行水化学特征的研究,以期了解该流域山区春夏季大气降水化学特征的背景值,为进一步研究流域山区水循环机制提供数据保证。

4.3.1 降水 pH 和电导率

自然界降水是一个与大气处于平衡状态的水溶液体系,通常情况下,降水与大气中 CO_2 相平衡的天然酸度是 pH 值为 5.6, $\text{pH} < 5.6$ 的雨水被认为是酸雨,其酸性增加认为是由于人为污染所致^[200]。表 4.12 给出了采样时段内榆树沟流域山区大气降水中 pH 和电导率特征值。如表 4.12 所示,榆树沟流域春夏季大气降水的 pH 范围在 5.97~7.63 之间,且平均值为 6.86,呈弱酸性,远大于 5.6,说明本研究区降水在采样时段内未发生酸雨的情况。

如表 4.10 所示,电导率在 3.79~239 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间变化,变化幅度非常大,高电导率降水多发生于降水量较小的情况,低电导率降水多发生在降水量相对较大时。这是由于降水量增大的同时,云下冲刷作用稀释了降水中的导电离子,降水电导率也相应的减小^[201]。

表 4.10 采样点春夏季降水电导率、pH 值和降水量

Table 4.10 The EC、pH and amount of precipitation in precipitation of spring and summer

采样时间	pH	电导率(EC)/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	降水量/mm
2013.5.7	7.63	39.4	0.3
2013.5.15	6.86	22.6	15.5
2013.5.22	7.19	49.9	3
2013.6.6	7.36	97.7	1.5
2013.6.7	7.02	3.79	20.9
2013.6.8	6.18	9.45	2
2013.6.19(1)	6.8	57.7	0.8
2013.6.19(2)	6.98	39.8	0.5
2013.6.20(1)	6.76	25.8	5.1
2013.6.20(2)	6.58	24.2	2.1

2013.6.21(1)	6.44	5.57	0.2
2013.6.21(2)	6.49	25.2	4.5
2013.6.21(3)	/	/	3.8
2013.6.25	6.46	14.99	4.6
2013.6.28	6.82	46.4	1.3
2013.7.6	6.93	84.6	1.6
2013.7.9	6.36	5.46	8.2
2013.7.13	6.96	49.8	0.9
2013.7.14	6.67	12.94	1.9
2013.7.25	7.59	239	0.5
2013.7.27(1)	7.32	189.1	0.7
2013.7.27(2)	7.11	57.9	0.9
2013.7.29(1)	7.31	84.4	0.8
2013.7.29(2)	6.93	53.4	3
2013.8.26	5.97	33.6	4.6
2013.8.27	6.89	50.7	0.7

4.3.2 降水中主要可溶性离子组成

表 4.11 采样点春夏季大气降水中离子浓度特征值 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4.11 The characteristic value of ion concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in precipitation of spring and summer

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	NH_4^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	F^{-}
最大值	19.17	1.29	17.53	6.91	6.83	17.30	8.15	19.09	0.41
最小值	0.03	0.002	0.02	0.004	0.20	0.07	0.06	0.09	0.004
平均	3.48	0.30	2.67	1.08	2.11	4.83	2.74	2.71	0.06

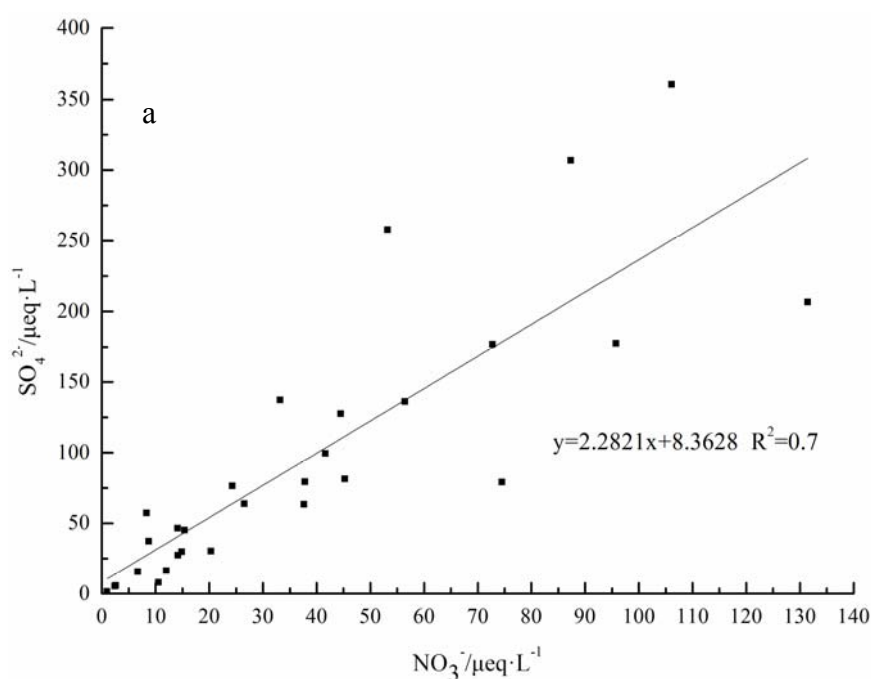
如表 4.11 所示, 榆树沟流域春夏季大气降水的主要阳离子中 Ca^{2+} 、 Na^{+} 和 NH_4^{+} 的质量浓度分别占 36.10%、27.70%和 21.89%, 主要阴离子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 和 Cl^{-} 的质量浓度分别占 46.71%、26.50%和 26.21%。说明榆树沟流域春夏季大气降水的阳离子主要化学组成以 Ca^{2+} 、 Na^{+} 和 NH_4^{+} 为主, 阴离子主要化学组成以 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 和 Cl^{-} 为主。 SO_4^{2-} 含量也明显高于 NO_3^{-} , 两者的比值为 1.76, 表明降水中的酸性物质以硫酸盐为主。阴、阳离子平均质量浓度分别是 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^{-}>\text{Cl}^{-}>\text{F}^{-}$ 和 $\text{Ca}^{2+}>\text{NH}_4^{+}>\text{Na}^{+}>\text{K}^{+}>\text{Mg}^{2+}$ 。其中阳离子的排列顺序与地壳中元素的丰度顺序完全一致, 而与海水中的阳离子浓度排列顺序 ($\text{Na}^{+}>\text{Mg}^{2+}>\text{Ca}^{2+}>\text{K}^{+}$) 不同。分析表明, 榆树沟流域位于干旱内陆地区, 分布有大面积的荒漠沙滩, 使得大气降水中的离子浓度顺序受陆源物质控制, 该结果与乌鲁木齐河源区大气降水和青藏高原北部雪冰内杂质来源的结论一致^[61,202]。所测阴离子当量浓度总和 ($\text{TZ}^{-}=\text{SO}_4^{2-}+\text{Cl}^{-}+\text{NO}_3^{-}+\text{F}^{-}$) 为所测阳离子当量浓度总和 ($\text{TZ}^{+}=\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}+\text{Mg}^{2+}+\text{NH}_4^{+}$) 的 0.5 倍, 比值小于 1, 根据阴阳离子平衡,

认为缺失的阴离子主要为 HCO_3^- ，还有少量的甲酸、乙酸、乙二酸^[203]。

4.3.3 降水化学组分相关分析

由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 是大气降水中的主要致酸离子，因此， $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 可用于表示大气降水中酸性降水的致酸类型^[204]。榆树沟流域夏季大气降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的比值为 2.51（图 4.14a），表明 SO_4^{2-} 是该地降水中的主要致酸物质。

由于自然降水中的 Na^+ 、 Cl^- 离子主要源自海盐，如果水汽在运输过程中未受外界影响，二者的当量浓度比值应为 1。榆树沟流域大气降水的 Cl^-/Na^+ 平均比值为 1.07（图 4.14b），说明该地区大气降水几乎没有受到人为污染。



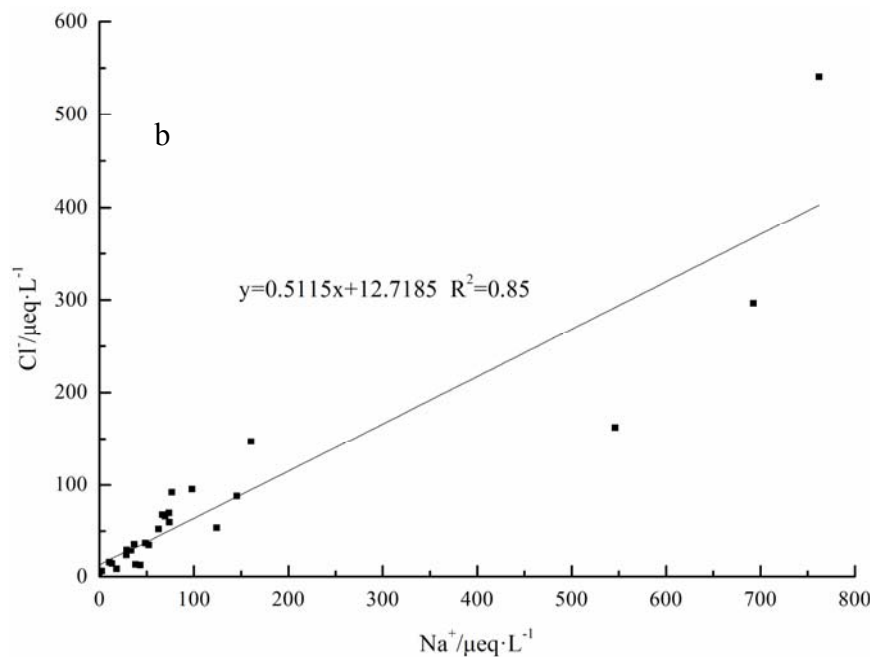


图 4.14 春夏期大气降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 和 Cl^-/Na^+ 关系

Fig.4.14 The relationship of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ and Cl^-/Na^+ for precipitation in spring and summer

表 4.12 为榆树沟流域夏季大气降水中的各组分离子的相关系数矩阵。结果显示, 作为陆源离子的代表性离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 在采样点二者间呈显著的相关关系。但 Ca^{2+} 与 Na^+ 和 K^+ 之间的相关性相对较低, 这是由于 Na^+ 和 K^+ 除部分与 Ca^{2+} 一样来源于陆源尘埃外, 可能还有其它来源。 Mg^{2+} 分别与 Na^+ 和 Cl^- 之间的相关性都很强, 可能三者的共同来源是海盐。 K^+ 与 SO_4^{2-} 间较强的相关性由于大气中碱性的 K_2CO_3 与酸性的 H_2SO_4 发生了化学反应。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 较高的相关系数, 可能是由于二者的化学性质、光化学过程和氧化机制相似, 共同决定了降水酸度的大小。 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 四种离子有较强的相关性, 这可能是由于空气颗粒中的各金属离子与大气中的 H_2SO_4 发生了化学变化, 从而以硫酸盐的形式进入降水。 pH 值与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 呈较弱的负相关性, 而与其它各离子的相关性都非常弱, 表明 pH 值大小受 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的影响大于其它离子, 但并不只受某种离子成分的控制, 降水酸性受多种阴阳离子的共同作用。 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关性较大, 表明这三种离子在降水中的存在形式有一定的共性。

表 4.12 采样点春夏季大气降水中离子之间的相关系数
Table 4.12 The Spearman correlation of ion in precipitation in spring and summer

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
F ⁻	1									
Cl ⁻	0.46	1								
NO ₃ ⁻	0.53	0.56	1							
SO ₄ ²⁻	0.52	0.78	0.84	1						
Na ⁺	0.34	0.91	0.42	0.78	1					
NH ₄ ⁺	0.55	0.85	0.54	0.79	0.85	1				
K ⁺	0.46	0.97	0.44	0.72	0.92	0.89	1			
Mg ²⁺	0.39	0.81	0.69	0.92	0.86	0.72	0.74	1		
Ca ²⁺	0.36	0.57	0.86	0.82	0.50	0.43	0.42	0.82	1	
pH	-0.12	-0.02	-0.42	-0.37	-0.08	-0.19	-0.04	-0.22	-0.30	1

4.4 本章小结

1. 榆树沟流域春洪期和夏洪期河水样品的 pH 值均呈弱碱性；TDS 含量小于 100mg·L⁻¹，属于弱矿化度水。阴、阳离子质量浓度序列为：HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻，Ca²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺，这主要是由于榆树沟的岩性的影响。河水主要离子类型均为 HCO₃⁻-Ca²⁺。受河流比降和流速的影响，离子日平均值的日间变化与日径流量的变化总体呈相反的关系。春洪期河流水化学基本只受受到流域内岩石岩性和土壤，洪水量的调节作用很小；而夏洪期河流水化学除了受到流域内岩石岩性和土壤以外，还受到洪水量的调节作用。径流中离子主要来源于石灰岩等碳酸盐岩的风化，且以方解石矿物的溶解作用为主。各离子间的相关系数表明，榆树沟水体中离子的主要来源不是硅酸盐岩的风化。

2. 榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水的 pH 值、盐度、TDS 和电导率均大于同时期的相应地表径流值，表明地下水在流动过程中发生了更强烈的水岩作用。阳离子质量浓度序列为 Ca²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺，阴离子质量浓度序列为 HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻；该流域地下水主要离子类型为 HCO₃⁻-Ca²⁺。TDS 含量分别为 100mg·L⁻¹ 左右，属于弱矿化度水，可以作为优良的饮用水源。榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水中离子组成主要受碳酸盐风化作用的影响。春洪期地下水的矿化度高低主要受 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺和 Na⁺的控制；夏洪期，镁盐和钾盐的溶解浓度对该时期地下水 pH 值有一定的影响。春洪期地下水的阳离子交换不显著，而夏洪期地下水的阳离子交换频繁。流域春洪期地下水的离子主要源于 H₂CO₃ 风化碳酸盐岩，受 H₂SO₄ 风化碳酸盐岩的影响较小；夏洪期地下水的离子来源主要是碳酸盐风化，并伴有极少量的硅酸盐岩溶解。

3. 榆树沟流域春夏季大气降水的 pH 值呈弱酸性，且大于 5.6，说明本研究区降

水在采样时段内未发生酸雨的情况。阴、阳离子平均质量浓度从高到低分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。其中阳离子排列顺序与地壳中元素的丰度顺序相一致。表明大气降水中的离子浓度顺序受陆源物质控制。 SO_4^{2-} 是该地区春夏季大气降水的主要致酸物质。 Na^+ 和 K^+ 除部分与 Ca^{2+} 一样来源于陆源尘埃外,可能还有其它来源。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 共同决定了降水酸度的大小。 pH 值大小受 NO_3^- 和 Ca^{2+} 的影响大于其它离子,但降水酸性还是受多种阴阳离子的共同作用。 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 三种离子在降水中的存在形式有一定的共性。

第5章 流域山区各水体稳定同位素特征及其环境意义

5.1 大气降水中的稳定同位素特征

降水环境同位素特征分析是利用环境同位素技术研究局地乃至全球水循环和气候变化的基础^[75,169]。榆树沟流域本流域的降水，夏季主要受西风气流的影响，其降水量分配很不均衡，降水多集中在5~9月，这一时期的降水占年降水量的79.6%^[19]，而且是夏季地表径流的重要补给来源。本研究采集了2013年5~8月份的大气降水并对其进行稳定同位素的研究，分析降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的组成特征，以期为流域大气降水的水汽来源和水循环提供证据。

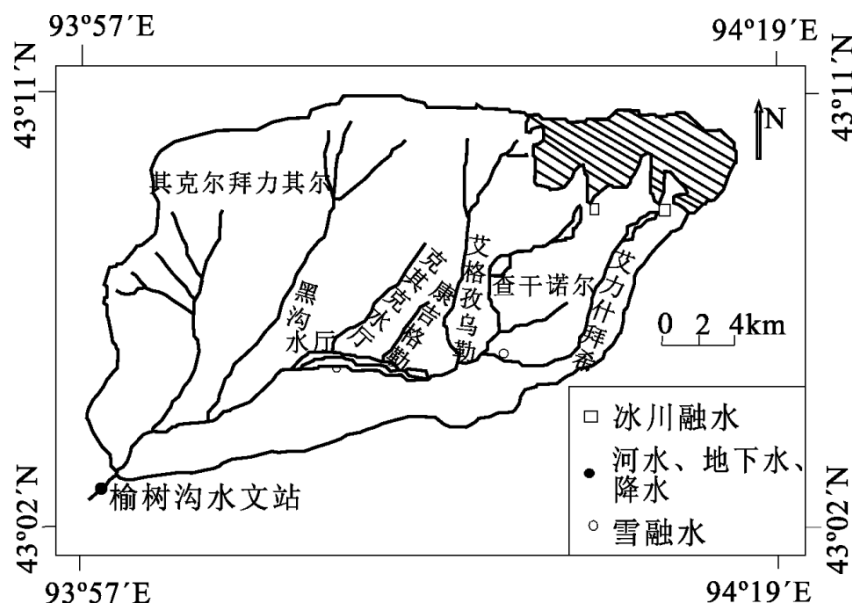


图 5.1 河水、地下水、大气降水、冰川融水和雪融水采样点分布图

Fig. 5.1 The sampling sites of river water, groundwater, precipitation, glacier meltwater, and snow meltwater

