

上海地区大气水汽氢氧同位素特征及其环境意义

杨 言，陈雪莹，朱志鹏，周立旻，郑祥民

华东师范大学 地理科学学院，地理信息科学教育部重点实验室，上海 200241

摘要：大气水汽作为降水的前体物质，对降水同位素有直接的影响，且水汽同位素研究相对于降水有其独特的优势，因此研究大气水汽的同位素组成对分析本地水汽来源及本地蒸发贡献具有重要的意义。本研究使用低温冷阱法，采集了上海地区2019年冬、春、夏三季的大气水汽，并对水汽氢氧同位素进行测试，分析了D、¹⁸O和¹⁷O的分布特征，并探讨了环境因素与同位素值的关系。结果表明：上海地区大气水汽氢氧同位素值的季节变化小于降水氢氧同位素；水汽同位素值在冬、春季节与绝对湿度的相关性较好，而在夏季不明显；水汽同位素中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 拟合曲线斜率与截距，依次为冬季<春季<夏季，水汽氯盈余(d)值明显高于降水 d 值，且与相对湿度负相关，相关性冬高夏低； $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 基本符合质量分馏效应，但在冬季略有异常； δD 实测值与平衡分馏理论值的差异不大， $\delta^{18}\text{O}$ 的实测值小于理论值， d 值实测值明显大于理论值且二者差值与相对湿度有一定的负相关关系。上海地区冬季水汽来源以本地蒸发为主，而夏季受东南及西南季风影响，水汽主要来自海洋输送。

关键词：氢氧同位素；大气水汽；降水；水循环；上海地区

Characteristics of hydrogen and oxygen isotope in water vapor and its environmental significance in Shanghai

YANG Yan, CHEN Xueying, ZHU Zhipeng, ZHOU Limin, ZHENG Xiangmin

Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Geographical Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China

Abstract: *Background, aim, and scope* As the atmospheric water vapor is the main source of precipitation, water vapor isotope has a direct impact on precipitation isotope. The research on hydrogen and oxygen isotopes of atmospheric water vapor can directly reflect the isotopic transformation mechanism in the process of water circulation and has the unique advantages that isotopes of precipitation do not have. The precipitation isotope characteristics of Shanghai were different from those of other regions, and the seasonal fluctuation was also obvious, especially the hydrogen and oxygen isotopes of winter precipitation were significantly heavier. Therefore, further analysis of atmospheric water vapor in Shanghai area and exploration of seasonal variation characteristics of water vapor isotopes were of great significance for in-depth understanding of the source of

收稿日期：2020-05-02；录用日期：2020-09-25；网络出版：2020-10-07

Received Date: 2020-05-02; **Accepted Date:** 2020-09-25; **Online first:** 2020-10-07

基金项目：国家自然科学基金项目(40701195, 41271054, 41571040)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (40701195, 41271054, 41571040)

通信作者：周立旻，E-mail: lmzhou@geo.ecnu.edu.cn

Corresponding Author: ZHOU Limin, E-mail: lmzhou@geo.ecnu.edu.cn

引用格式：杨 言,陈雪莹,朱志鹏,等. 2021. 上海地区大气水汽氢氧同位素特征及其环境意义 [J]. 地球环境学报, 12(3): 288–300.

Citation: Yang Y, Chen X Y, Zhu Z P, et al. 2021. Characteristics of hydrogen and oxygen isotope in water vapor and its environmental significance in Shanghai [J]. *Journal of Earth Environment*, 12(3): 288–300.

water vapor in this region and local evaporation contribution. **Materials and methods** The atmospheric water vapor in Shanghai in winter, spring and summer of 2019 was collected by using an AWVCT04 four channels low-temperature cold trap with the air velocity at $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. The sampling interval was 3 h in winter and 2 h in spring and summer. The δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ values of water vapor were measured by an LGR Liquid-Water Isotope Analyzer and their distribution characteristics were analyzed, along with the relationship between environmental factors and isotope values, which were calculated by the SPSS software. **Results** The average values of δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ and deuterium excess (d) in winter (2 sampling periods) were $-105.36\text{\textperthousand}\pm7.92\text{\textperthousand}$, $-17.84\text{\textperthousand}\pm1.57\text{\textperthousand}$, $-9.30\text{\textperthousand}\pm0.83\text{\textperthousand}$, $37.37\text{\textperthousand}\pm6.20\text{\textperthousand}$ and $-111.43\text{\textperthousand}\pm6.62\text{\textperthousand}$, $-18.09\text{\textperthousand}\pm1.20\text{\textperthousand}$, $-9.61\text{\textperthousand}\pm0.69\text{\textperthousand}$, $-33.32\text{\textperthousand}\pm3.86\text{\textperthousand}$. The average values of δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ and d in spring were $-94.26\text{\textperthousand}\pm17.70\text{\textperthousand}$, $-15.17\text{\textperthousand}\pm2.59\text{\textperthousand}$, $-8.06\text{\textperthousand}\pm1.37\text{\textperthousand}$, $27.08\text{\textperthousand}\pm5.51\text{\textperthousand}$. The average values of δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ and d in summer were $-115.08\text{\textperthousand}\pm14.78\text{\textperthousand}$, $-17.60\text{\textperthousand}\pm1.98\text{\textperthousand}$, $-9.28\text{\textperthousand}\pm1.04\text{\textperthousand}$, $-25.75\text{\textperthousand}\pm3.38\text{\textperthousand}$. **Discussion** The results showed that the seasonal variation of hydrogen and oxygen isotopes in water vapor was less than that in precipitation. The correlation between water vapor isotope value and absolute humidity was significant in winter and spring, but not obvious in summer. Both of the slope and intercept of $\delta^{18}\text{O}$ and δD curve were smaller in winter than those in spring and summer. The d values of vapor were significantly higher than those of precipitation, which was negatively correlated with relative humidity, and the correlation coefficient was higher in winter and lower in summer. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ approximately followed the mass dependent fractionation effect, but showed a slight anomaly in winter. The measured values of δD were similar to the theoretical values of equilibrium fractionation, and the measured values of $\delta^{18}\text{O}$ were less than its theoretical values, while the measured values of d were obviously higher. The differences between d values and equilibrium fractionation theory values were negatively correlated with relative humidity. **Conclusions** By combining atmospheric water vapor isotopes with environmental factors, this study confirmed the positive correlation between water vapor isotopes and atmospheric water content, along with the reflection in hydrogen and oxygen isotopes of water vapor from different sources in Shanghai area. It also revealed the relationship between the deviating extent of dynamic fractionation from equilibrium fractionation and relative humidity. **Recommendations and perspectives** The methods used in this research can be applied to other studies on atmospheric water vapor. With the development of isotope testing technology and the improvement of accuracy in ^{17}O measuring, the analysis of triple oxygen isotopes will further complete the calculation of contribution rate to various water vapor sources in the future.