5.1.1 大气降水中的同位素随时间的变化及其影响因素

榆树沟流域春夏季大气降水同位素值存在较大的变化幅度(图 5.2 和表 5.1): $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围为-14.65‰到 5.74‰, δD 变化范围为-96.2‰到 44.23‰, 变化幅度较大。全球大气降水中, $\delta^{18}\text{O}$ 介于-50‰到 10‰, δD 介于-350‰到 50‰之间^[205]。Liu 等^[206]采集了中国范围内的大气降水, 报道了最新的中国大气降水同位素值: $\delta^{18}\text{O}$ 含量为-29.47‰到 9.15‰之间, δD 含量为-229.6‰到 45.4‰。西北干旱区大

气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 -20.58‰ ~ -0.01‰ 之间。可见, 榆树沟流域大气降水的氢氧同位素含量分布于中国与全球降水的变化范围之内, 最大值高于西北干旱区。这是由于研究区位于极度干旱地区, 气候干燥, 蒸发量大于降水量, 局地蒸发作用以及雨滴的二次蒸发作用都很强烈, 最终导致该区域的 $\delta^{18}\text{O}$ 值高于整个西北干旱区。

在春夏季, 从 5 月份到 8 月份总体表现为不断富集, 其中最大值 (δD 为 44.23‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 为 5.74‰) 出现在夏季 6 月 12 日, 根据记录对应的该次降水量为 0.7mm , 日平均温度为 18.1°C 。这主要是由于榆树沟流域山区位于内陆地区, 夏季气温高, 产生降水的水汽有相当一部分来自局地蒸发, 且本次降水量很小, 导致氢氧同位素值相对偏高; 同时, 雨滴在降落过程中, 由于蒸发作用富集重同位素, 进一步导致了高的降水氢氧同位素值。最小值出现在 6 月 21 日的第二场雨, 降水量为 4.5mm , 日平均气温为 16.3°C , 由于该次降水为该日的第二次降水, 且降水量相对较大, 由于存在一定的雨量效应, 使得本次降水的同位素值偏低。

根据图 5.2 所示, 采样期间氢氧同位素值在逐月增高, 5 月到 7 月份, 虽然降水量逐月增大, 但温度也在逐月升高, 因此局地蒸发量增大, 使得温度效应大于雨量效应; 而进入 8 月份后, 虽然温度降低, 但氢氧同位素值还在升高, 这是因为 8 月份的降水量小了, 表明这期间雨量效应大于温度效应。

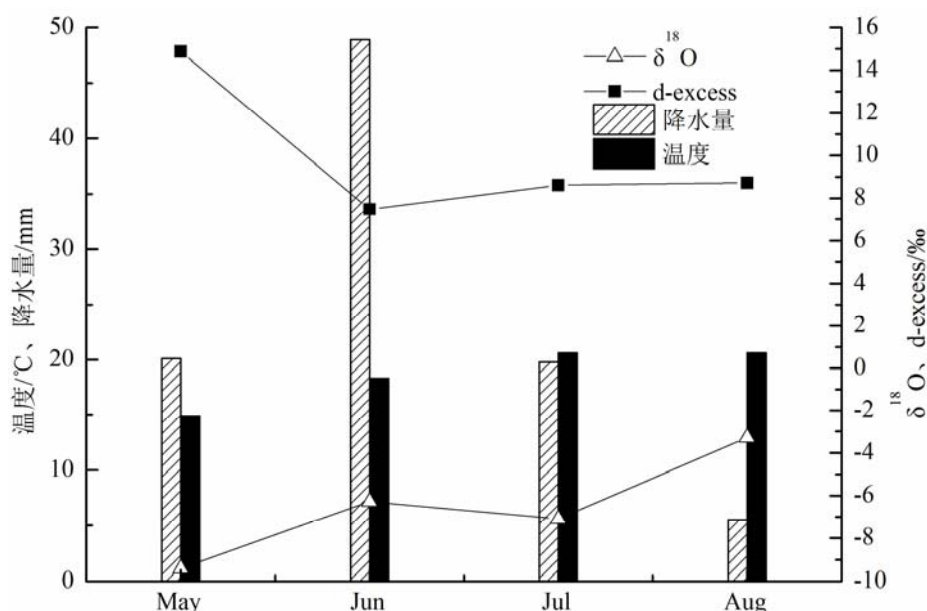


图 5.2 榆树沟流域降水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 d-excess 随月降水量和月均温的变化

Fig. 5.2 The variations of $\delta^{18}\text{O}$ and d-excess with the monthly precipitation and average temperature.

表 5.1 榆树沟流域春夏季大气降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值
 Table 5.1 The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values for the precipitation samples of Yushugou River basin.

采样日期	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$\delta\text{D}/\text{‰}$
2013-5-7	-5.66	-31.71
2013-5-15	-10.65	-69.55
2013-5-27	-3.74	-19.03
2013-5-31	1.28	7.21
2013-6-6	0.99	2.96
2013-6-7	-5.31	-35.23
2013-6-8	-6.28	-41.55
2013-6-12	5.74	44.23
2013-6-19(A)	-4.80	-42.86
2013-6-19(B)	-6.69	-53.61
2013-6-19(C)	-8.29	-58.51
2013-6-20(A)	-7.00	-38.59
2013-6-20(B)	-10.14	-63.88
2013-6-21(A)	-12.11	-84.04
2013-6-21(B)	-14.65	-96.20
2013-6-21(C)	-4.78	-53.53
2013-6-28	-0.77	-7.70
2013-7-6	0.52	1.84
2013-7-9	-12.32	-82.88
2013-7-13	-0.47	-3.19
2013-7-14	-5.41	-40.38
2013-7-20	-3.93	-32.89
2013-7-25	-4.47	-30.83
2013-7-27(A)	-5.70	-48.14
2013-7-27(B)	-2.77	-21.66
2013-7-29(A)	-1.90	-12.18
2013-7-29(B)	-3.78	-20.48
2013-8-26	-3.49	-16.88
2013-8-27(A)	-2.68	-23.44
2013-8-27(B)	-0.58	-11.27

5.1.2 大气降水线

大气降水线可以较好地反映一个地区的自然地理和气象条件,有助于分析历史气候变迁及水汽来源等问题^[15]。Liu等^[206]根据全国范围内的降水资料,提出了中国最新的降水方程: $\delta\text{D}=7.48\delta^{18}\text{O}+1.01$ 。随后李小飞等^[103]报道了西北干旱区 ($\delta\text{D}=7.24\delta^{18}\text{O}+1.96\text{‰}$) 大气降水线方程。侯典炯等^[106]根据GNIP (Global of Isotope in Precipitation) 乌鲁木齐站点 1986-2003 年大气降水稳定同位素资料分

析 $^{\circ}\text{C}$ 得到乌鲁木齐大气降水线方程 ($D = 7.10\delta^{18}\text{O} + 2.27$)。图5.3给出了榆树沟流域山区春夏季大气降水线图。根据实测 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数据,采用最小二乘法得出了榆树沟流域大气降水线方程为 $\delta\text{D} = 6.614\delta^{18}\text{O} - 2.953$, $R^2 = 0.98$ 。该方程的截距和斜率都低于全球降水方程和中国降水方程,尤其是截距呈现显著偏低。与李小飞等^[103]报道的西北干旱区大气降水线及侯典炯等^[106]的乌鲁木齐大气降水线相比,截距和斜率也都偏低。斜率小于8,表明该地区降水的水汽来源有其特殊性,加上该区干燥的气候,雨滴在云底相对干燥的大气中发生了分馏-即云下蒸发作用^[207],并且蒸发量大于降水量^[208]。前人研究表明,温度越高,空气湿度越小,地区气降水线就越偏离全球降水线,地区大气水线的斜率也就越小,同时截距值也随之偏向更小值^[209]。因此,榆树沟流域大气水线较小的斜率和截距值较准确地反映了该区气候干燥、少雨、蒸发强烈等自然地理和气候现象。

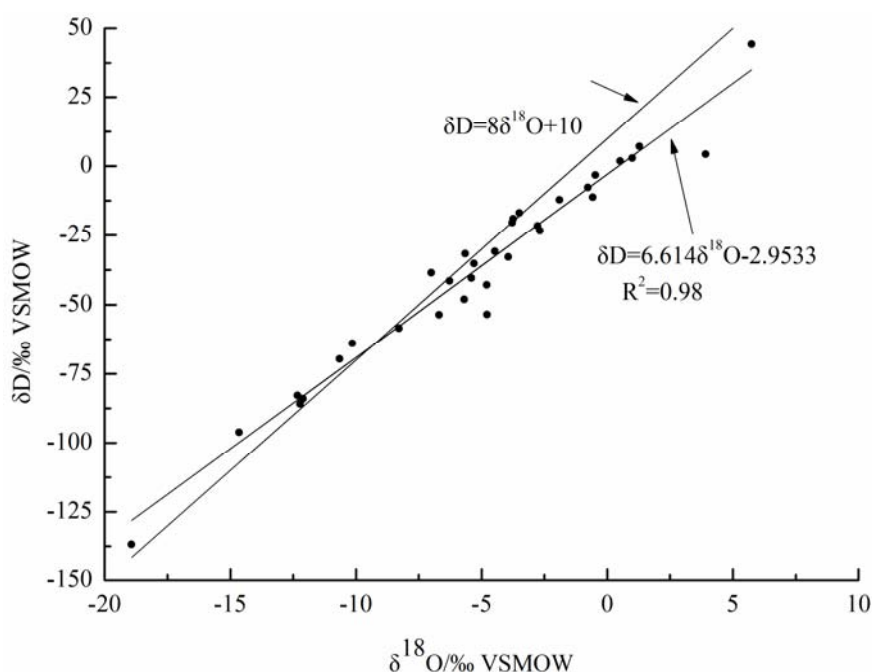


图 5.3 榆树沟流域的地区大气降水线

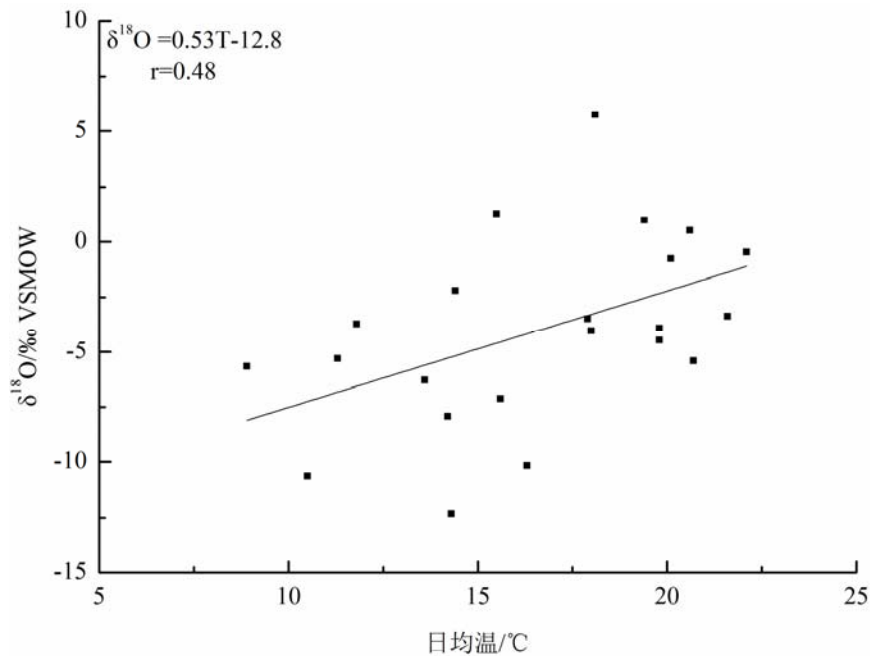
Fig. 5.3 Local meteoric water line at Yushugou River basin.

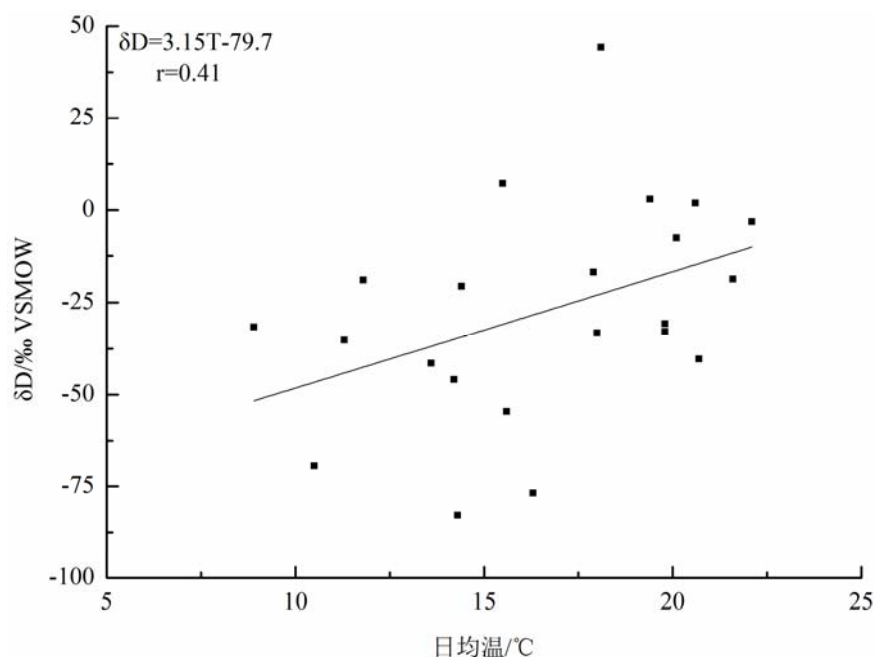
5.1.3降水与气象因素的关系

5.1.3.1温度效应

大气降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的变化与产生降水的物理过程有着密切的关系,其中水循环过程中的蒸发和凝结作用对 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 大小的影响最显著^[210]。温度是蒸发和凝结过程的主要控制因素。气温对降水中稳定同位素产生的主要作用是:在一定程度上,地面温度与上空降水云团的冷凝温度有对应关系,而后者与降水的 δ 值有直接关系^[94]。而中高纬度大陆内部地区 $\delta^{18}\text{O}$ 受温度影响较大^[211-212]。通过对榆

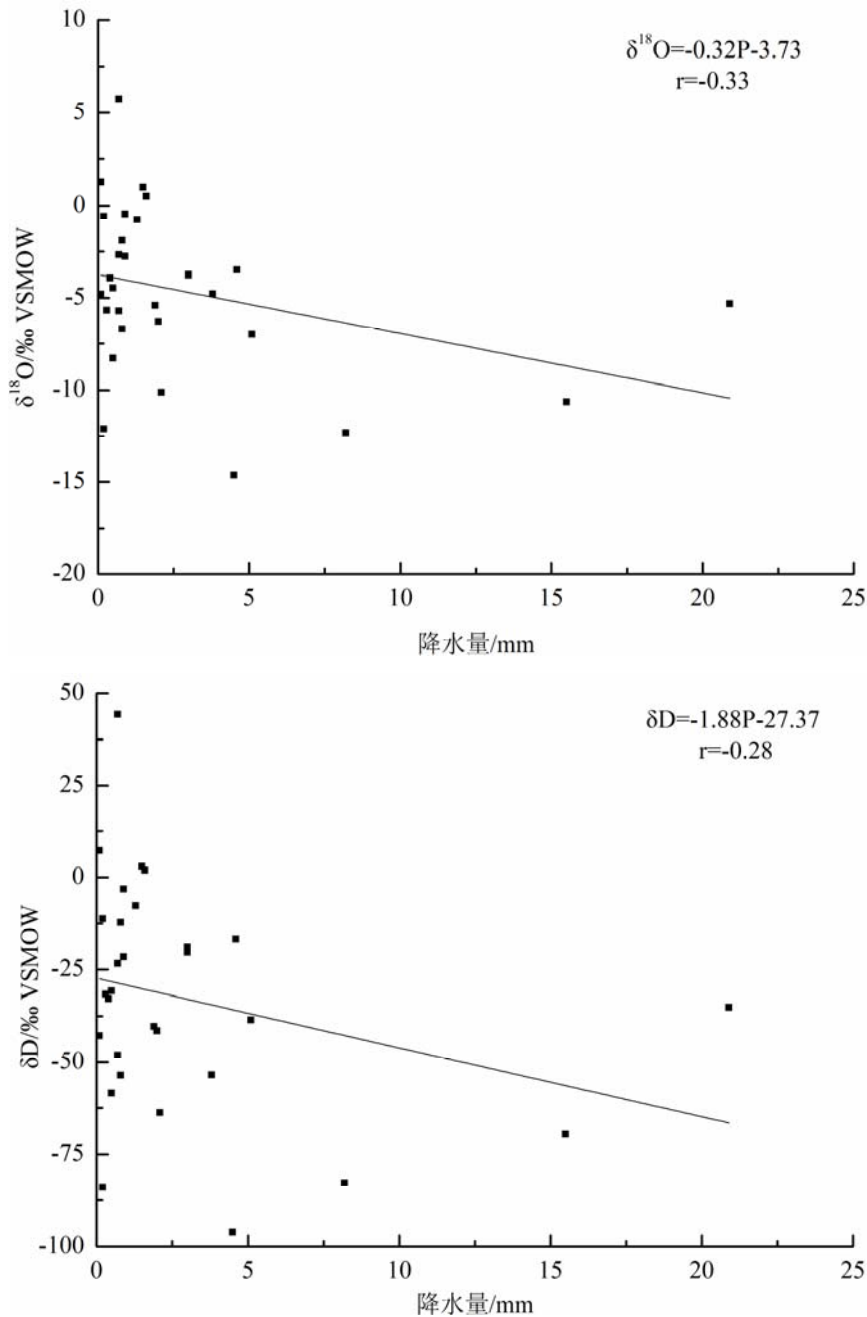
树沟流域春夏季大气降水中同位素值与日均温之间的回归分析,获得直线方程分别为: $\delta^{18}\text{O}=0.53T-12.8(r=0.48)$, $\delta\text{D}=3.15T-79.7$ ($r=0.41$)。图5.4表示榆树沟流域降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与日均温的相关散布。可以看出,榆树沟流域春夏季降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与日均温之间具有一定的正相关关系。说明榆树沟流域降水同位素值存在一定的温度效应。榆树沟流域位于极端干旱区,降水过程中伴有强烈的蒸发作用,蒸发过程中同位素往往会发生动力分馏过程,由于氢氧分子动能存在差异,相态转变时二者发生平衡蒸发,使得蒸发剩余水中更富集 $\delta^{18}\text{O}$,并且富集程度与蒸发强度存在正相关关系,从而导致氧同位素含量比氘同位素能更灵敏地指示气温的变化。因此, $\delta^{18}\text{O}$ 比 δD 更适合于研究该区水体中环境同位素变化机理和气候变化。



图5.4 降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与日均温的关系Fig. 5.4 The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and δD and average daily temperature.

5.1.3.2 降水量效应

如图5.5所示, 本研究中降水量与降水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的关系表明, 降水中氢氧同位素变化的降水量效应不明显。首先, 这可能是由于榆树沟流域位于极端大陆性地区, 流域山区水汽局地性循环显著, 致使该区域春夏季降水事件中的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 几乎与降水量关系很小。而且降水中稳定同位素的 δ 值的差别与不同的水汽来源有一定的关系。除此之外, 在此期间, 降水量大的同时气温也较高, 较高的气温导致降水过程中发生蒸发作用, 从而引起同位素分馏效应, 使得降水量大的同时同位素含量 δ 值却没有明显的降低。分析表明榆树沟流域春夏季降水中的同位素值受温度影响较显著, 而受降水量的影响较小, 也就是说, 榆树沟流域大气降水的温度效应(图5.4)大于雨量效应(图5.5)。这一现象与经典同位素理论中降水量效应在内陆区通常不显著的结论一致, 它的产生与强烈的局地对流现象有很大关系^[75]。

图5.5 降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与降水量的关系Fig. 5.5 The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and δD and precipitation amount

5.1.3.3 大气降水的d-excess特征

降水中d-excess值的大小能够反映降水的水汽来源地的相对湿度状况和风速大小,即当地的蒸发状况^[213]。因此,可以利用d值来研究水汽来源地的干湿状况。大气降水d-excess值得大小不仅受蒸发过程的影响,而且雨滴降落过程的二次蒸发作用也会引起d-excess值得变化。在干燥的气候条件下,雨滴的二次蒸发作用对d-excess值得影响很大^[214]。

图5.6为d-excess与温度均呈相反的趋势,这是因为从5月到7月份,虽然降水

量增加,但是气温也在升高,局地蒸发量增大,及雨滴在降落过程中的二次蒸发加强,使得d-excess降低;8月份气温开始降低,蒸发强度减弱,降水量减少,空气相对7月份干燥,d-excess开始升高。d-excess随时间的变化反映了水汽源地蒸发条件的差异。当水体在未饱和大气中蒸发时,由于动力分馏效应,D同位素优先蒸发,加快了蒸发水汽中D与 ^{18}O 分馏效应,从而导致蒸发的水汽中 $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ 和d增大,而剩余水汽中的d减小。

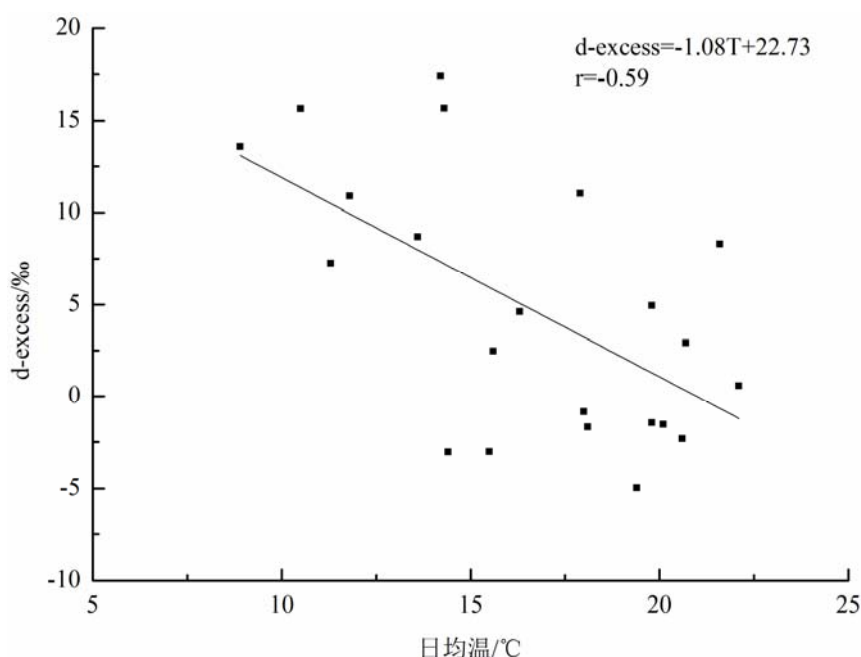


图5.6 降水中d-excess与温度的关系

Fig. 5.6 The relationship between d-excess and temperature

5.1.4 水汽来源分析

大气降水中的环境同位素可以有效地追踪地区不同季节降水的水汽来源及气团运动路径^[215-221]。目前,利用水体稳定同位素方法进行区域降水水汽来源的示踪,主要集中在对不同季节水汽来源的示踪上,但利用降水中d-excess含量直接对局地水汽来源的示踪研究却很少^[107, 222-223]。本研究利用降水中d-excess示踪法对研究区内连续降水的水汽来源进行示踪,结合NCEP/NCAR大气再分析资料的方法对榆树沟流域山区降水的水汽来源进行示踪。

基于NCEP/NCAR再分析资料和中国季风影响区域,我们对榆树沟流域山区春夏季的大气水汽来源做初步探讨。根据NCEP/NCAR再分析资料对榆树沟流域及其附近区域2013年5月和2013年6-8月500hPa的风场和湿度场进行计算,分别代表春季和夏季的水汽来源状况(图5.7)。结果表明,与我国西部青藏高原相比,西北地区大气降水的水汽来源的形势相对简单。如图5.7所示,榆树沟流域春夏

季水汽的主要来源是西风输送，而在春季偶尔会受到极地气团的影响。

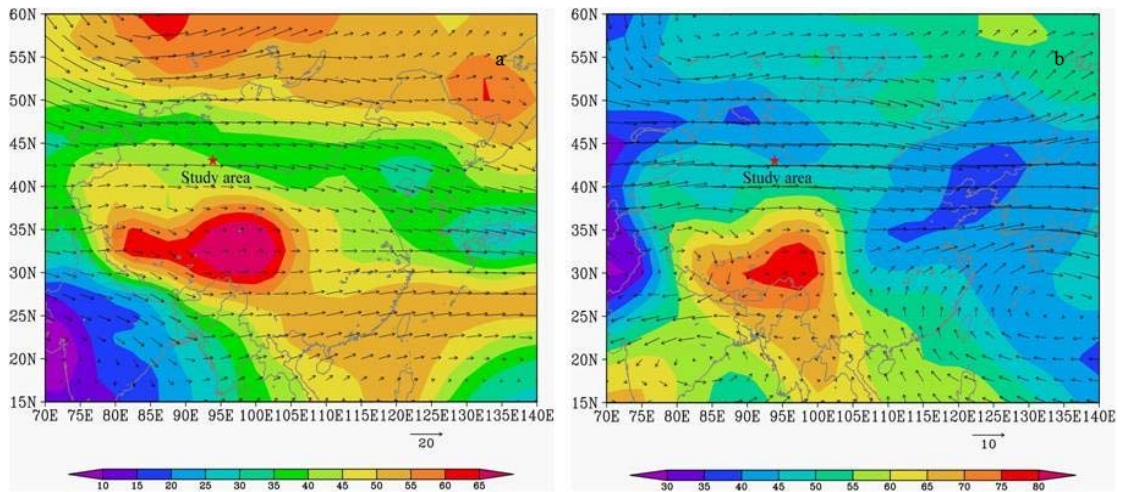


图5.7 2013年5月 (a) 和2013年6~8月 (b) 榆树沟流域及附近区域500 hPa平均风场和湿度场的分布特征，箭头表示风向，彩色部分表示相对湿度（单位: g/kg）

Fig. 5.7 Spatial distributions of wind fields (arrows) and humidity fields (color) at 500 hPa during spring 2013 (May) (a) and summer 2013 (June to August) (b) over China and adjacent regions. Arrows indicate wind direction and colors represent humidity (g/kg). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

以榆树沟流域唯一的水文站-榆树沟水文站为气团运动终点，利用NOAA所提供HYSPLIT4.0气团轨迹模型，结合美国国家环境预报中心（NCEP）的全球再分析资料（Global Reanalysis），计算了采样期间每次降水96h以前水汽来源的气团轨迹（气团高度设置为采样点地面以上500m、2000m、3500m共三层），该轨迹包括气团水平和垂直方向的两个运移路径。所有计算结果用气团后向轨迹图来表示，由于有些降水事件的气团轨迹非常相似，本文只给出了9次典型降水事件的气团轨迹图（图5.8）。

5月份为该流域的春季，由图可以看出，榆树沟流域春季降水水汽主要来自欧洲及俄罗斯西部内陆，有时还有来自北冰洋地区的水汽。5月7日降水发生在4:55-5:25,这一时段局地对流相对很弱，降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 较低。从该次漫长的输送路径必然使水汽中降水前96h内的气团轨迹图可以看出，源自俄罗斯西北部水汽气流，途经哈萨克斯坦，通过阿拉山口进入研究区域形成降水；受西风带环流的影响，来自北大西洋的水汽，途径俄罗斯西部和哈萨克斯坦，通过阿拉山口进入研究区域形成降水，漫长的输送路径必然使水汽中的 $\delta^{18}\text{O}$ 贫化作用显著，加上局地对流作用弱，且本次降水形式为雨夹雪，蒸发较弱，使得降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 较低，d-excess值（13.57）大于10。从5月15降水的气团轨迹图可以看出，一条水汽源自局地环流，另外两条源自欧洲大陆的水汽，途径俄罗斯西部和哈萨克斯坦，通过伊犁河谷进入研究区域。虽然本次降水事件有部分水汽来自局地对流，但是来自欧洲大

陆的水汽经过了长距离的传输,水汽中 $\delta^{18}\text{O}$ 已显著贫化,且本次降水量相对较大,因此降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 更低,降水d-excess (15.65) 值出现更大值。5月22日,有两条水汽来自来自欧洲大陆北部,另外一条来自高纬度的北冰洋陆缘海域地区,且均属于中低层水汽气团,途径俄罗斯西部和哈萨克斯坦,通过伊犁河谷进入。该次降水的时间是14:10~16:50,虽然该时段蒸发强烈,雨滴在降落过程中因蒸发使重同位素富集,但来自北部的水汽在经过长途输送后同位素损耗较多,致使降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值在表现为较低值,d-excess值为10.89稍高于全球平均值10。

6、7、8月份为该流域的夏季,受西风环流的控制,该季节降水水汽主要来自欧洲大陆、中亚、俄罗斯西部、地中海和黑海及附近地区及蒙古境内,虽然长距离的输送,使得水汽中的同位素被贫化。但由于榆树沟流域位于极端干旱区,近地面蒸发强烈,降水量大于蒸发量,局地蒸发的水汽成为降水的一部分,干旱地区表面蒸发的水汽中 $\delta^{18}\text{O}$ 也较高,这就增大了降水的同位素值^[107];雨滴在降落过程中的二次蒸发作用,致使夏季降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值在整体上高于春季,因此,降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 相对较高,d-excess出现较低值。6月12日降水出现了 $\delta^{18}\text{O}$ 最高值,d-excess (-1.69) 值较低,根据图所示,虽然该次降水水汽源自中亚地区和地中海附近区域,经历了长距离的输送,由伊犁河谷和阿拉山口进入中国境内,但该次降水量很小,仅为0.7mm,且日均温为18.1℃,局地对流活动强烈,加上雨滴在降落过程中由于蒸发而产生的富集作用,因此,出现了 $\delta^{18}\text{O}$ 最高值和较低的d-excess (-1.69) 值。6月21日降水出现 $\delta^{18}\text{O}$ 最低值,有气团轨迹图可以看出该次降水水汽来源于俄罗斯西部和中国西北大陆内部局地蒸发的水汽,降水应归类为大陆性气团形成的降水。但是由于俄罗斯西部水汽的长距离输送贫化了 $\delta^{18}\text{O}$ 值,而且6月21日连续发生了三次降水,云中水汽的氧稳定同位素分馏程度较高,加上本次降水事件发生在8:30~9:05这一局地对流相对较弱的时段,所以本次降水出现了 $\delta^{18}\text{O}$ 极低值,d-excess最高值21。

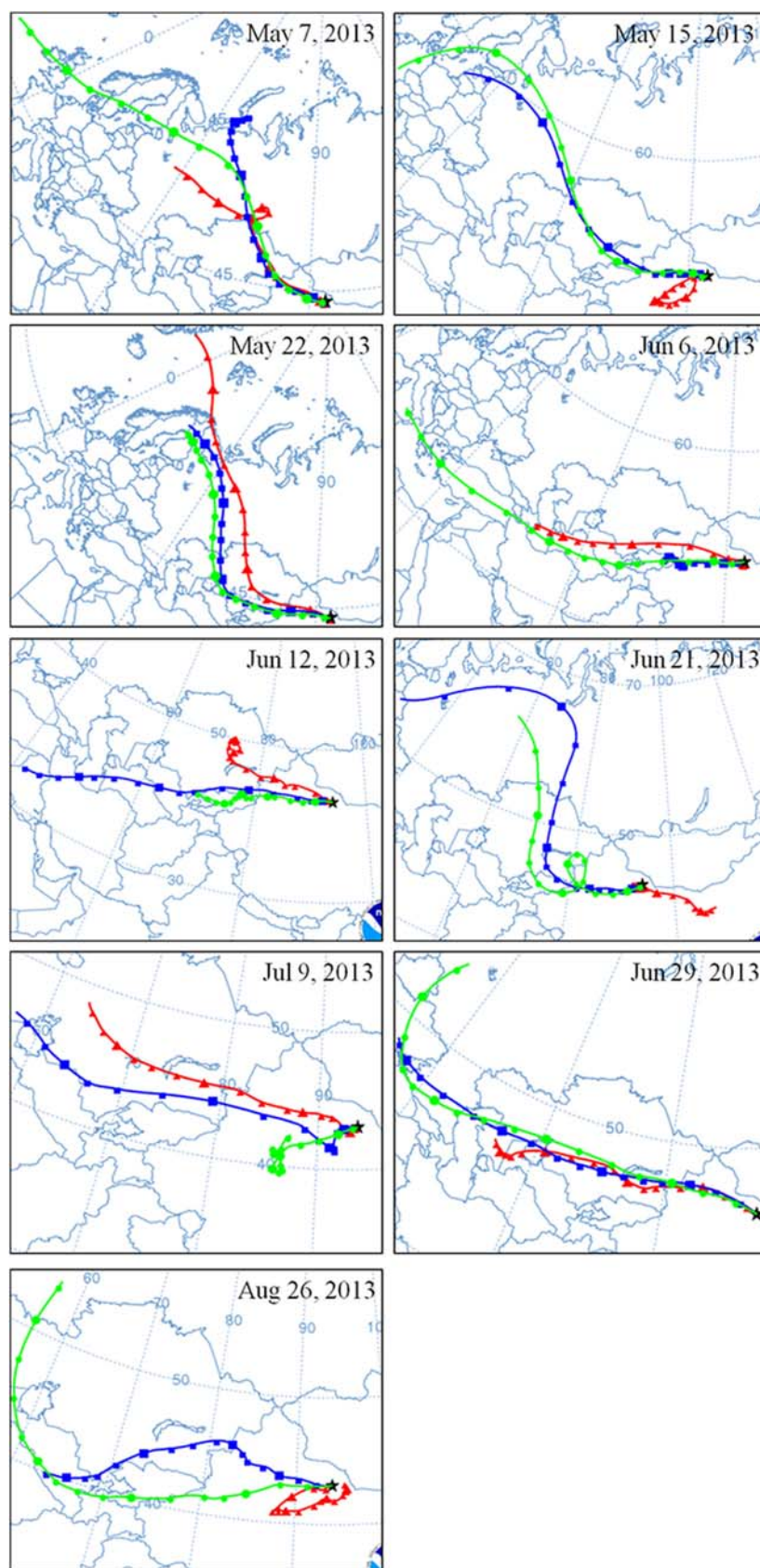


图 5.8 不同时期 96h 气团轨迹图，红色、蓝色、绿色曲线分别代表地面以上 500m、2000m、3500m 高度气团轨迹，上部曲线表示气团水平路径；下部前线表示垂直方向气团轨迹
Fig. 5.8 HYSPLIT reverse-calculated 96-hr trajectories ended at Yushugou Hydrometric Station.