Key words: hydrogen and oxygen isotope; atmospheric water vapor; precipitation; water cycle; Shanghai

利用水中氢氧稳定同位素对气候和环境变化进行研究已有广泛的应用 (Ehleringer and Dawson, 1992; Gat, 1996; Jouzel et al, 2000; 田立德等, 2001)。大气水循环包括蒸发、水汽输送、降水、地表径流等多个过程, 其中大气水汽是降水的主要来源, 因此水汽同位素对降水同位素有直接的影响, 研究大气水汽同位素对了解水汽来源及大气水的运移具有重要意义 (Yin et al, 2008; 柳景峰等, 2015)。

自 Dansgaard (1953) 发现降水中的氢氧同位素具有指示环境的意义以来, 对降水同位素的研究已经相当深入。受水汽收集和水汽同位素测试技术所限, 大气水汽的同位素组成研究相比于降

水同位素观测难度更大, 目前多数关于大气水氢氧同位素的研究多集中于降水观测 (Wen et al, 2010)。然而, 相对于降水, 对大气水汽同位素研究有其独有的优势: 首先, 对水汽的观测晴天雨天均可进行, 能够做到长时间连续监测; 此外, 在雨滴降落过程中, 与不同高度的水汽同位素进行交换以及云下蒸发等过程会造成凝结时的原始水汽信息失真, 而直接监测水汽同位素则可以避免此现象 (Bolin, 1959)。

随着水汽收集技术和同位素测试技术的发展, 对水汽同位素的研究逐渐开展。Schoch et al (1984) 综合欧洲多个城市长期或短期的水汽同位素监测结果, 发现短时间尺度上水汽同位素与

气温的相关性不强，但月平均值与气温具有显著相关。Jacob and Sonntag (1991) 在德国海德堡进行了八年水汽监测，结果显示在年际尺度上水汽同位素与降水同位素具有很强的正相关，且对于气温的反映要好于降水同位素。Lee et al (2005) 和 Lee et al (2006) 在美国新英格兰的两次较长时间观测显示，大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 与比湿有很强的对数关系，且在降雨时段水汽同位素监测值与平衡分馏理论计算值误差不大，而降雪时段则较计算值偏重。Gorski et al (2015) 在美国盐湖城进行了冬季两个月的连续水汽监测，发现在湿度较低且大气层稳定时水汽同位素氘盈余值与大气 CO_2 浓度具有很强的负相关，进而可以根据水汽同位素来判断大气中燃烧生成水所占的比例。

国内对大气水汽同位素的研究相对较晚，Wen et al (2008) 与 Wen et al (2010) 对北京地区水汽进行了一年的监测，结果显示水汽同位素与比湿具有对数关系，同时氘盈余与相对湿度存在负相关，而对于观测值与平衡分馏理论计算值之差，D 和 ^{18}O 均表现出与相对湿度负相关，氘盈余则为正相关。余武生等 (2006) 在青藏高原那曲河流域收集了两个月的水汽样品，发现该区域水汽同位素受降水事件影响显著，同位素值与露点温度呈显著负相关，不同来源气团影响时水汽同位素变化显著，受西南季风海洋性水汽影响时同位素值较低，大陆性水汽主导时则较高。Laskar et al (2014) 在台湾台北进行了为期一年多的水汽同位素监测，结果显示水汽同位素没有明显的季节变化；在台风期间，水汽和雨水几乎处于同位素平衡状态，而在梅雨期间，水汽和雨水明显处于同位素平衡状态。Yao et al (2018) 在湖南长沙进行了两年半的水汽监测，发现在季节时间尺度上，水汽同位素存在明显的季节变化，并且水汽同位素比降水同位素提供了更多天气过程的细节信息。Tian et al (2020) 在西藏拉萨进行了为期两年半的水汽监测，结果显示水汽在大尺度气象条件下具有季节依赖性，冬季水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 对区域尺度温度呈正相关，夏季较低的水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 与热带印度洋和青藏高原的强降水事件有明显联系，而 d 值的季节性变化很弱。

上海由于其所处的地理位置，季风气候对降水同位素影响显著，上海的降水同位素特征与其他地区有一定的差异，其季节波动也较为明显，特别是冬季降水的氢氧同位素显著偏重（董小芳

等，2017a；董小芳等，2017b），传统一般将这一偏重现象解释为大陆性水汽输送所造成，而董小芳等 (2017b) 提出这是由于本地蒸发造成。因此，为了弥补降水同位素数据样品采集不连续、受二次蒸发影响大等缺陷，进一步对上海地区大气中水汽进行分析，探索水汽同位素季节变化特征，对于深入认识该区域水汽来源、本地蒸发贡献等问题均有重要的意义。本研究主要针对我国东南沿海季风气候区的大气水汽进行研究，采用冷阱收集法，在 2019 年冬、春、夏三个季节的典型天气过程期间进行连续监测，分析对应时段内水汽同位素的变化特征以及影响因素，并对不同水汽来源及本地蒸发的影响进行分析。

1 样品采集与测试

1.1 研究区及采样点概况

上海市位于我国东部沿海，属亚热带季风气候，人口超过 2400 万，人类活动频繁。实验采样地点位于上海市闵行区华东师范大学河口海岸大楼楼顶 ($31^{\circ}01'35''\text{N}$, $121^{\circ}26'49''\text{E}$)，距地面 40 m，可有效避免地表扬尘对样品的影响。

1.2 样品收集

实验使用北京理加公司研发的 AWVCT04 型号四联冷阱，分别在 2018 年 12 月 26 日—28 日 (72 h)、2019 年 1 月 15 日—17 日 (72 h) 冬季两次冷锋过境时段、2019 年 3 月 22 日—28 日 (168 h) 春季温度回升时段，以及 2019 年 6 月 25 日—7 月 1 日 (168 h) 梅雨时段进行了连续的大气水汽收集。使用平均流速约 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气泵进行抽气，以液氮作为冷凝剂，将过滤掉固态杂质的空气直接抽入冷阱中使其中水汽凝华为固体，待融化后放入 5 mL 样品瓶中密封保存。冬季两次样品采集收集时间间隔为 3 h，春季和夏季为 2 h，共收集样品 211 个。同时，在样品收集时间段内还同步进行了降水的收集，其中冬季收集到降水样品 7 个，夏季 23 个。

1.3 样品测试

收集到的样品在华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室利用美国 LGR (Los Gatos Research) 公司研发的液态水稳定同位素激光光谱分析仪 (T-LWIA, 型号：912-0050) 进行氢氧同位素测试，测试结果采用相对于维也纳标准平均

海洋水 (VSMOW) 的千分差 (δ) 表示:

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中: δ 为同位素组成, R 为同位素比值测得值。测试精度 $\delta D < 0.10\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} < 0.02\text{‰}$, $\delta^{17}\text{O} < 0.02\text{‰}$ 。测试水汽冷凝水样品所使用的标准样品为国际原子能机构 (IAEA) 提供的 1C、2C、3C, 测试降水样品使用 3C、4C、5C。为减小测试误差, 每个样品取 1.0 mL 进行 3 次测试, 每次测试取 6 针样品 (每针 1.2 μL), 为去除记忆效应 (马涛等, 2015), 舍去前 2 针并对后 4 针进行算术平均, 再对 3 次测试结果进行平均, 得出最终测试值。

2 水汽中氢氧同位素特征

2.1 连续监测过程中水汽稳定同位素的变化特征

图 1 显示了四次水汽样品采集过程中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 的变化, 表 1 给出了以上三种氢氧同位素值以及氘盈余 (d) 的平均值、最大值、最小值及标准差, 由图 1 和表 1 可以看出: 在四次样品收集过程中, 受同位素分馏效应影响, 大气水汽中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 的变化趋势基本一致, 且没有明显的日变化。与 2016—2017 年上海地区降水同位素数据进行对比 (张峦等, 2020), 水汽中的氢氧同位素值的季节变化较小, 不同季节间差异不明显。