For each trajectory model, the red, blue, and green lines in map view represent the path of air parcels terminating at 500, 2000, and 3500 m AGL for the 96-hr period prior to the specified date. Vertical motion for each air parcel as calculated by HYSPLIT is shown in each map. (Source site + at 43.08N, 93.95E) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

5.2 地下水和地表径流中稳定同位素的特征

5.2.1 地下水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化特征

由图 5.9 可以看出, 春洪期地下水的同位素值最小, $\delta^{18}O$ 和 δD 平均值分别是 -13.34‰ 和 -92.83‰, 变化范围分别为 -13.08‰ ~ -13.74‰, -90.95‰ ~ -94.88‰, 变化幅度很小。相对稳定的同位素值表明地下水的补给源环境相对稳定。 $\delta^{18}O$ 和 δD 分布在地区大气降水线之下, 说明春洪期地下水经历了一定程度的蒸发作用。

夏洪期地下水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值得变化范围分别是 -79.47‰ ~ -75.8‰, -11.98‰ ~ -11.6‰, 平均值分别为 -77.36‰ 和 -11.78‰。夏洪期地下水的同位素值分布位于大气降水线的右上方, 蒸发分馏作用不明显。蒸发作用越强烈 d 值越偏负, 但实际上夏洪期的 d 值却高于春洪期, 分别为 16.21‰ 和 16.86‰, 反映该流域地下水在夏洪期可能具有特殊的补给来源, 这还有待于进一步的研究。

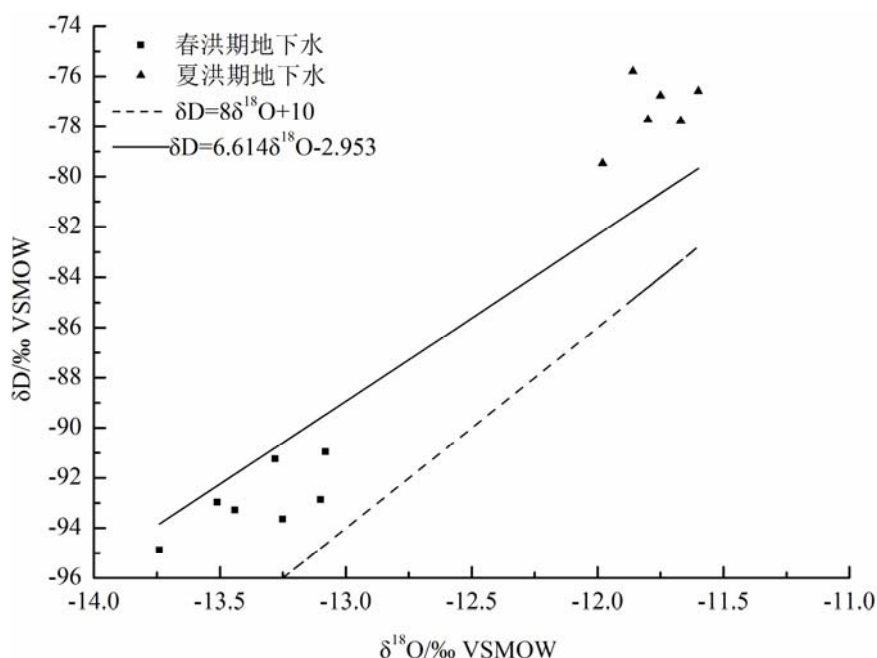


图 5.9 地下水 $\delta^{18}O$ - δD 的关系图

Fig.5.9 The relationship of $\delta^{18}O$ - δD in groundwater

5.2.2 河水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化特征

榆树沟流域春洪期、夏季洪水期河水中同位素值的日变化变化幅度不大(图 5.10), δD 的变化范围分别是 $-113.82\text{‰} \sim -98.37\text{‰}$, $-79.14\text{‰} \sim -70.59\text{‰}$, 变化幅度分别为 15.45‰ 和 4.59‰ ; $\delta^{18}O$ 含量变化范围分别是 $-16\text{‰} \sim -14.3\text{‰}$ 和 $-12.23\text{‰} \sim -10.7\text{‰}$, 变化幅度分别为 1.7‰ 和 1.53‰ 。春洪期变化幅度较夏季洪水期大。这主要是受不同补给来源的影响, 在春洪期河水的主要补给来源是融雪水, 夏季洪水期河水的补给主要靠冰川融水和地下水, 一般来讲, 受地下水补给为主的河流 δD 和 $\delta^{18}O$ 值相对比较稳定^[183], 而地下水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值在每个采样时间内都较稳定, 因此各采样期间内河水的同位素值也相对较稳定。在夏季洪水期, 河水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 含量较稳定, 而大气降水中同位素值的波动较大, 表明该时间段内河水除受降水来源补给外, 受其他水源补给组分比较大, 可能受到地下水和冰川融水的影响, 使得河水受降水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值变化的影响较小。由图 5.10 可以看出两个采样期间河水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值随时间的变化较明显, 夏季洪水期平均值较大, 春洪期平均值较小。与大气降水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值与温度呈较好的正相关关系变化趋势相同(图 5.4), 即在采样期间流域内河水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值也与温度出一定的关系。由于夏季的气温较高, 蒸发作用强烈, 河水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值相对富集。此外, 不同的补给来源也是产生这一现象的因素之一。

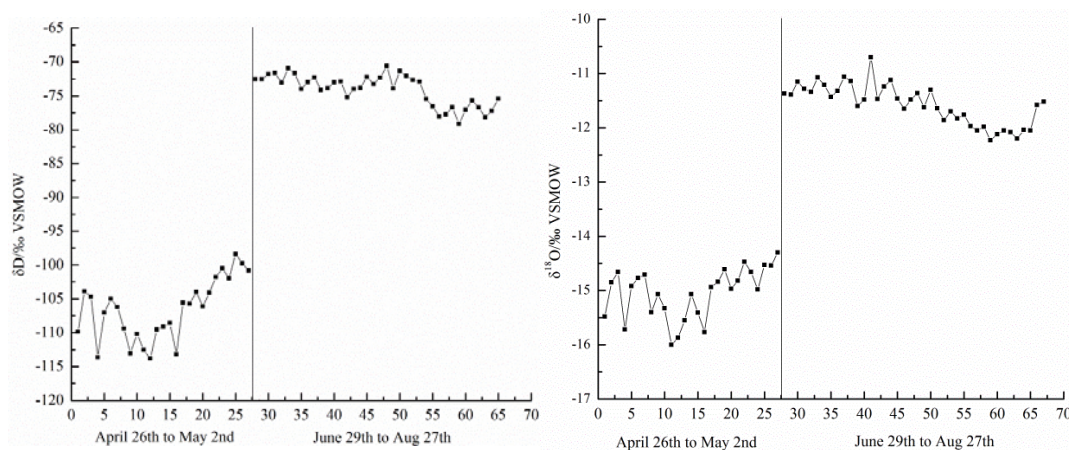


图 5.10 2013 年春洪期和夏洪期河水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 随时间的变化过程

Fig.5.10 Variations of δD and $\delta^{18}O$ in Yushugou River water in spring flood period and summer flood period of the year 2013.

5.2.3 各水体同位素之间的关系

图 5.11 所示为榆树沟流域春洪期各水体中 $\delta^{18}O$ 和 δD 与 GMWL 的关系。除一个河水样品外, 其他所有的样品数据均位于 GMWL 之上。河水的 $\delta^{18}O$ 和 δD

位于地下水和雪融水之间。河水与两种组分的距离，可以近似地反映去混合比率^[78]。如图 5.11 所示，河水与雪融水的氢氧稳定同位素值的分布点相距较近，说明春洪期雪融水对河水的影响较大。榆树沟流域位于山区，地下水可直接补给河水，在春洪期积雪融水未进入河流前，河水地下水的的影响较大，所以河水氢氧同位素值较高。而在积雪融水大量补给河水的情况下，地下水在河水所占比例降低，此时河水的氢氧同位素值较低，由此引起了河水同位素值出现了日变化。

从图 5.11 所示的雪融水、地下水和河水的 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 关系线与降水线的关系可以看出，地下水 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 关系线的斜率明显小于全球降水线斜率，表明地下水在夏季接受冰雪融水和降水补给的同时经历了较强烈的蒸发作用^[224]，但是各点分布于全球大气降水线的右上边，其原因可能是地下水还另有其特殊的来源，这还有待于进一步分析。榆树沟流域位于气候干旱区，强烈的蒸发效应导致 d-excess 值越偏负。但是，该研究中的地下水的 d-excess 值为 13.89‰，落在 GMWL 之上，反映出研究区地下水可能具有特殊的补给来源，这还有待于进一步的研究。雪融水和河水 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 关系线都与 GMWL 很接近，说明二者受到蒸发作用的影响很小^[150,224]。

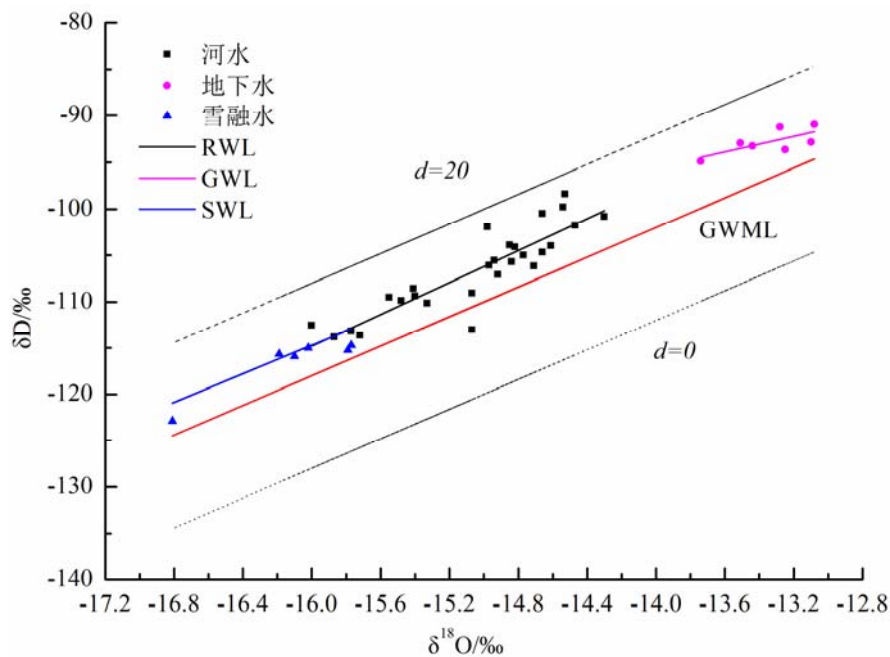


图5.11 榆树沟流域春洪期各水体中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与deuterium excess的关系分布

Fig. 5.11 Relation between $\delta^{18}\text{O}$ and δD and deuterium excess values distribution during the spring flood period in Yushugou River basin.

夏洪期，地下水、冰川融水和河水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值都位于地区大气降水线以上，并且分布都相对集中（图 5.12）。降水和冰川融水下渗形成地下水，所以地下水的同位素值位于降水和冰川融水之间。河水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化幅度很小，

但是比地下水和冰川融水较富集,这表明河水的补给来源除地下水和冰川融水外还有其它的补给来源。降水同位素值是最富集的,冰川融水的同位素值最小,河水正好处于冰川融水、地下水和降水之间。因此,河水是由地下水、冰川融水和降水组成的。降水的氢氧稳定同位素分布点离河水最远,这体现了夏洪期河水受降水的补给最少。地下水的同位素值和CI-与附近的河水相似,表明地下水没有经历蒸发过程。地下水氢氧同位素与河水存在重叠现象,明显反映了地下水与河水具有密切的水力关系。

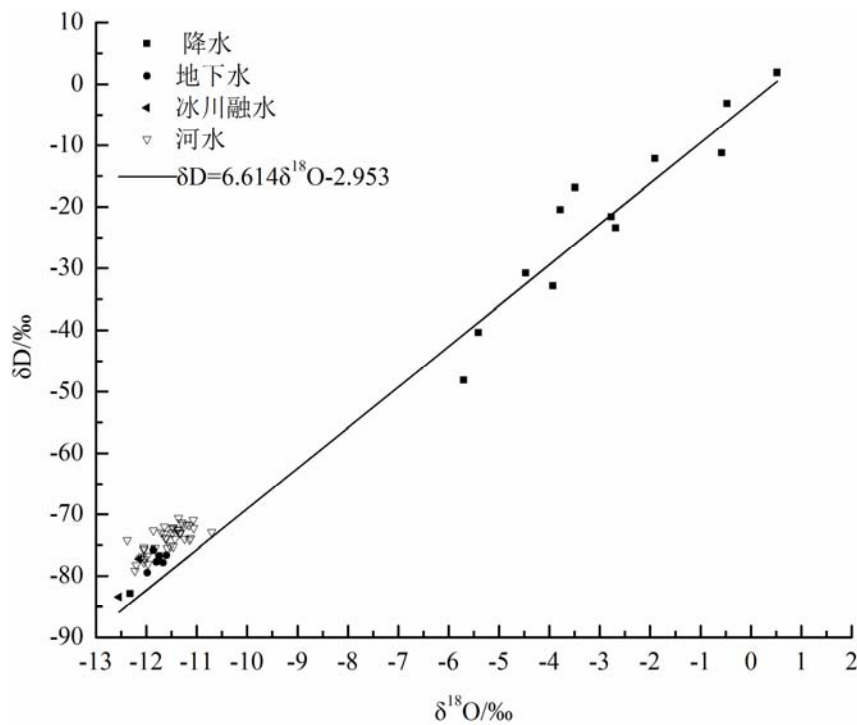


图5.12 榆树沟流域夏洪期各水体中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与LMWL的关系分布

Fig. 5.12 Relation between $\delta^{18}\text{O}$ and δD and LMWL distribution during the summer flood period in Yushugou River basin.

5.3 地表径流的径流分割

5.3.1 径流分割的基本原理

根据产流机制,对河水的补给水源进行划分,榆树沟流域春洪期,河水的补给水源有积雪融水和地下水,利用二元混合模型对径流进行分割;夏洪期,河水的补给水源有冰川融水、地下水和降水,利用三元混合模型对径流进行分割。

根据质量平衡方程和浓度平衡方程^[225],二水源模型公式如下:

$$Q_t \times C_t = Q_s \times C_s + Q_g \times C_g \quad (5-1)$$

$$Q_s + Q_g = Q_t \quad (5-2)$$

Q 表示河水、地下水、融雪水的流量； C_t 、 C_g 、 C_s 分别是河水、地下水、融雪水的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

通过公式 (5-1) 和 (5-2)，可以得出：

$$f_s = \frac{Q_s}{Q_t} \times 100\% = \frac{C_t - C_g}{C_s - C_g} \times 100\% \quad (5-3)$$

$$f_g = \frac{Q_g}{Q_t} \times 100\% = \frac{C_t - C_s}{C_g - C_s} \times 100\% \quad (5-4)$$

式中： f_s 和 f_g 分别代表雪融水和地下水对河水的贡献率。

Cl 因有保守示踪的特点，可以用来辅助 ^{18}O 进行径流分割，于是本文运用 Cl 和 ^{18}O 作为对河水径流进行三水源径流分割的示踪剂，求得不同水源流量在总径流中所占的比例。具体模式如下：

三水源径流分割方程为^[226-227]：

$$Q_t = Q_p + Q_s + Q_g \quad (5-5)$$

$$\delta_t Q_t = \delta_p Q_p + \delta_s Q_s + \delta_g Q_g \quad (5-6)$$

$$C_t Q_t = C_p Q_p + C_s Q_s + C_g Q_g \quad (5-7)$$

Q ：径流流量； δ ：水体的 ^{18}O 同位素千分偏差值； C ：三水源径流分割当中的 Cl 浓度； C_t 、 δ_t ：分别为河流 Cl 浓度与 ^{18}O 同位素的值； C_g 、 δ_g ：分别为冰川融水 Cl 浓度与 ^{18}O 同位素的值； C_p 、 δ_p ：分别为降水 Cl 浓度与 ^{18}O 同位素的值； C_s 、 δ_s ：分别为地下水 Cl 浓度与 ^{18}O 同位素的值。

根据式 (5-5) - (5-7) 可以计算出各水源对河水的贡献率，如下：

$$f_p = \frac{\delta_t C_s - \delta_t C_g + \delta_s C_g - \delta_s C_t + \delta_g C_t - \delta_g C_s}{\delta_p C_s - \delta_p C_g + \delta_s C_g - \delta_s C_p + \delta_g C_p - \delta_g C_s} \quad (5-8)$$

$$f_s = \frac{\delta_t C_g - \delta_t C_p + \delta_p C_t - \delta_p C_g + \delta_g C_p - \delta_g C_t}{\delta_p C_s - \delta_p C_g + \delta_s C_g - \delta_s C_p + \delta_g C_p - \delta_g C_s} \quad (5-9)$$

$$f_g = \frac{\delta_t C_p - \delta_t C_s + \delta_p C_s - \delta_p C_t + \delta_s C_t - \delta_s C_p}{\delta_p C_s - \delta_p C_g + \delta_s C_g - \delta_s C_p + \delta_g C_p - \delta_g C_s} \quad (5-10)$$