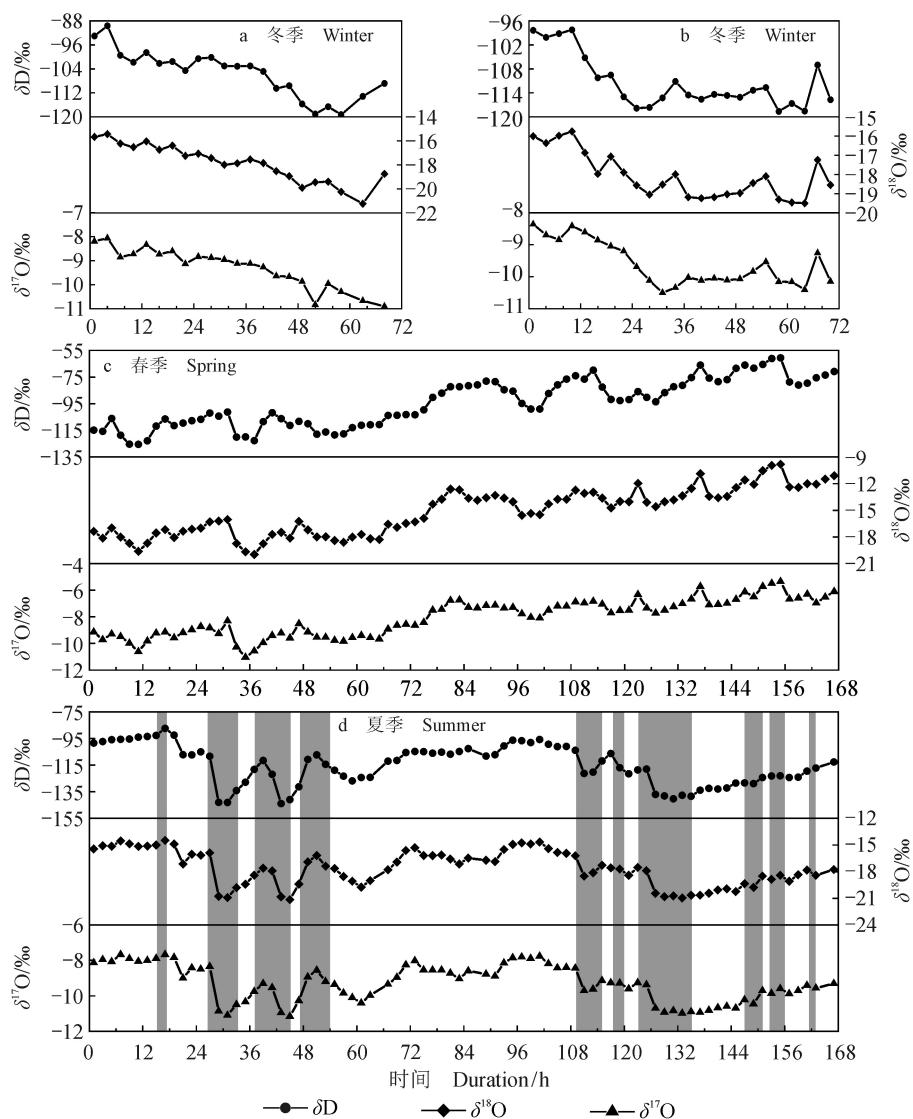


图 1 上海地区四次采样时段内大气水汽中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 值变化
Fig. 1 The change of δD , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ in vapor of sampling period in Shanghai area

表 1 上海地区大气水汽同位素监测数据汇总
Tab. 1 Summary of atmospheric water vapor isotope monitoring data in Shanghai area

监测日期 Sampling date	同位素 Isotope	平均值 Mean value /‰	最大值 Maximum value /‰	最小值 Minimum value /‰	标准差 Standard deviation /‰
2018-12-26—2018-12-28	δD	-105.36	-89.61	-119.25	7.92
	$\delta^{18}O$	-17.84	-15.43	-21.24	1.57
	$\delta^{17}O$	-9.30	-8.06	-10.91	0.83
	d	37.37	56.75	29.68	6.20
2019-01-15—2019-01-17	δD	-111.43	-98.26	-118.64	6.62
	$\delta^{18}O$	-18.09	-15.76	-19.50	1.20
	$\delta^{17}O$	-9.61	-8.36	-10.50	0.69
	d	33.32	39.10	27.00	3.86
2019-03-22—2019-03-28	δD	-94.26	-60.54	-125.46	17.70
	$\delta^{18}O$	-15.17	-9.83	-19.98	2.59
	$\delta^{17}O$	-8.06	-5.35	-11.04	1.37
	d	27.08	41.47	9.86	5.51
2019-06-25—2019-07-01	δD	-115.08	-87.48	-143.90	14.78
	$\delta^{18}O$	-17.60	-14.48	-21.14	1.98
	$\delta^{17}O$	-9.28	-7.67	-11.16	1.04
	d	25.75	34.21	17.69	3.38

同时，四次采样处于三个季节典型的天气过程，图 1a、1b 为两次冷锋过境降温事件，在此过程中，大气水汽同位素值逐渐负偏；图 1c 为一次春季连续升温过程，水汽同位素值也相应逐渐正偏；图 1d 为江淮准静止锋控制的梅雨季节，在样品收集时段内温度变化不大，发生了多次降水事件，标注为图中阴影部分，可以看到，在降雨过程中大气水汽同位素都会出现明显的负偏过程，这与氢氧同位素的降水效应有关，导致保留在水汽中的氢氧同位素相对变轻（Hoefs, 2012）。

2.2 大气水汽同位素的环境效应

表 2 给出了四组样品的氢氧同位素值与气温、相对湿度、绝对湿度三种环境因素的相关系数，温、湿度数据来源为中央气象台发布的逐小时天气数据，由此可以看出：冬春两季的水汽同位素值与环境因素的相关性要明显高于夏季，且同位素值与气温、相对湿度和绝对湿度均有较好的相关性，这一结果与 GNIP 数据库（Araguás-Araguás et al, 2000）、地中海（Gat et al, 2011）和石家庄（Zhang et al, 2011）的结果类似。根据瑞利分馏原理，随着湿空气凝结，部分水汽转变为液相或固相，并从气团中脱离，由于凝结的固、液相水富集重同位素，从气团中析出时会导致气团含水量和同位素值同时减小（Lee et al, 2006），因

此在三种环境因素中，绝对湿度与水汽氢氧同位素的相关性最高。图 2 分别展示了冬（图 2a）、春（图 2b）、夏（图 2c）三季的绝对湿度（absolute humidity, AH）与水汽 $\delta^{18}O$ 的相关性，可以看到，对于冬、春两季的冷锋过境过程，绝对湿度越大， $\delta^{18}O$ 值越偏正，其线性拟合方程分别为：

冬季第一次采样：

$$\delta^{18}O = 0.63AH - 21.41 \quad (r=0.940),$$

冬季第二次采样：

$$\delta^{18}O = 0.83AH - 21.76 \quad (r=0.919),$$

$$\text{春季: } \delta^{18}O = 0.93AH - 22.12 \quad (r=0.879) \quad (2)$$

而在夏季这一现象没有出现，说明冷锋过境过程中本地水汽的蒸发循环未有外来水汽的输送补充，瑞利分馏效应显著；而夏季风影响下降水过程中不断得到远距离输送水汽的补充，瑞利分馏效应不显著。