其中， f_p 、 f_s 、 f_g 分别是降水、地下水和冰川融水对河水的贡献率。

运用以上公式进行径流分割，需要建立在以下几个假设的基础上^[135,228-229]：

(1) 各径流组分的示踪剂浓度差异较大；(2) 各水源的示踪剂浓度时空均一，

或其变化能够表征；（3）地表蓄水对河流流量的影响可以忽略，或其示踪剂含量与地下水相同；（4）各组分的示踪剂含量恒定不变；（5）各组分的示踪剂浓度值之间是非线性的。

5.3.2 径流分割模型的条件判断

春洪期，根据图 5.11 可知，河水的氢氧稳定同位素值位于地下水和雪融水之间，而且各组分的同位素值的差异较大，符合二水源分割模型的基本条件。

进行同位素三水源径流分割，必须对模型所需的条件进行讨论，只有在满足分割模型的假设条件的基础上，才能合理的对径流进行分割。基于以上的条件考虑，将径流分割不同水源的同位素作图 5.12。

榆树沟流域径流夏洪期分割期不同水体氢氧同位素存在明显差异，且氢氧同位素没有明显偏离大气降水线，表明其不平衡蒸发分馏的程度较小。其中冰川融水位于最左段，河水位居中间，而降水分布于最右端，冰川融水氢氧同位素值最小。从空间的分布来看，河水氢氧同位素介于大气降水、地下水和冰川融水之间，即河水是由这三种水源补给所得。因此，对夏季洪水期的河水进行三水源径流分割是合理的。

以上的论述可以看到，在夏季洪水期，河水补给源可以划分为三源，但 Cl^- 参与分割后，由于不同示踪剂之间的线性关系等因素存在，可能会使径流分割的基本条件不满足。因此，必须进一步分析判断各水体中 Cl^- 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系是否满足径流分割的条件，讨论是否可以用 Cl^- 离子与 $\delta^{18}\text{O}$ 在榆树沟流域进行三水源径流分割。以 Cl^- 离子含量为横坐标、 $\delta^{18}\text{O}$ 为纵坐标作榆树沟流域河水、地下水、冰川融水和降水的 Cl^- - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图（如图 5.13），为了实现图表的清晰明了性，其中地下水、冰川融水和降水代表平均值，连接冰川融水、地下水和降水平均值点，以三个水源的示踪剂值为顶点构成了封闭的三角形。大气降水位于最上端，冰川融水位于左下端，地下水位于右下端，河水示踪剂分布点全位于三角形区域内，并且这些分布点与三角形的三边没有交点，即河水是三水源混合的结果，对榆树沟流域夏洪期河水进行三水源径流分割是合理的。

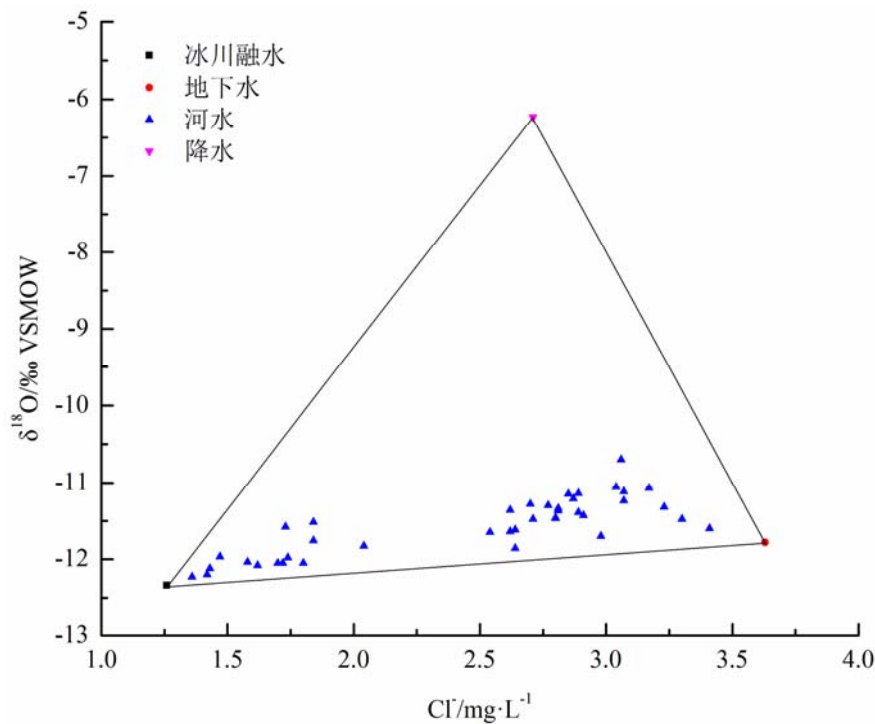


图5.13 榆树沟流域夏洪期各水体的Cl- $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

Fig.5.13 Relations of Cl- $\delta^{18}\text{O}$ of water bodies in Yushugou River basin during summer flood period

5.3.3径流分割结果

如表5.2所示,在日周期内,水位最高时雪融水对河水的贡献率为51.7%~96.1%,而地下水所占的比例为3.9%~48.1%;水位最低时雪融水对河水的贡献率为36.7%~63.3%,地下水所占的比例为36.7%~63.3%。雪融水增大,地下水的比例就必须减小,雪融水与地下水的比例呈现此消彼长的变化,这种变化一致贯穿于径流分割的始末。各组分比率的日周期变化是因为雪融水的注入引起了河水同位素值的变化。总体而言,榆树沟流域春洪期河水有63%来自雪融水,37%来自地下水,雪融水是河水的补给主要来源。

从表5.3得知,夏季洪水期地下水占河水比例的37.6%,降水在河水所占的比例为7.5%,冰川融水占河水的比例为54.9%,由此可见,河水中冰川融水所占比例最大,地下水次之,降水所冰川融水占的比例最小。表明,夏洪期河水的主要补给来源是冰川融水,受降水的影响很小。

表 5.2 榆树沟流域春洪期各组分对河水的补给比

Table 5.2 Contributions of different waters to the Yushugou River basin from isotope hydrograph separation.

采样日期	雪融水/%		地下水/%	
	最高水位	最低水位	最高水位	最低水位
2013.4.26	87.0	51.8	13.0	48.2
2013.4.27	76.7	54.3	23.4	45.7
2013.4.28	96.1	63.3	3.9	36.7
2013.4.29	86.9	60.0	13.1	40.0
2013.4.30	51.9	36.7	48.1	63.3
2013.5.1	51.7	38.6	48.3	61.4
2013.5.2	60.5	36.7	39.5	63.3
平均补给率	62.8		37.2	

表5.3 榆树沟流域夏洪期各组分对河水的补给比

Table 5.3 Contributions of different water sources during the summer flood period as a result of hydrograph separation.

水体类型	$\delta^{18}\text{O}$	$\text{Cl}^-(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	混合比率%
地下水	-11.78	3.63	37.6
降水	-6.23	2.71	7.5
冰川融水	-12.34	1.26	54.9
河水	-11.67	2.26	

5.3.4径流分割的不确定

5.3.4.1二元分割模型的不确定性

同位素径流分割结果的不确定性评价与分割结果同样重要。经典高斯误差传播技术可以应用于研究径流分割结果的不确定性^[230]。基于误差传播理论，运用一级泰勒级数展开的方法对径流分割模型的不确定性进行估算^[231,232]。在该公式中，参数 z 是变量 $c_1, c_2, \dots, c_n$ （i.e., $z=f(c_1, c_2, \dots, c_n)$ ）的函数，其中每个变量的不确定性是相互独立的。目标函数 z 和各变量之间的不确定性可以通过下式计算^[233-236]：

$$W_z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial c_1} W_{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial c_2} W_{c_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial c_n} W_{c_n}\right)^2} \quad (5-11)$$

式中： W 代表下表所指变量的不确定性；

$\frac{\partial z}{\partial c}$ 为函数中对每个变量的偏导数；

C为函数中的变量。

将公式(5-3)带入到公式(5-11)得出：

$$W_{fs} = \sqrt{\left(\frac{C_t - C_g}{(C_s - C_g)^2} W_{C_s}\right)^2 + \left(\frac{C_t - C_s}{(C_s - C_g)^2} W_{C_g}\right)^2 + \dots + \left(\frac{-1}{C_s - C_g} W_{C_t}\right)^2} \quad (5-12)$$

其中： W_{fs} 代表分割模型的总不确定性， W_{C_s} , W_{C_g} , W_{C_t} 分别代表 C_s , C_g , C_t 的不确定性。

将（5-4）式带入到公式（5-11）可以得到相似的结果，因为（5-3）式中每个变量的不确定性的偏导数是相应的公式（5-4）中的倒数。

从公式（5-12）显而易见，径流分割中两个组分的浓度值差异较大很关键。而且， f_s 的不确定性对于 C_t 的不确定性最敏感。

计算径流分割的不确定性需要示踪剂的浓度值，并且要对各组分中示踪剂浓度的不确定性进行估算。补给河水的不同组分的的不确定性估算可能来自实验室测量误差。此外，示踪剂的时空变化也是导致径流分割时出现不确定性的主要原因^[232,237]。至于本研究中的径流分割，各水体 $\delta^{18}\text{O}$ 的时间变化的不确定性需要计算。河水 and 地下水的各样品的采集在同一个地点，雪融水采集于两个地点。因此，估算各组分的 W 值时，需要考虑 $\delta^{18}\text{O}$ 的时空异质性。示踪剂浓度的标准差乘以学生 t 分布的 t 值估算出70%信度上的示踪剂浓度变率（ U_v ）^[232]。实验室分析误差的不确定性通过计算实验室测量 C_m , C_p 和 C_t 的不确定性得到。 $\delta^{18}\text{O}$ 含量测量方法的精度为0.2‰，本文中运用该精度的2倍（0.4‰）来计算。基于标准偏差的估算和 $\delta^{18}\text{O}$ 在各组分中的浓度值，对实验室分析误差的不确定性（ U_m ）引起的径流分割模型的不确定进行估算^[237]。表5.4和表5.5所示为不确定性的分析结果。不确定性结果表明，测试方法导致的不确定性（ ± 0.03 ）远小于示踪剂浓度本身的时空变化产生的误差（ ± 0.21 ）。雪融水和河水的不确定性对总不确定的影响较大。本研究中，各组分的示踪剂浓度值得差异远大于不确定性值，因此，对榆树沟流域春洪期河水进行径流分割是合理的^[232]。

表5.4 榆树沟流域春洪期各组分中 ^{18}O 浓度值及其不确定性参数

Table 5.4 ^{18}O data used in computing mixing fractions and their uncertainties for river water sample in Yushugou River basin during the spring flood period.

水体类型	Mean ^a	σ^b	n^c	$t/70\%^d$	$W/70\%^e$
雪融水	-16.11	0.38	6	1.156	0.44
地下水	-13.34	0.24	7	1.134	0.27
河水	-15.08	0.46	27	1.058	0.49

^a $\delta^{18}\text{O}$ 的平均浓度；

^b 各样品示踪剂浓度的标准偏差；

^c 用于计算不确定性的样品数量；

^d t 分布中70%信度上的 t 值；
^e各样品的不确定性值，示踪剂浓度的标准差乘以学生 t 分布的 t 值估算出70%信度上的示踪剂浓度变率。

表5.5 榆树沟流域春洪期径流分割和不确定性分析结果
Table 5.5 Separation and uncertainty results for Yushugou River basin during the spring flood period.

混合比率/%		不确定性	
雪融水	地下水	U_v	U_m
62.8	37.2	±0.21	±0.03

5.3.4.2三元分割模型的不确定性

表 5.6 中的示踪剂的浓度和不确定性用于估算公式（5-8） - （5-10）中的各组分（ f_g 、 f_s 、 f_p ）的不确定性。

另外，公式（5-11）的右边个体项为定量估算 8 个示踪剂浓度值的不确定性对总不确定的影响度。 Cl_t 浓度（河水的 Cl 浓度）的不确定性在 f_g 和 f_s 的不确定性中分别占 60.64% 和 60.00%，但是，其在 f_p 的不确定性中所占比例很小，仅为 6.82%（表 5.7）。 Cl_t 浓度的不确定性值较小（0.66；表 5.7， 左边起第二列），其在 f_g 和 f_s 不确定性中有很高的重要性，这是因为 $\partial f_g / \partial Cl_t$ 和 $\partial f_s / \partial Cl_t$ 比其他几个示踪剂大很多。 δ_t 的不确定性对 f_p 的重要性要大于其对 f_g 和 f_s 的重要性。 f_p 的不确定性有大约 50%受制于 δ_g 和 δ_p 的浓度值，另一部分主要受制于 δ_t 的不确定性（在 8 个示踪剂浓度值中占第三位）。 Cl_p 的不确定性对 f_p 的不确定性影响小于其对 f_g 和 f_s 的影响。虽然 Cl_p 的不确定值在 8 个示踪剂浓度中最大，但是其对 f_p 、 f_g 和 f_s 的不确定性影响却很小，尤其是对 f_p 。 δ_s 的不确定值在 8 个示踪剂浓度中最小，而且其对 f_p 、 f_g 和 f_s 的不确定性影响也很小。

表 5.6 榆树沟流域夏洪期各组分中 ^{18}O 浓度值及其不确定性参数
Table 5.6 Tracer data used in computing mixing fractions and their uncertainties for river water sample in Yushugou River basin during the summer flood period.

水体类型	示踪剂 ^a	Mean ^b	σ^c	n^d	$t/70\%^e$	$W/70\%^f$
冰川融水	δ_g	-12.34	0.28	2	1.963	0.55
	Cl_g	1.26	0.26	2	1.963	0.51
地下水	δ_s	-11.78	0.14	6	1.156	0.16
	Cl_s	3.63	0.30	6	1.156	0.35
降水	δ_p	-6.23	3.23	13	1.083	3.50
	Cl_p	2.71	5.19	13	1.083	5.62
河水	δ_t	-11.67	0.37	40	1.050	0.39
	Cl_t	2.26	0.63	40	1.050	0.66

^a示踪剂类型;^b示踪剂浓度;^c各样品示踪剂浓度的标准偏差;^d用于计算不确定性的样品数量;^e t 分布中70%信度上的 t 值;^f各样品的不确定性值, 示踪剂浓度的标准差乘以学生 t 分布的 t 值估算出70%信度上的示踪剂浓度变率。

表 5.7 榆树沟流域夏洪期各组分的 uncertainty 值

Table 5.7 Percentage of the total uncertainty in each f value arising from the uncertainties in eight tracer concentrations, for Yushugou River basin during the summer flood period.

示踪剂 ^a	$W/70\%^b$	f_x 的不确定性影响度, ^c %		
		f_g	f_s	f_p
δ_g	0.55	0.34	0.69	25.23
Cl_g	0.51	10.90	10.83	1.21
δ_s	0.16	0.02	0.03	0.93
Cl_s	0.35	2.45	2.41	0.28
δ_p	3.50	0.25	0.54	19.63
Cl_p	5.62	24.83	24.59	2.8
δ_t	0.39	0.59	1.17	42.99
Cl_t	0.66	60.64	60.00	6.82

^a示踪剂类型;^b各样品的不确定性值, 示踪剂浓度的标准差乘以学生 t 分布的 t 值估算出70%信度上的示踪剂浓度变率;^c右三列各组分的误差估算

表5.8为 f_g , f_s 和 f_p 的不确定性和其对河水的混合比率。测量方法导致的不确定性(± 0.20 , ± 0.22 , ± 0.09)小于示踪剂浓度本身的时空变化产生的误差(± 0.34 , ± 0.38 , ± 0.10)。冰川融水和地下水的 uncertainty 大于降水的 uncertainty 值。本研究中, 各组分的示踪剂浓度值得差异远大于 uncertainty 值, 因此, 对榆树沟流域夏洪期河水进行三水源径流分割是合理的^[232]。

表5.8 榆树沟流域夏洪期径流分割和 uncertainty 分析结果

Table 5.8 Separation and Model uncertainty results for Yushugou River basin during the spring flood period.