2.3 水汽同位素中 $\delta^{18}O$ 与 δD 的关系

Dansgaard (1953) 根据观测数据发现降水中 $\delta^{18}O$ 与 δD 具有很好的相关性，而后这种线性关系被定义为大气降水线。Craig (1961) 提出全球大气降水线方程： $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ ，郑淑蕙等 (1983) 得出我国大气降水线方程为： $\delta D = 7.9\delta^{18}O + 8.2$ 。其斜率反映了 D 与 ^{18}O 间分馏效应的对比关系，而截距则是由于表层海水蒸发时的同位素的动力效应引起的，表征着 D 对平衡状态的偏离程度

(章新平等, 2012)。由图3可以看出, 水汽中的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 同样具有很好的线性关系, 并且斜率和截距按照冬(图3a)、春(图3b)、夏(图3c)的顺序逐渐升高, 其拟合方程分别为:

冬季第一次采样:

$$\begin{aligned} \delta\text{D} &= 4.61\delta^{18}\text{O} - 23.07 \quad (R^2 = 0.839), \\ \text{冬季第二次采样:} \\ \delta\text{D} &= 5.26\delta^{18}\text{O} - 16.24 \quad (R^2 = 0.904), \\ \text{春季: } \delta\text{D} &= 6.64\delta^{18}\text{O} + 6.47 \quad (R^2 = 0.943), \\ \text{夏季: } \delta\text{D} &= 7.29\delta^{18}\text{O} + 13.25 \quad (R^2 = 0.956) \end{aligned} \quad (3)$$

表2 各同位素值与环境因子的相关系数
Tab. 2 Correlation coefficients of isotopic values and environmental factors

监测日期 Sampling date	相关系数 Correlation coefficients	气温 Temperature	相对湿度 Relative humidity	绝对湿度 Absolute humidity
2018-12-26—2018-12-28	$r(\delta\text{D})$	0.865**	0.759**	0.843**
	$r(\delta^{18}\text{O})$	0.896**	0.917**	0.940**
	$r(\delta^{17}\text{O})$	0.941**	0.864**	0.905**
2019-01-15—2019-01-17	$r(\delta\text{D})$	0.436*	0.750**	0.895**
	$r(\delta^{18}\text{O})$	0.384	0.824**	0.919**
	$r(\delta^{17}\text{O})$	0.526**	0.672**	0.869**
2019-03-22—2019-03-28	$r(\delta\text{D})$	0.594**	0.500**	0.866**
	$r(\delta^{18}\text{O})$	0.508**	0.575**	0.879**
	$r(\delta^{17}\text{O})$	0.501**	0.580**	0.877**
2019-06-25—2019-07-01	$r(\delta\text{D})$	0.014	0.061	0.046
	$r(\delta^{18}\text{O})$	0.079	0.015	0.056
	$r(\delta^{17}\text{O})$	0.079	0.018	0.052

**: $P<0.01$, *: $P<0.05$ 。

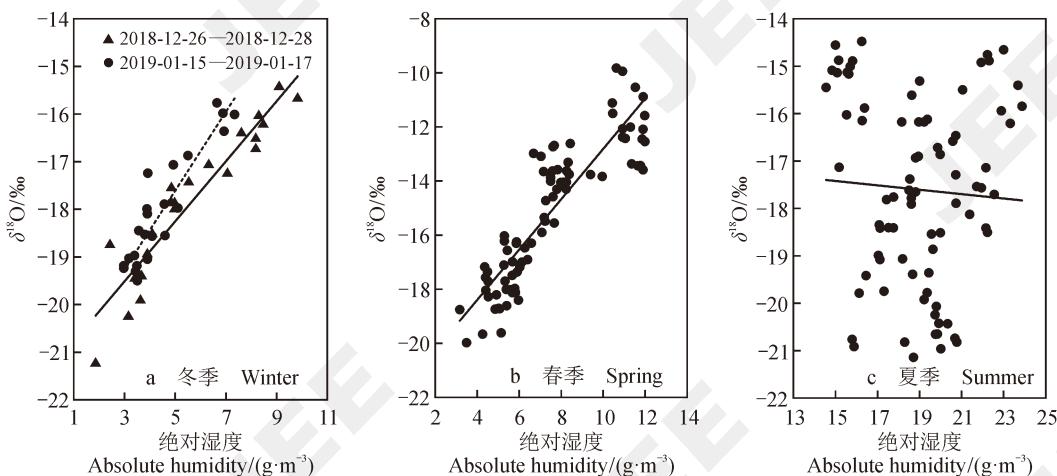


图2 四组样品 $\delta^{18}\text{O}$ 与绝对湿度的相关关系
Fig. 2 Correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and absolute humidity of 4 groups of samples

这一规律与董小芳等(2017b)分析2014—2015年上海降水中的氢氧同位素数据所得到的上海局地不同季节大气降水线结果类似, 说明水汽同位素与降水同位素在 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 的关系方面具有一致性, 而冷锋过境过程与梅雨期降水的水汽来源具有明显的差异。

为了更好地描述 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 之间的关系, Dansgaard(1964)提出氘盈余(d)的概念, $d=8\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$, 根据前人研究, d 值与相对湿度

关系较大, 可以直观反映出该地区水循环过程中蒸发和凝结的不平衡程度, 可以用来推断水汽来源地的湿度、水体表面温度等(Gammons et al, 2006; Grassia et al, 2006)。表1中也给出了四次采样过程中 d 值的平均值及变化范围, 可以发现, 按照冬、春、夏的顺序 d 值依次下降。对比上海降水中 d 值的变化情况(董小芳等, 2017b), 可以发现, 水汽中的 d 值均要高于同季节的降水, 而季节变化趋势一致。卫克勤和林瑞芬(1994)

认为, 我国受冬夏季风影响强烈的地区降水中冬季的 d 值要明显高于夏季, 其主要原因是若水汽来源于低纬暖湿的海洋地区, 蒸发作用较小, d 值较低; 若水汽来源于本地或高纬干冷的内陆地区,

蒸发作用较大, d 值较高。这一原因也可用于解释水汽中 d 值的季节差异。章新平等 (2009) 认为降水 d 值与气团性质有关, 雨季空气湿度大, d 值较低, 旱季空气湿度大, d 值较高。

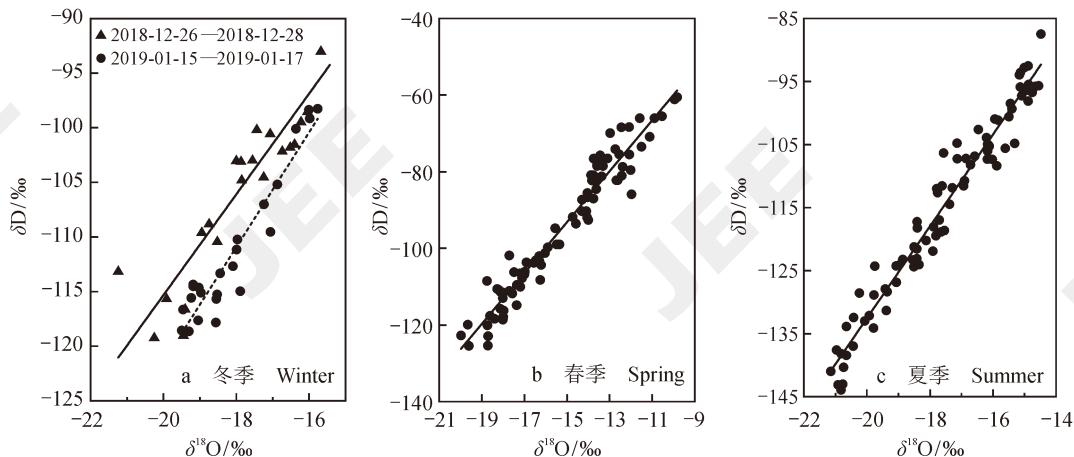


图 3 四组样品 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 的相关关系

Fig. 3 Correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and δD of 4 groups of samples

根据图 4 显示, 随着相对湿度的增大, d 值逐渐减小, 并且这一相关性冬季 (图 4a) 最高, 夏季 (图 4c) 最低, 其拟合方程分别为:

冬季第一次采样:

$$d = -0.30\text{RH} + 59.79 \quad (R^2 = 0.792)$$

冬季第二次采样:

$$d = -0.18\text{RH} + 45.32 \quad (R^2 = 0.572)$$

春季: $d = -0.15\text{RH} + 37.98 \quad (R^2 = 0.304)$

夏季: $d = -0.09\text{RH} + 33.20 \quad (R^2 = 0.114) \quad (4)$

图 5 为使用 Hysplit 模型模拟得到的冬季和夏

季采样时段内上海地区 500 m 72 h 高度气流后向轨迹分布。结合后向轨迹结果可知: 上海地区冬季受西北冷高压控制, 气流主要来自北方, 由于北方冬季寒冷干燥, 气流携带的水汽量较少, 因此上海地区水汽多来自本地蒸发水汽来源较为单一, 能较好地反映出 d 值与相对湿度的关系; 而夏季采样时段由于受到强烈的西南季风影响, 水汽多来自海洋, 因此近源远源水汽混杂, d 值为多种水汽融合后的结果, 导致其与本地相对湿度的相关性比较离散。