水体类型	混合比率/%	不确定	
		U_v	U_m
冰川融水	54.9	± 0.34	± 0.20
地下水	37.6	± 0.38	± 0.22
降水	7.5	± 0.10	± 0.09

 U_v 为示踪剂浓度的时空变化产生的误差值。

5.4 本章小结与讨论

1. 榆树沟流域春夏季大气降水同位素值有较大的变化幅度： $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围为-14.65‰到 5.74‰， δD 变化范围为-96.2‰到 44.23‰，变化幅度较大；极度干旱的气候特征使得该地区大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 出现了大于整个西北干旱区的现象。大气降水线截距和斜率都偏低，尤其是截距偏低很多，由于该地区干燥的气候以及降水的水汽来源有其特殊性的综合结果。榆树沟流域降水中同位素值降水量效应不明显，大气降水的温度效应大于雨量效应。水汽来源的后向轨迹显示研究时段内研究区域水汽来源主要受平稳的西风环流控制，只有在春季偶尔有极地水汽的作用。

2. 春洪期地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 平均值分别是-13.34‰和-92.83‰，变化范围分别为-13.08‰~-13.74‰，-90.95‰~-94.88‰，变化幅度很小，表明地下水的补给源环境相对稳定。 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分布在地区大气降水线之下，说明春洪期地下水经历了一定程度的蒸发作用。夏洪期地下水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值得变化范围分别是79.47‰~-75.8‰，-11.98‰~-11.6‰，平均值分别为-77.36‰和-11.78‰。夏洪期地下水氢氧同位素与河水存在重叠现象，明显反映了地下水与河水具有密切的水力关系。夏洪期的 d-excess 值高于春洪期，反映该流域地下水在夏洪期可能有不同于春洪期的补给来源。

3. 榆树沟流域春洪期、夏季洪水期河水中同位素值的日变化变化幅度不大， δD 的变化范围分别是-113.82‰~-98.37‰，-79.14‰~-70.59‰； $\delta^{18}\text{O}$ 含量变化范围分别是-16‰~-14.3‰和-12.23‰~-10.7‰。两个采样期间河水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随时间的变化较明显，夏季洪水期平均值较大，春洪期平均值较小。这是由于夏季的气温较高，蒸发作用强烈，河水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对富集；此外，两个时期的径流的补给来源不同。

4. 雪融水与地下水的比例呈现此消彼长的变化，这是由于雪融水的注入引起了河水同位素值的变化。总体而言，榆树沟流域春洪期河水有63%来自雪融水，37%来自地下水，雪融水是河水的补给主要来源。夏季洪水期地下水占河水比例的37.6%，降水在河水所占的比例为7.5%，冰川融水占河水的比例为54.9%，夏洪期河水的主要补给来源是冰川融水，其次是地下水，受降水的影响很小。

第6章 结论与展望

6.1 主要结论

1. 榆树沟流域春洪期和夏洪期河水和地下水样品的 pH 值均呈弱碱性；TDS 含量小于 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，属于弱矿化度水；阴、阳离子质量浓度序列为： $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ， $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ ，这主要是由于榆树沟的岩性的影响；主要离子类型均为 HCO_3^- - Ca^{2+} 。榆树沟流域春洪期和夏洪期地下水的 pH 值、盐度、TDS 和电导率均大于同时期的相应地表径流值，表明地下水在流动过程中发生了更强烈的水岩作用。受河流比降和流速的影响，离子日平均值的日间变化与日径流量的变化总体呈相反的关系。春洪期河流水化学基本只受到流域内岩石岩性和土壤，洪水量的调节作用很小；而夏洪期河流水化学受二者的共同作用。径流和地下水种离子主要来源于碳酸盐岩的风化，且以以方解石矿物的溶解作用为主。春洪期地下水的矿化度高低主要受 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 的控制；夏洪期，镁盐和钾盐的溶解浓度对该时期地下水 pH 值有一定的影响。春洪期地下水的阳离子交换不显著，而夏洪期地下水的阳离子交换频繁。流域春洪期地下水的离子主要源于 H_2CO_3 风化碳酸盐岩，受 H_2SO_4 风化碳酸盐岩的影响较小；夏洪期地下水的离子来源主要是碳酸盐风化，并伴有极少量的硅酸盐岩溶解。榆树沟流域春夏季大气降水的 pH 值大于 5.6，说明本研究区降水在采样时段内未发生酸雨的情况；阴、阳离子平均质量浓度从高到低分别是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ ，表明大气降水中的离子浓度顺序受陆源物质控制； SO_4^{2-} 是该地区春夏季大气降水的主要致酸物质。 Na^+ 和 K^+ 除部分与 Ca^{2+} 一样来源于陆源尘埃外，可能还有其它来源； SO_4^{2-} 与 NO_3^- 共同决定了降水酸度的大小；pH 值大小多种阴阳离子的共同作用。

2. 榆树沟流域春夏季大气降水同位素值有较大的变化幅度： $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围为 -14.65‰到 5.74‰， δD 变化范围为 -96.2‰到 44.23‰；极度干旱的气候特征使得该地区大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 出现了大于整个西北干旱区的现象。该地区干燥的气候以及降水的水汽来源的特殊性导致大气降水线截距和斜率都小于 8。榆树沟流域降水中同位素值的温度效应大于雨量效应，不存在雨量效应，这是因为榆树沟流域位于极端大陆性地区，流域山区水汽局地性循环显著；降水量大的同时气温也较高，导致降水过程中蒸发引起的同位素分馏效应，使得降水量大但同位素含量 δ 值没有明显降低。水汽来源的后向轨迹显示研究时段内研究区域水汽来源主要受平稳的西风环流控制，只有在春季偶尔有极地水汽的作用，不同的水汽来源是春季和夏季降水的同位素值出现不同值得原因之一；另一个原因是夏季较高的气温

使得同位素分馏效应显著,出现了夏季同位素富集的现象。春洪期地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的变化范围分别为 $-13.08\text{‰}\sim-13.74\text{‰}$, $-90.95\text{‰}\sim-94.88\text{‰}$, 夏洪期分别是 $79.47\text{‰}\sim-75.8\text{‰}$, $-11.98\text{‰}\sim-11.6\text{‰}$, 变化幅度很小,表明地下水的补给源环境相对稳定。春洪期地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 分布在地区大气降水线之下,说明春洪期地下水经历了一定程度的蒸发作用。夏洪期地下水氢氧同位素与河水存在重叠现象,明显反映了地下水与河水具有密切的水力关系。夏洪期的 d-excess 值高于春洪期,反映该流域地下水在夏洪期可能有不同于春洪期的补给来源。春洪期和夏季洪水期河水中 δD 的变化范围分别是 $-113.82\text{‰}\sim-98.37\text{‰}$, $-79.14\text{‰}\sim-70.59\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}$ 含量变化范围分别是 $-16\text{‰}\sim-14.3\text{‰}$ 和 $-12.23\text{‰}\sim-10.7\text{‰}$ 。夏季洪水期平均值较大,春洪期平均值较小。这是由于夏季的气温较高,蒸发作用强烈,河水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对富集;此外,两个时期的径流的补给来源不同。

3. 雪融水与地下水在河水中所占的比例呈现此消彼长的关系,导致了河水同位素值出现了明显的日周期变化。榆树沟流域春洪期河水有63%来自雪融水,37%来自地下水,雪融水是河水的补给主要来源。夏季洪水期地下水占河水比例的37.6%,冰川融水占54.9%,降水在河水中仅占7.5%,夏洪期河水的主要补给来源是冰川融水,其次是地下水,受降水的影响很小。

6.2 展望与不足

本文通过对榆树沟山区流域的大气降水、冰川融水、季节性积雪融水和地表水以及地下水的水化学和同位素特征研究,认识了区域水化学的演化机制,揭示了各水体间的相互转化关系,定量评估了榆树沟流域高海拔冰雪资源对本区水资源的影响和贡献,为以后进一步对该流域的水文水循环研究提供了数据支撑。但仍然存在一些不足之处,进一步的研究工作主要从以下几个方面开展和探讨:

1. 本研究的时间段较短,可以采取更长时间序列的样品进行研究,对流域各水体的水化学和同位素值的季节变化、影响因素进行研究,揭示其所指示的更深层次的环境意义。
2. 本文的采样点较单一,应该沿河流增加采样点的分布,分析水化学和同位素值的空间异质性,进一步研究其所反映的水循环特征。
3. 利用同位素值进行地下水循环特征,揭示地下水的补给来源、地下水年龄、地下水的时空演化特征。
4. 应该增加关于冰川径流的相关研究,探讨影响离子通量的主要因素,对于认识冰雪化学的尺度效应、海拔效应等具有重要意义。
5. 仅凭本研究的径流分割结果并不能完全的代表该流域各补给源对径流的贡献,需要对地下水、冰川融水、降水和河水进行短期的连续观测,绘制流域

流量过程线，与本文中的径流分割结果进行验证。

6. 通过对自然降水过程、出流过程(包括表面径流、壤中流和深层地下水)，土壤水分动态变化和植物水分等样品的同位素值的测定，建立研究区水文过程的水循环模型和产流机制。
7. 结合同位素分析法和相关的气象资料，建立研究区的大气水循环模型，更深入详细的说明其水汽来源，明确局地蒸发水汽和长距离输送水汽在整个降水水汽中所占的比例。

参考文献

1. 陈亚宁,杨青,罗毅,等.西北干旱区水资源问题研究思考[J].干旱区地理, 2012, 35(1):1-9.
2. Watson R, Zinyowera M, Moss R, et al. Impacts, adaptations and mitigation of climate change: scientific-technical analyses [M] //Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 1995: 248-249.
3. 若孜汗·塔依尔,骆光晓.气候变暖对哈密地区河川径流的影响分析[J].水资源研究, 2013, 34(1): 25-29.
4. Stallard R F, Edmond J M. Geochemistry of the Amazon: Influence of geology and weathering environment on the dissolved load [J]. Journal of Geophysical Research,1983,88 (C14) :9671-9688.
5. Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P., et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of the large rivers [J]. Chem. Geol., 1999, 159, 3-30.
6. Berner E K, Berner R A. The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment [M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1987.
7. Roy B, Gaillardet J, Allegre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering [J]. Geochimica et Geochimica Acta, 1999,63: 1277-1292.
8. Meybeck M. Global chemical-weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads [J]. American Journal of Science,1987,287(5):401-428.
9. Zhang Licheng, Dong Wenjiang. Geochemical characteristics of the river system in east China [J]. Geographical Research, 1990, 9 (2) : 67-75.
10. 陈静生,夏星辉.我国河流水化学研究进展[J].地理科学,1999,19(4):290-294.
11. 李大通,张之淦.核技术在水文地质中的应用指南[M].北京:地质出版社, 1990:1-287.
12. 卫克勤.同位素水文地球化学[J].地球科学进展,1992,7(5): 67-68.
13. 郭范,上官志冠,夏进.稳定同位素和元素组成判断潜水和雨后地表径流水的构成[J].地球化学,1994,23(1): 42-49.
14. 苏小四,林学钰,廖资生,等.黄河水 $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 和 ^3H 的沿程变化特征及其影响因素研究[J].地球化学, 2003,32(4): 349-356.
15. Price R M, Swart P K, Willoughby H E. Seasonal and spatial variation in the stable isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation in south Florida [J]. J Hydrol, 2008, 358:193-205.
16. Hunt R A, Coplen T B, Haas N L, et al. Investigating surface water-well interaction using stable isotope ratios of water [J]. Journal of Hydrology, 2005, 302:154-172.
17. Gopal Krishan, M S Mao, Rahul Jaiswal, et al. Southwest (SW) Monsoon Dynamics Study in

- Indo-Gangetic Plains Using Isotopic Techniques [J]. *Geology & Geosciences*, 2013, 2(2):1-4.
18. Kong Y L, Pang Z H. Evaluating the sensitivity of glacier rivers to climate change based on hydrograph separation of discharge [J]. *J. Hydrol.*, 2012, 434-435:121-129.
19. 骆光晓,艾力,祁先明,等. 榆树沟流域水文特征[J]. *新疆气象*, 2002, 25(5):19-20, 37.
20. 蔡云标.哈密市榆树沟流域地表水天然水化学特征分析[J]. *新疆水利*,2012(5):9-11.
21. 张洪艳,刘虹.新疆榆树沟流域水文水资源分析[J].*黑龙江水利科技*,2011,39(5):8-9.
22. 马雪娟,骆光晓.气候变化对榆树沟流域径流的影响分析[J].*中国水运*,2009,9(10):190-193.
23. 温小虎, 仵彦卿, 常娟, 等. 黑河流域水化学空间分异特征分析 [J]. *干旱区研究*,2004,21(1):1-6.
24. 余秋生,张发旺,韩占涛,等.地球化学模拟在南北古脊梁岩溶裂隙水系统划分中的应[J].*地球学报*,2005,26(4): 375-380.
25. 孙媛媛,季宏兵,罗健美,等.赣南小流域的水文地球化学特征和主要风化过程[J]. *环境化学*,2006,25(5) : 550-557.
26. 王亚军,王岚,许春雪,等.长江水系水文地球化学特征及主要离子的化学成因[J].*地质通报*, 2010, 29(2/3): 446-456.
27. 夏星辉,陈静生,蔡绪贻.应用MAGIC模型分析长江支流沱江主要离子含量的变化趋势[J].*环境科学学报*,1999,19(3) :246-251.
28. 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.
29. Frumkin A, Fischhendler I. Morphometry and distribution of isolated caves as a guide for phreatic and confined pale hydrological conditions [J]. *Geomorphology*, 2005, 67: 457-471.
30. Markich S J, Brown P L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 217(3): 201-230.
31. 刘丛强, 2007.生物地球化学过程与地表物质循环[M].科学出版社.
32. Raymond, P.A., Oh, N.H. Turner, R.E., Broussard, W. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River [J]. *Nature*, 2008, 451:449-452.
33. 乐嘉祥,王德春.中国河流水化学特征[J].*地理学报*, 1963,29(1):2-11.
34. 刘培桐,王华东,潘宝林,等.岱海盆地的水文化学地理[J].*地理学报*,1965,31(1): 36-61.
35. Hu. M.H. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*, 1985, 298:550-553.
36. Hu, M.H., Stallard, R.F., Edmond, J.M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*,1982, 298,550-553.
37. 许越先.中国入海离子径流量的初步估算及影响因素分析[J].*地理科学*,1984,4(3):213-217.
38. 张立成,董文江.我国东部河水的化学地理特征[J].*地理研究*,1990,14(4):306-314.

39. 陈静生,李远辉,乐嘉祥等.我国河流的物理与化学侵蚀作用[J].科学通报,1984(15): 932-936.
40. 朱启疆,汪家兴.滹沱河和滏阳河水文化学特点的对比研究[J].北京师范大学学报(自然科学版),1963,(3):89-108.
41. 张群英,林峰,李迅等.中国东南沿海地区河流中的主要化学成分及其入海通量[J].海洋学报,1985,7(5):561-566.
42. 陈静生,陈梅海.南岛河流主要离子化学特征和起源[J].热带地理,1992,12(3):272-281.
43. 陈静生,夏星辉,蔡绪贻.川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势分析[J].中国环境科学,1998,18(2): 131-135.
44. Chen J S, Wang F Y, Xia X H. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. Chemical Geology, 2002, 187: 231-255.
45. Wu L, Huh Y, Qin J, et al. Chemical weathering in the upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(22):5279-5294.
46. Chetelat B, Liu C, Zhao Z, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008, 72: 4254-4277.
47. Guo, H., Simpson, I. J., Ding, A.J., et al. Carbonyl sulfide, dimethyl sulfide and carbon disulfide in the Pearl River Delta of southern China: Impact of anthropogenic and biogenic sources[J]. Atmospheric Environment, 2010,44 (31): 3805-3813.
48. Kang Shichang, Mayewski Paul A., Qin Dahe. Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, central Himalayas [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38 (18):2819-2829.
49. 章申,于维新.珠穆朗玛峰地区冰化学特征.珠穆朗玛峰地区科学考察报告1966-1968(自然地理) [M].科学出版社, 1975, 102-123.
50. 章申.珠穆朗玛峰高海拔地区冰、雪中的微量元素[J].地理学报,1979,33(1): 12-17.
51. 章申,吴紫旺.希夏邦马峰地区自然水(冰雪融水)的水化学特征[M].希夏邦马峰地区科学考察报告,中国希夏邦马峰登山队科学考察队,科学出版社, 1982, 92-97.
52. 蒲健辰,王平,皇翠兰,等.长江江源地区冰川冰、雪、水的化学特征[J].环境科学,1986 9(4):14-19.
53. 王平,刘智.阿尔泰山友谊峰地区冰、雪及其受冰川融水补给径流中的微量元素含量[J].环境科学, 1982,3(3): 33-35.
54. 骆鸿珍.天山乌鲁木齐河源 1 号冰川的水化学特征[J].冰川冻土,1983,5(2):55-63.
55. 张文敬,王平.南迎巴瓦峰地区冰川冰、雪、水的地球化学特征[J].山地

- 究,1984,3(3):155-164.
56. 王立伦,王平,苏珍,等.横断山冰川地球化学特征[J].地理研究, 1989,8(3): 66-77.
57. 皇翠兰,段克勤,蒲健辰.青藏高原希夏邦马冰芯中阴阳离子的研究[J],1998,17(5):500-503.
58. 刘风景,Mark Williams,程国栋,等.天山乌鲁木齐河融雪和河川径流的水文化学过程[J].冰川冻土,1999,21(3):213-219.
59. Li, Z., Edwards, R., Mosley-Thompson, E., et al. Seasonal variability of ionic concentrations in surface snow and elution processes in snow-firn packs at the PGPI site on Urumqi glacier No. 1. eastern Tien Shan. China [J]. *Annals of Glaciology*, 2006, 43: 250-256.
60. 王飞腾.天山乌鲁木齐河源]号冰川PGPI雪层剖面特征及演化研究[D].博士学位论文, 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 2006.
61. 冯芳,李忠勤,张明军等.天山乌鲁木齐河源区径流水化学特征及影响因素分析[J].资源科学,2011,33(12):2238-2247.
62. McDonnell, J. J., McGuire, K., Aggarwal, P., et al. How old is the water? Open questions in catchment transit time conceptualization, modelling and analysis [J]. *Hydrological Processes*. 2010, 24(12): 1745-1754.
63. Dincer, T. The use of oxygen-18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes [J].*Water Resources Research*, 1968, 4:1289-1306.
64. 庞洪喜,何元庆,张忠林等.季风降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 与季风水汽来源[J].科学通报, 2005, 50(20):2263-2266.
65. Kong Yanlong, Pang Zhonghe, Froehlich Klaus, 2013. Quantifying recycled moisture fraction in precipitation of an arid region using deuterium excess [J]. *Tellus B*, 2013, 65, 19251, <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.19251>.
66. Maloszewski, P and Zuber. A. Determining the turnover time of ground-water systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability [J]. *Journal of Hydrology*, 1982, 57(3-4): 207-231.
67. McGuire, K.J., DeWalle, D.R., Gburek, W.J. Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians [J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 261:132-149.
68. Smerdon, B.D., Allen, D.M., Grasby, S.E., et al. An approach for predicting groundwater recharge in mountainous watersheds [J]. *Journal of Hydrology*, 2009,365:156-172.
69. Davis, A., Ashenberg, D. The aqueous geochemistry of the Berkeley Pit, Butte, Montana, USA. *Applied [J]. Geochemistry*,1989, 44:23-36.
70. Winograd. I J., Riggs. A.C., Coplen, T.B. The relative contributions of summer and cool-season precipitation to groundwater recharge, Spring Mountains, Nevada, USA [J].