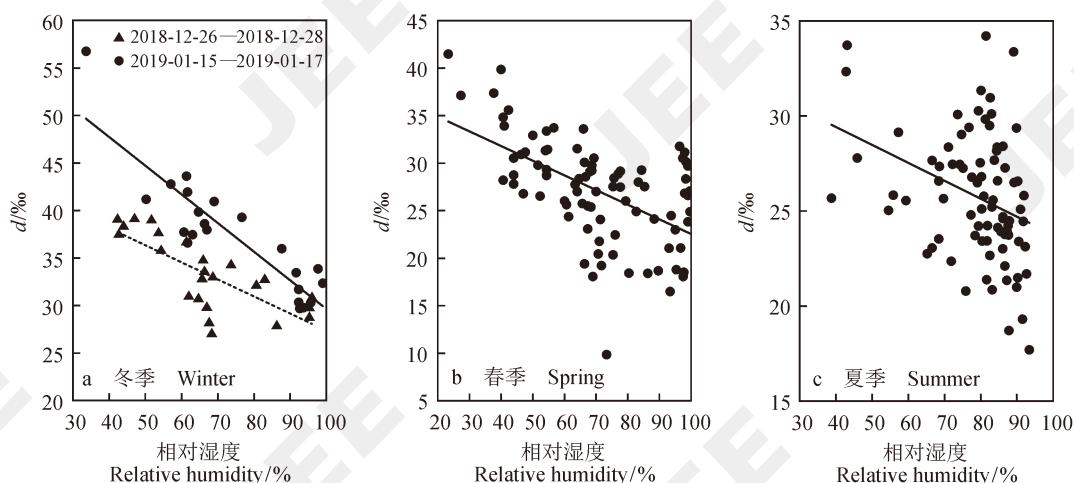


图 4 四组样品氘盈余值与相对湿度的相关关系

Fig. 4 Correlation between d and relative humidity of 4 groups of samples

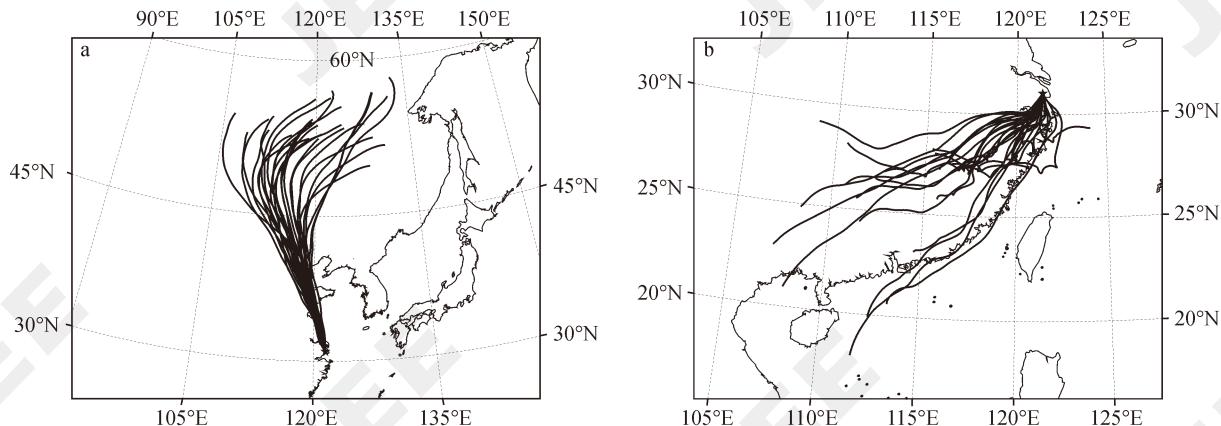


图 5 冬季 (a) 和夏季 (b) 采样时段上海地区 500 m 72 h 后向轨迹分布

Fig. 5 Distribution of 500 m 72 h back trajectories during sampling periods in winter (a) and summer (b) in Shanghai

2.4 水汽同位素中 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{17}\text{O}$ 的关系

随着氢氧同位素研究的深入, 氚盈余由于其所受到的环境影响因素过多逐渐不能满足研究需求, 因此开始对氧同位素中 ^{17}O 和 ^{18}O 的关系进行分析。理论研究显示, 在同位素交换反应过程中, 应服从质量相关定则(陈道公等, 2009), 与质量相关的分馏过程所引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化接近 $\delta^{17}\text{O}$ 变化量的两倍, 对于热力学平衡分馏过程:

$$\lambda = \ln \frac{Q^{17}}{Q^{18}} = \frac{1/m_{16} - 1/m_{17}}{1/m_{16} - 1/m_{18}} = 0.529 \quad (5)$$

式中: λ 表示三氧同位素组成的斜率, Q 表示配分函数, m_{16} 、 m_{17} 、 m_{18} 分别为 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 的原子质量(马红梅等, 2010)。由于不同的环境因素, 不同地区的降水中 $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ 的比值略有不同, Luz and Barkan (2010) 经过对全球多个地区的降水同位素数据进行分析, 提出了针对三氧同位素的大气降水线:

$$10^3 \times \ln \left(\frac{\delta^{17}\text{O}}{1000} + 1 \right) = 10^3 \times 0.528 \times \ln \left(\frac{\delta^{18}\text{O}}{1000} + 1 \right) + 0.000033 \quad (R^2=0.999) \quad (6)$$

对实验所得各次数据的 $\delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系如图 6 所示, 图中虚线为质量分馏线, 各拟合曲线分别为:

冬季第一次采样:

$$\delta^{17}\text{O} = 0.477\delta^{18}\text{O} - 0.788 \quad (R^2=0.815),$$

冬季第二次采样:

$$\delta^{17}\text{O} = 0.516\delta^{18}\text{O} - 0.276 \quad (R^2=0.805),$$

$$\text{春季: } \delta^{17}\text{O} = 0.525\delta^{18}\text{O} - 0.099 \quad (R^2=0.984),$$

$$\text{夏季: } \delta^{17}\text{O} = 0.523\delta^{18}\text{O} - 0.073 \quad (R^2=0.998) \quad (7)$$

由图 6 可知: 春、夏两季, 大气水汽同位素中的 $\delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 基本遵循质量分馏效应, 但冬季的

两次监测结果显示, 大气水汽中的三氧同位素关系与理论分馏线有着一定的偏差, 这说明上海地区冬季的水汽来源中有一部分出现了氧同位素分馏异常现象。根据 Lin et al (2013) 的研究结果, 对流层水汽中的氧同位素分馏异常可能原因是平流层臭氧进入平流层的水汽之中, 随后在平流层大气向下输送至对流层的过程中与对流层水汽混合。

图 7 为上海地区冬、春季节三次采样时间段内水汽通量及矢量风场的平均水平分布图, 可以看到, 图 7a 和图 7b 中上海主要受到大陆气团影响, 前述分析表明其水汽来源以本地蒸发为主, 而上海地区并不在平对流层强烈交换的区域, 因此氧同位素的异常信号可能源于近地表环境; 而图 7c 显示春季上海受西南季风影响, 水汽来源主要为印度洋的水汽输送, 属于远源传输, 本地近地表同位素异常的水汽贡献较小, 因此冬季氧同位素分馏异常在大气水汽同位素中的影响程度要高于其他季节。

3 大气水汽同位素实测值与平衡分馏理论值的关系

本研究在水汽收集的同时, 还对同时段降水进行了收集, 冬季共 7 个样品, 夏季 23 个。在平衡分馏条件下, 可以使用降水同位素值计算得到理论水汽同位素值, 根据瑞利分馏模型 (Lee et al, 2005), 其计算公式如下:

$$\delta_{\text{eq}} = \left(\frac{R_l}{\alpha_{l-v} R_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (8)$$