- Hydrogeology. J., 1998, 6:77-93.
71. Musgrove, M., Stern, L.A., Banner, J.L. Spring water geochemistry at Honey Creek State Natural Area, central Texas: Implications for surface water and groundwater interaction in a karst aquifer [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 388, 144-156.
72. Dansgaard W. The abundance of ^{18}O in atmospheric water and water vapor [J]. *Tellus*, 1953, 5(4): 461-469.
73. Friedman I, Machta L, Soller R. Water-vapor exchange between a water droplet and its environment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1962, 67:2761-2767.
74. Craig H. Isotopic variation in meteoric waters [J]. *Science*, 1996, 133:1702-1703.
75. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, 16: 436-468.
76. Y. Yurtsever. Worldwide survey of stable isotopes in precipitation [J]. *Rep. Sect. Isotope Hydrol. IAEA*, 1975, November:40.
77. Yapp C J. A model for the relationship between precipitation D/H ratios and precipitation intensity [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1982, 87(C12):9614-9620.
78. 王恒纯. 同位素水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 49-50.
79. Siegenthaler U, Oeschger H. Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude [J]. *Nature*, 1980, 285:314-317.
80. 于津生, 虞福平, 刘德平. 中国东部大气降水中氢氧同位素组成[J]. *地球化学*, 1987, 16(1): 22-26.
81. 李真, 姚檀栋, 田立德, 等. 慕士塔格冰川地区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的时空变化特征[J]. *中国科学(D辑)*, 2006, 36(1):17-22.
82. 庞洪喜. 南亚季风海洋型冰川区水体稳定同位素研究[D]. 博士学位论文, 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 2006.
83. Rozanski K, C Sonntag, K O Munnich. Factors controlling stable isotope composition of European precipitation [J]. *Tellus*, 1982, 34 (2):142-150.
84. Salati E, Dallolio A, Matsui E. Recycling of water in the Amazon basin: an isotopic study [J]. *Water Resources Reserch*, 1979, 15(5): 1250-1258.
85. Jouzel J, G L Russell, R J Suozzo, et al. Simulations of the δD and $\delta^{18}\text{O}$ atmospheric cycles using the NASA GISS general circulation model: the seasonal cycle for present-day conditions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92 (D12):14,739-14,760.
86. Joussaume S, R Sadourny, J Jouzel. A general circulation model of water isotope cycles in the atmosphere [J]. *Nature*, 1984, 311: 24-29.
87. Charles C D, Rind D, Healy R, et al. Tropical cooling and the isotopic composition of precipitation general circulation model simulations of the ice age climate [J]. *Climate*

- Dynamics, 2001, 17: 489-502.
88. Sengupta S, Sarkar A. Stable isotope evidence of dual (Arabian Sea and Bay of Bengal) vapour sources in monsoonal precipitation over north India [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 250: 511-521.
 89. Yamanaka T, Tsujimura M, Oyunbaatar D, et al. Isotopic variation of precipitation over eastern Mongolia and its implication for the atmospheric water cycle [J]. *J Hydrol*, 2007, 333: 21-34.
 90. 章申, 于维新, 张青莲. 我国西藏南部珠穆朗玛峰地区冰雪中氘和重氧的分布[J]. *中国科学*, 1973(4): 430-433.
 91. 林瑞芬, 卫克勤. 北京及上海降水的同位素组成. 中国科学院地理化学研究所年报 (1980-1981) [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1982: 39-41.
 92. 郑淑慧, 侯发高, 倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素的研究[J]. *科学通报*, 1983(13): 801-806.
 93. 卫克勤, 林瑞芬, 王志祥. 北京地区降水中的氘、氧-18、氙含量[J]. *中国科学(B辑)*, 1982(8): 754-757.
 94. 卫克勤, 林瑞芬. 论季风气候对我国雨水同位素组成的影响[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 33-41.
 95. Zhang X P, Nakawo M, Fujita K, et al. The variation of precipitation D and ^{18}O in Langtang Valley, Himalayas [J]. *Science in China, Ser D*, 2001, 31(3): 206-213.
 96. 章新平, 中尾正义, 姚檀栋, 等. 青藏高原及其毗邻地区降水稳定同位素成分的时空变化[J]. *中国科学(D辑)*, 2001, 31(5): 353-361.
 97. Tian L D, Masson-Delmotte V, Stievenard M et al. Tibetan Plateau summer monsoon northward extent revealed by measurements of water stable isotopes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001a, 106(D22): 28081-28088.
 98. Tian L D, Yao T D, Schuster P F et al. Oxygen-18 concentrations in recent precipitation and ice cores on the Tibetan Plateau [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D9): 4293-4302.
 99. 庞洪喜, 何元庆, 张忠林. 季风降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 与高空风速关系[J]. *科学通报*, 2004, 49(9): 905-908.
 100. 田立德, 姚檀栋, White J W C, 等. 喜马拉雅山中段过量氘与西风带水汽输送有关[J]. *科学通报*, 2005, 50(7): 669-672.
 101. 田立德, 马凌龙, 余武生, 等. 2008. 青藏高原东部玉树降水中稳定同位素季节变化与水汽输送[J]. *中国科学: D辑*, 31(3): 986-992.
 102. 柳鉴容, 宋献方, 袁国富, 等. 西北地区大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征及水汽来源[J]. *地理学报*, 2008, 63(1): 12-22.

103. 李小飞,张明军,李亚举,等.西北干旱区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其水汽输送[J].环境科学, 2012,33(3):711-719.
104. Liu, J., Song, X., Sun, X., et al. and co-authors. Isotopic composition of precipitation over Arid Northwestern China and its implications for the water vapour origin [J]. J. Geogr.Sci. 2009, 19, 1641-1674.
105. 陈中笑,程军,郭品文,等.中国降水稳定同位素的分布特点及其影响因素[J].大气科学学报, 2010,33(6):667-679.
106. 侯典炯,秦翔,吴锦奎,等.乌鲁木齐大气降水稳定同位素与水汽来源关系研究[J].干旱区资源与环境,2011,25(10):136-142.
107. Zhao L J,Yin L,Xiao H L,et al.Isotopic evidence for the moisture origin and composition of surface runoff in the headwater of the Heihe River basin [J]. Chinese Sci Bull, 2011, 30(4):406-416.
108. 吴锦奎,杨洪越,叶柏生,等.同位素技术在流域水文研究中的重要进展[J].冰川冻土, 2008, 30(6):1024-1032.
109. Dincer T, Al-Mugrin W, Zimmermann V. Study of the infiltration and recharge through the sand dunes in arid zones with special reference to the stable isotopes and thermo-nuclear tritium [J]. Journal of hydrology, 1974, 23:79-109.
110. Bottomley J, Craig D, Johnston L M. $\delta^{18}\text{O}$ studies of snowmelt runoff in a small Precambrian Shield watershed-implications for streamwater acidification in acid-sensitive terrain [J]. Journal of Hydrology, 1986, 88:213-234.
111. Simpson H I, Herczeg A L. Stable isotopes as an indicator of evaporation in the River Murray, Australia [J]. Water Resources Research, 1991, 27:1925-1935.
112. McCarthy K A, McFarland W D, Wilkinson J M, et al.The dynamic relationship between ground water and the Columbia River: using deuterium and oxygen-18 as tracers [J]. Journal of Hydrology, 1992, 135:1-12.
113. Katz B G, Coplen T B, Bullen T D. Use of Chemical and Isotopic Tracers to Characterize the Interactions Between Ground Water and Surface Water in Mantled Karst [J]. Ground Water, 1997, 35:1014-1028.
114. Harrington G A, Cook P G, Herczeg A L. Spatial and Temporal Variability of Ground Water Recharge in Central Australia: A Tracer Approach [J]. Ground Water, 2002, 40(5): 518-528.
115. Weyhenmeyer C E, Burns S J, Waber H N. Isotope study of moisture sources, recharge areas, and groundwater flow paths within the eastern Batinah coastal plain, Sultanate of Oman [J]. Water Resource Res, 2002, 38(10): 1184-1206.
116. 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:D辑(地球科学), 2007, 37(1):102-110.
117. 顾慰祖,陆家驹,谢民等.乌兰布和沙漠北部地下水资源的环境同位素探讨[J].水科学进展,2002,13(3):326-332.
118. Tian L D, Yao T D, Numaguti A et al. 2001b. Relation between stable isotope in monsoon precipitation in southern Tibetan Plateau and moisture transport history [J]. Science in China (Series D), 44(Supp.): 267-274.
119. Tian L D, Yao T D, MacChine K, et al. Stable isotopic variations in west China: A consideration of moisture sources [J]. Journal of Geophysical Research, 2007,112:D10112.
120. 章新平,姚檀栋,田立德等.乌鲁木齐河流域不同水体中的氧稳定同位素[J].水科学进展,2003,14(1): 50-56.
121. 张应华,仵彦卿,丁建强等. 运用氧稳定同位素研究黑河中游盆地地下水与河水转化[J]. 冰川冻土, 2005, 27(1):106-110.
122. 陈宗宇,万力,聂胜龙,等.利用稳定同位素识别黑河流域地下水的补给来源[J].水文地质工程地质,2006,6:9-14.
123. 陈建生,赵霞,盛雪芬等.巴丹吉林沙漠湖泊群与沙山形成机理研究[J].科学报,2006,51(23):2789-2796.
124. 姚檀栋,周行,杨晓新,等.印度季风水汽对青藏高原降水和河水中 $\delta^{18}\text{O}$ 高程递减率的影响[J].科学通报, 2009,54(15):2124-2130.
125. 高晶,姚檀栋,田立德等,2008.羊卓雍错流域湖水氧稳定同位素空间分布特征[J].冰川冻土, 30(2):338-343.
126. 杨晓新,徐柏青,杨威,等.藏东南不同季节水体中氧同位素的高程递减变化研究[J].科学通报,200,54(15):2140-2147.
127. 章新平,谢自楚,姚檀栋.降落雨滴中稳定同位素比率变化的数学模拟[J].气象学报,1998,56(1):87-95.
128. 包为民.胡海英,王涛等.蒸发皿中水面蒸发氢氧同位素分馏的实验研究[J].水科学进展,2008,9(6):780-785.
129. 赵墨田.同位素质谱仪技术进展[J].现代科学仪器,2012,5:5-19.
130. 武选民.西北黑河下游额济纳盆地地下水系统研究[J].水文地质工程地质,2003,29(2): 30-33.
131. Dincer T, Payne BR, Florkowski T, et al. Snowmelt runoff from measurements of Tritium and Oxygen-18[J]. Water Resource Research,1970, 6:110-124.
132. Fritz P, Cherry JA, Weker KU, et al. Storm runoff analysis using environmental isotopes and major ions. In: Interpretation of environmental isotopes and hydrochemical data in groundwater hydrology [J]. IAEA, Vienna, 1976, 111-131.

133. Martinec, J. Subsurface flow from snowmelt traced by Tritium [J]. Water Resources Research, 1975, 11(3):496-498.
134. Sklash M G, Farvolden R N, Fritz P. A Conceptual Model of Watershed Response to Rainfall Developed Through the Use of Oxygen-18 as a Natural Tracer [J]. Journal of Earth Science, 1976, 13: 271- 283.
135. Buttle J M. Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. Progress in Physical Geography, 1994, 18:16-41.
136. Uhlenbrook S, Hoeg S. Quantifying uncertainties in tracer-based hydrograph separations: a case study for two-, three and five-component hydrograph separations in a mountainous catchment [J]. Hydrological Process, 2003, 17: 431-453.
137. Goller R, Wilcke W, Leng M J, et al. Tracing water paths through small catchments under a tropical montane rain forest in south Ecuador by an oxygen isotope approach [J]. Journal of Hydrology, 2005, 308: 67-80.
138. Genereux D. Quantifying uncertainty in tracer-based hydrograph separations [J]. Water Resource Research, 1998, 34:915-919.
139. Maule C P, Stein J. Hydrologic Flow Path Definition and Partitioning of Spring Meltwater [J]. Water Resource Research, 1990, 26: 2959-2970.
140. Tipler P A. Physik. Lehrbuch, Spektrum der Wissenschaften [M]. Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Germany, 1994.
141. Mast A M, Kendall C, Campbell D H, et al. Determination of hydrological pathways in an alpine-subalpine basin using isotopic and chemical tracers, Loch Vale Watershed, Colorado, USA [J]. IAHS Publication, 1995, 228: 263-270.
142. Laudon H, Hemond H F, Krouse R, et al. Oxygen-18 fractionation during snowmelt: Implications for spring flood hydrograph separation [J]. Water Resource Research, 2002, 38: 40.1-40.10.
143. Gu Weizu. A case study on the hydrological significance of stable isotope data on alpine catchments with snow cover and glaciers, Xinjiang, China [C] // Snow and Glacier Hydrology (Proceedings of the Kathmandu Symposium). IAHS Publication, 1993.
144. 顾慰祖, 谢民. 同位素示踪划分藤桥流域流量过程线的试验研究[J]. 水文, 1997(1):29-32, 23.
145. 瞿思敏, 包为民, 石朋, 等. 同位素流量过程线分割研究进展与展望[J]. 水电能源科学 2006, 24(1): 80-83.
146. Liu Y H, Fan N J, An S Q, et al. Characteristics of water-isotopes and hydrograph separation during the wet season in the Heishui River, China [J]. Journal of Hydrology, 2008, 353: 314-321.

147. 吕玉香,胡伟,罗顺清,等.流量过程线划分的同位素和水文化学方法研究进展[J].水文, 2010,30(1):7-13.
148. 孔彦龙,庞忠和.高寒流域同位素径流分割研究进展[J].冰川冻土,2010,32(3):619-626.
149. 蒲焘,何元庆,朱国锋,等.丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素[J].环境科学,2012,33(1):48-54.
150. 王荣军.基于环境同位素的融雪期径流分割-以天山北坡军塘湖流域为例[D].硕士学位论文,新疆大学,2013.
151. 吉锦环,葛新娟,邢兰辉等.哈密盆地典型河流枯季径流分析[J].新疆水利,2005,5:35-38.
152. 吕惠萍,吉锦萍,吴江涛等.哈密地区地表水资源质量及变化趋势[J].新疆水利,2007,2:5-7.
153. 骆光晓,尹进莉,祁先明等.哈密地区地表水资源质量现状[J].水资源研究,2007,28(4):20-22.
154. 新疆哈密市地方志编纂委员会编.哈密县志[M].乌鲁木齐:新疆人民出版社,1990.
155. 中国科学院兰州冰川冻土研究所.中国冰川目录(III)-天山山区(东部散流内流区)[M].北京:科学出版社,1986:69-70.
156. 李忠勤,李开明,王林. 新疆冰川近期变化及其对水资源的影响研究[J]. 第四纪研究,2010, 30(1): 96-106.
157. 骆光晓,刘莉,吴力平. 伊吾河流域水文特性分析[J].干旱区地理,1999,22(1):47-52.
158. 沈照理,朱宛华,钟佐.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1993:1-100.
159. Rao N S. Geochemistry of groundwater in parts of GunTur district, Andhra Pradesh, India[J]. Environmental Geology,2002,(41):552-562.
160. Xu H, Hou Z H, An Z S, et al. Major ion chemistry of waters in Lake Qinghai catchment, NE Qinghai-Tibet plateau, China [J]. Quaternary International, 2010, 212:35-43.
161. R. Umar, A. Absar. Chemical characteristics of ground-water in parts of the Gambhir river basin, Bharatpur district, Rajasthan, India [J]. Environmental Geology,2003,(44): 535-544.
162. E. Lakshmanan, R. Kannan, M. Senthil Kumar. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram district Tamil Nadu of India [J]. Environmental Geosciences, 2003, 10(4): 157-166.
163. Kumar K, Miral M S, Joshi S, et al., 2009. Solute dynamics of meltwater of Gangotri Glacier, Garhwal Himalaya, India [J]. Environmental Geology, 2009, 58:1151-1159.
164. 鞠建廷,朱立平,汪勇,等.藏南普莫雍错流域水体离子组成与空间分布及其意义[J].湖泊科学, 2008, 20(5):591-599.
165. Qin J H, Huh Y, Edmond J M, et al. Chemical and physical weathering in the Min Jiang,a headwater tributary of the Yangtze River [J]. Chemical Geology, 2006, 187:53-69.
166. 温小虎,仵彦卿,苏建平,等.额济纳盆地地下水盐化特征及机理分析[J].中国沙漠,

- 2006,26(5):836-841.
167. Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. Science,1970,170 (3962):1088-1090.
168. 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(10): 1657-1676.
169. Merlivat L, Jouzel J. Global climate interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation [J]. *Geophys Res*, 1979, 84:5029-5033.
170. Clark I, Fritz P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology* [M]. Lewis Publishers, 1997.
171. 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.
172. Cameron, E.M., Hall, G.E.M., Veizer, J., et al. Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major riversystem : Fraser River, British Columbia, Canada [J]. *Chemical Geology*, 1995, 122(1-4):149-169. doi:10. 1016/0009-2541(95)00007-9.
173. Torgersen, T. Isotopic composition of river runoff on the U.S. east coast: evaluation of stable isotope versus salinity plots for coastal water mass identification. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 84 (C7):3773-3775.
174. Fenn C R. Electrical conductivity. In: Cornell AM, Clakr MJ, eds. *Glacier fluvial Sediment Transfer: An Alpine Perspective* [M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1987:377-414.
175. Mitamura O, Seike Y, Kondo K, et al. First investigation of ultra-oligotrophic alpine Lake Puma Yumco in the pre-Himalaya, China [J]. *Limnology*, 2003, 4:167-175.
176. Murakami T, Terai H, Yoshiyama Y, et al. The second investigation of Lake Puma Yum Co located in the Southern Tibetan Plateau, China [J]. *Limnology*, 2007, 8:331-335.
177. Hopkinson C, English M C. Spatio-temporal variations of $\delta^{18}\text{O}$ isotope signatures of hydrological components within a glacierised mountainous basin [A]. In: *Proceedings of the 58th Eastern Snow Conference* [C]. Ottawa, Ontario, Canada, 2001.
178. Liu F J, Williams M W, Caine N. Source waters and flow paths in an alpine catchment, Colorado Front Range, United States [J]. *Water Resources Research*, 2004, 40: W09401, doi:10.1029 /2004WR003076.
179. 魏振枢. *环境水化学* [M]. 北京:化学工业出版社 教材出版中心, 2001:82-84.
180. 陈静生. *河流水质原理及中国河流水质* [M]. 北京:科学出版社, 2006:10 -50.
181. 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(5):997-1009.

182. Hussein, M.T. Hydrochemical evaluation of groundwater in the Blue Nile Basin, eastern Sudan, using conventional and multivariate techniques [J]. *Hydrogeology Journal*, 2004, 12, 144-158.
183. Su, Y., Zhu t G., Feng, Q et al. Environmental isotopic and hydrochemical study of groundwater in the Ejina Basin, northwest China [J]. *Environmental Geology*, 2009, 58, 601-614.
184. Edmunds W M. Geochemistry's vital contribution to solving water resource problems [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 1058-1073.
185. 翟远征,王金生,滕彦国.北京市泉水的水化学、同位素特征及其指示作用[J].*地质通报*,2011,30(9):1442-1449.
186. 杨丽芝,张光辉,胡乃松,等. 利用环境同位素信息识别鲁北平原地下水的补给特征[J].*地质通报*,2009,28(4):515-521.
187. Karro E, Marandi A, Vaikmae. The origin of increased salinity in the Cambrian-Vendian aquifer system on the Kopli Peninsula, Northern Estonia [J]. *Hydrogeol. J.*, 2004, 12:424-435.
188. Deutsch W J. Groundwater geochemistry fundamentals and applications to contamination [M]. Boca Raton:Lewis Publisher,1997:3-73.
189. Salama R B, Otto C J, Fitzpatrick R W. Contributions of groundwater conditions to soil and water salinization [J]. *J. Hydrol.*, 1999, 7:46-64.
190. 章光新,邓伟,何岩,等. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律[J]. *水科学进展*, 2006,17(1):20-28.
191. 蒲焘. 基于水化学与同位素的典型海洋型冰川流域水文过程研究[D].博士学位论文,兰州大学, 2013.
192. Garcial M G, Del H M, Blesa M A. Geochemistry og groundwater in the alluvial plain of Tucuman province Argentina[J]. *Journal of Hydrology*, 2001,9:597-610.
193. 康世昌, 丛志远. 青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展[J]. *冰川冻土*, 2006, 28(3): 371-379.
194. Tiwaria S, Kulshrestha U C, Padmanabhamurty B. Monsoon rain chemistry and source apportionment using receptor modeling in and around National Capital Region (NCR) of Delhi, India [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(27): 5595-5604.
195. Wang Y, Wai K M, Gao J, et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 2959-2970.
196. Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, et al. Chemical composition of wet precipitation at the

- background EMEP station in Viznar Granada, Spain (2002-2006) [J]. Atmospheric Research, 2010, 96 (2-3): 408-420.
197. Galloway J N. The composition of precipitation in remote area [J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(11):8771-8786.
198. Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan [J]. Atmospheric Research, 2005, 78(1-2): 1-12.
199. Li Y, Yu X L, Cheng H B, et al. Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007 [J]. Atmospheric Research, 2010, 96(1): 173-183.
200. 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学第二版[M].北京:高等教育出版社,2006,365-446.
201. 王璟.大气降水中离子化学特征及来源分析[J].环境科学与管理,2012,37(3):73-92.
202. 姚檀栋,盛文坤,杨志红,等.青藏高原的雪冰化学研究[A].青藏高原冰川气候与环境[C].北京:科学出版社,1993,8-15.
203. 牛戣文,顾骏强,俞向明,等.有机酸对长江三角洲大气背景区降水酸化的影响[J].中国环境科学, 2010,30(2):150-154.
204. 蔺晖钧.四川三个典型地区大气降水化学特征初步探讨[D].博士学位论文, 四川农业大学, 2011.
205. IAEA/WMO. Global network for isotopes in precipitation (EB/OL) [J]. <http://isohis.iaea.org>,2001.
206. Liu, J R, Song, X F, Yuan, G F, et al. Stable isotopic compositions of precipitation in China [J]. Tellus B, 2014, <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v66.22567>.
207. Araguás-Araguás L, Froehlich K, Rozanski K. Stable isotope composition of precipitation over southeast Asia [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103(D22): 28721-28742.
208. 吴旭东. 成都地区大气降水稳定同位素组成反应的气候特征 [J]. 地质学报, 2009, 29(1): 52-54, 58.
209. 章新平, 姚檀栋. 青藏高原东北地区现代降水中 δD 与 $\delta^{18}O$ 的关系研究 [J]. 冰川冻土, 1996, 18(4): 360-365.
210. Schotterer U, Frohlich K, Gaggeler H W, et al. Isotope records from Mongolian and alpine ice cores as climate indicators [J]. Climatic Change, 1997, 36: 519-530.
211. Kohn M J, Welker J M. On the temperature correlation of $\delta^{18}O$ in modern precipitation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 231(1-2): 87-96.
212. Yu W S, Yao T D, Tian L D, et al. Relationships between $\delta^{18}O$ in precipitation and air temperature and moisture origin on a south-north transect of the Tibetan Plateau [J]. Atmospheric Research, 2008, 87(2): 158-169.

213. Armengaud A, Koster R D, Jouzel J, et al. Deuterium excess in Greenland snow: analysis with simple and complex models. *J Geophys Res*, 1998, 103(D8):8947-8953.
214. 田立德,姚檀栋,孙维贞,等.青藏高原中部降水稳定同位素变化与季风活动[J].地球化学,2001,30(3):217-222.
215. Welker J M. Isotopic ($\delta^{18}\text{O}$) characteristics of weekly precipitation collected across the USA: An initial analysis with application to water source studies [J].*Hydrol Process*, 2000, 14:1449-1464.
216. Ichiyanagi K, Yamanaka M. International variation of stable isotopes in precipitation at Bangkok in response of El Nino Southern Oscillation [J].*Hydrol Process*, 2005, 19:3413-3423.
217. Ding Hongwei, Zhang Ju, Lu Zhi, et al. Characteristics and Cycle Conversion of Water Resources in the Hexi Corridor [J]. *Arid Zone Research*, 2006, 23(2):241-248.
218. Longinelli A, Anglesio E, Flora O, et al. Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events [J].*J Hydrol*, 2006, 329:471-476.
219. Zhang Xinping, Liu Jingmiao, Tian Lide, et al. Variations of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation along vapor Transport Paths over Aisa [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2004, 59(5):699-708.
220. Liu Xiangchao, Song Xianfang, Xia Jun, et al. A study on oxygen isotope in Precipitation of Dongtaigou basin in Chao and Bai river basin [J]. *Geographical Research*, 2005, 24(2):196-205.
221. Liu Xin, Song Xianfang, Xia Jun, et al. Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes and Preliminary Analysis of Vapor Source for Precipitation in Chabagou Catchment of the Loess Plateau [J]. *Resources Science*, 2007, 29(3):59-66.
222. Pang H X, He Y Q, Zhang Z L, et al. The origin of summer monsoon rainfall at New Delhi by deuterium excess [J].*Hydrol Earth Syst Sci*, 2004, 8(1):115-118.
223. Yu W S, Yao T D, Tian L D, et al. Relationships between $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation and air temperature and moisture origin on a south-north transect of the Tibetan Plateau [J]. *Atmos Res*, 2008, 87:158-169.
224. Gonfiantini R. Environmental isotopes in lake studies: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry [J].*The Terrestrial Environment* (Amsterdam: Elsevier), 1986, 2:113-168.
225. Landon H, Slaymaker O. Hydrograph separation using isotope, silica and electrical conductivity: an alpine example [J]. *Journal of Hydrology*, 1997, 201(2):82-101.
226. Ogunkoya O O, Jenkins A. Analysis of Storm Hydrograph and Flow Pathways Using a Three-component Hydrograph Separation Model [J]. *J. Hydrol.*, 1993, 142: 71-88.
227. Jenkins A, Ferrier R C, Ogunkoya Y O, et al. A Case Study in Catchment Hydrochemistry;

- Conflicting Interpretations from Hydrological and Chemical Observations [J]. *Hydrol. Processes*, 1994, 8(4): 335-349.
228. Butte J M. Isotope Hydrograph Separation of Runoff Sources [J]. *Encyclopedia of Hydrological Sciences*, 2006, 116:1-12.
229. Zhang Y H, Song X F, Wu Y Q. Use of oxygen-18 isotope to quantify flows in the upriver and middle reaches of the Heihe River, Northwestern China [J]. *Environmental Geology*, 2009, 58: 645-653. DOI:10.1007/s00254-008-1539-y.
230. Tiper P. Physik Lehrbuch, Spektrum der Wissenschaften [M]. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
231. Hooper RP, Christophersen N, Peters NE. Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members-an application to the Panola Mountain catchment, Georgia, USA [J]. *Journal of Hydrology*, 1990, 116: 321-343.
232. Genereux D P. Quantifying uncertainty in tracer-based hydrograph separation [J]. *Water Resources Research*, 1998, 34(4): 915-919.
233. Peters, D. G., J. M. Hayes, G. M. Hieftje. *Chemical Separations and Measurements: Theory and Practice of Analytical Chemistry*, 1974:19-22, W. B. Saunders, Philadelphia, Pa.
234. Meyer, S. L. *Data Analysis for Scientists and Engineers* [M]. John Wiley, New York, 1975.
235. Taylor, J. R. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements* [M]. Univ. Sci. Books, Mill Valley, Calif, 1982.
236. Kline, S. J. The purposes of uncertainty analysis [J]. *J. Fluids Eng.*, 1985, 107, 153-160.
237. Pu Tao, He Yuanqing, Zhu Guofeng, et al. Characteristics of water stable isotopes and Hydrograph separation in Baishui catchment during the wet season in Mt.Yulong region, south western China [J]. *Hydrol. Process*, 2012, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/hyp.9479/full.html>.

个人简历

王晓艳，女，汉族，1984年6月出生，籍贯山东省临沂市

主要学历：

2003.9~2007.7 陕西师范大学、环境科学专业，获得学士学位；

2008.9~2011.7 西安工程大学、环境工程专业，获得硕士学位；

2011.9~至今 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所、自然地理专业，攻读博士学位。

主要学术活动和野外考察情况：

1. 2011年8月参加“冰川定位观测研究”国际学术研讨会；
2. 2013年4-8月进行天山哈密榆树沟流域冰川及水文考察；
3. 2012-2014年1月参加中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室学术年会。

参加课题情况：

1. 国家重大科学研究计划项目(超级973项目)，课题编号：2013CBA01801；
2. 国家自然科学基金委青年基金，课题编号：41201065；
3. 冰冻圈国家重点实验室自主项目，课题编号：SKLCS-ZZ-2012-01-01；
4. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所青年人才基金，课题编号：51Y251B51。

获奖情况：

1. 2015年获得中国科学院大学朱李月华优秀博士生奖；
2. 2014年获得中国科学院大学“三好学生”称号；
3. 2013年获得中国科学院大学“三好学生”称号；
4. 2013年获第五届“天山杯”国际学术研讨会学术报告二等奖；
5. 2010年西安工程大学优秀研究生称号。

攻读博士期间写作论文情况

1. **Xiaoyan Wang**, Zhongqin Li. Characteristics of atmospheric precipitation isotopes and isotopic evidence for the moisture origin in Yushugou River basin, Eastern Tianshan Mountains, China. Quaternary International. DOI: 10.1016/j.quaint.2014.12.023.
2. **Xiaoyan Wang**, Zhongqin Li, Edwards Ross, Ruozihan-Tayier, et al. Characteristics of water isotopes and hydrograph separation during the spring flood period in Yushugou River basin, Eastern Tianshans, China. Journal of Earth System Science, 2015, 124(1):115-124.
3. **Xiaoyan Wang**, Zhongqin Li. Relationship of water bodies based on hydrochemical and isotopic technology during summer flood period in Yushugou River basin, Eastern Tianshans, China. (Supplied)
4. **王晓艳**, 李忠勤, 周平, 等. 天山哈密榆树沟流域春洪期水化学特征及其控制因素研究. 干旱区地理, 2014, 37(5):922-930.
5. 宋梦媛, 李忠勤, 金爽, 冯芳, **王晓艳**. 托木尔峰青冰滩 72 号冰川流域同位素特征及径流分割研究. 干旱区资源与环境, 2015, 29(5).

致 谢

时光飞逝，转眼忙碌而充实的博士研究生生活即将结束。回首这段求学生涯，个中酸甜苦辣仍然历历在目。有成功后的喜悦，更有失败后的沮丧；有一帆风顺的欢喜，更有一波三折的忐忑。载着老师、同学和家人的关心与期望，我终于得以顺利的毕业。在此我只能用有限的语言表达对他们无限的感激之情。

首先我要衷心的感谢我的导师李忠勤研究员亲切关怀和悉心指导。李老师在本文的选题、设计和实验过程中都倾注了大量的汗水和心血，并为本文的写作提出了许多宝贵的意见和建议。他严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，深深地感染和激励着我。导师渊博的知识、开阔的视野和敏锐的洞察力，无不激励着我奋发向上、积极进取。不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想、生活上给我以无微不至的关怀，在此谨向李老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

感谢中国科学院寒区旱区环境与工程研究所和冰冻圈国家重点实验室对我的指导和培养。感谢任贾文研究员、王宁练研究员、何元庆研究员、效存德研究员、陈拓研究员、秦翔研究员、杨梅学研究员、宜树华研究员、段克勤研究员、蒲健辰副研究员给予的指导和帮助。感谢实验室秘书刘景寿在学习和生活上的支持。感谢实验室朱宇漫和包秋芳老师在实验分析方面给予的巨大帮助。感谢西北师范大学的张明军教授、Dr. Ross Edwards 在学习上给予的指导和建议。

感谢四年来朝夕相处的同门兄弟姐妹：王飞腾博士、王文彬博士、李慧林博士、张晓宇博士、王璞玉博士、周平博士、王林博士、金爽硕士、孙美平博士、王立伟硕士、怀保娟博士、陈辉博士、冯芳博士、尤晓妮博士、王圣杰博士、车彦军博士、岳晓英博士、张昕博士、许慧硕士、刘铸硕士、徐春海硕士、宋梦媛硕士、姚红兵硕士、张慧硕士、张鹏硕士、蒙彦聪硕士、陈丽萍硕士、叶万花硕士等，感谢他们在工作和生活上的关心和帮助。

特别感谢王圣杰博士、怀保娟博士、王林博士、周平博士、牛贺文博士、蒲焘博士、骆书飞硕士、徐春海硕士、刘铸硕士、何则硕士、杨佼硕士等在课题开展和论文写作过程中的鼎力相助，没有他们的帮助，就没有我今天的顺利答辩。

感谢研究生处的蔡英老师、刘蔚老师、陈辉老师、刘晓东老师多年来在学习和生活上给予的关心和帮助。

感谢哈密水文水资源勘测局的若孜罕·塔依尔、高鹏和谢伟等在野外样品采集中给予的莫大支持和帮助。

感谢我的爸爸妈妈，焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以回报，你们永远

健康快乐是我最大的心愿。感谢我的公婆，他们在生活上给予全力支持，并帮我照顾儿子，才使我没有后顾之忧，得以顺利的完成了博士期间的学习。对一直以来默默支持我的弟弟王光蕾表示深深的感激。

最后，我要感谢一直以来支持我、包容我的老公蒋缠文，在我遇到困难和挫折时给予我坚定的信念，我们风雨同舟，共同走到现在。我们的儿子蒋羽墨给我带来了无尽的欢乐与幸福。

行文至此，感激之情溢于言表，就让这份支持与感激伴我踏上新的征程！

王晓艳

2015 年 5 月于兰州