式中: δ_{eq} 为水汽在平衡分馏条件下的理论值, α_{l-v} 为水在液-汽相变化中的分馏系数, R_l 为同时段降

水同位素比值。将 δ_1 代入替换 R_1 可得：

$$\delta_{\text{eq}} = \left(\frac{\delta_1/1000 + 1}{\alpha_{\text{l-v}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (9)$$

根据已有研究，在平衡分馏条件下，温度是控制分馏系数 α 的主要因素，对 D 和 ^{18}O 来说，液-气相变化的平衡分馏系数 (Majoube, 1971) 分别为：

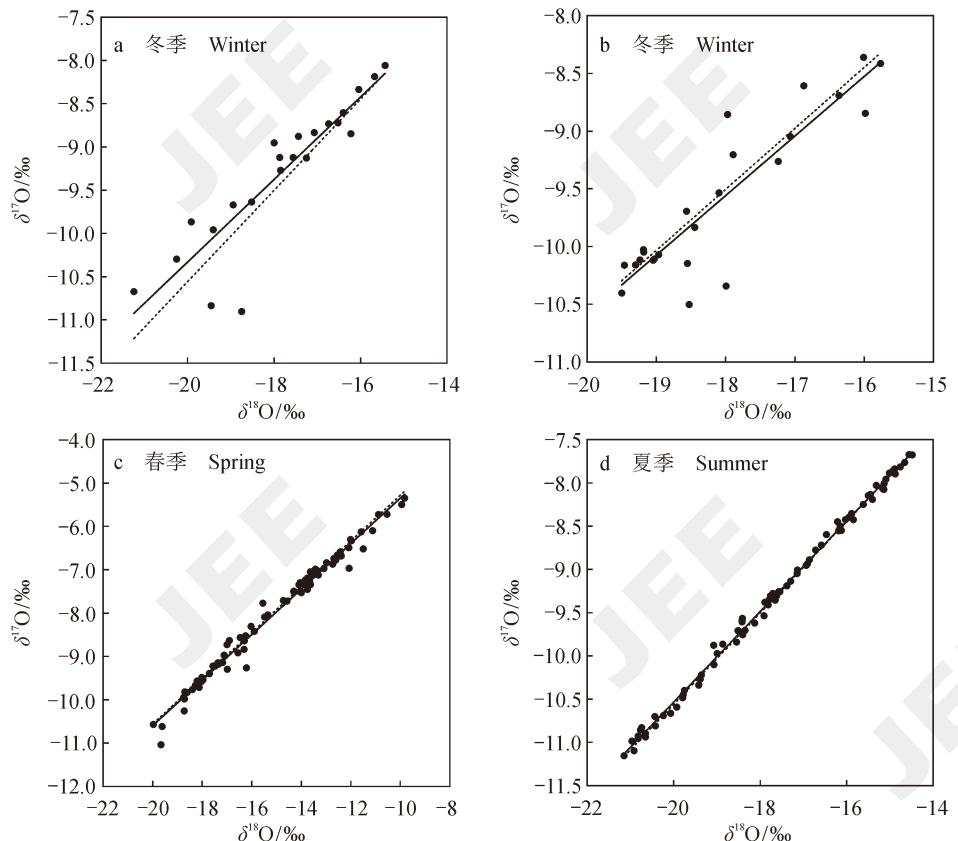


图 6 四组样品 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{17}\text{O}$ 的相关关系

Fig. 6 Correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of 4 groups of samples

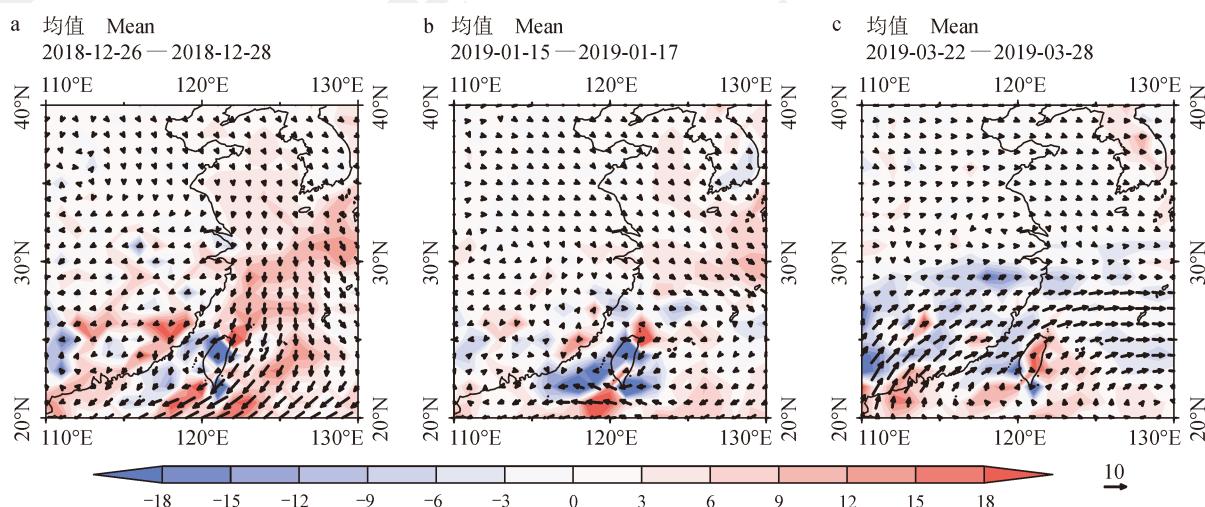


图 7 冬、春三次采样时间段内上海 850 hPa 水汽通量及矢量风场的平均水平分布图

Fig. 7 Mean distribution of 850 hPa moisture flux and vector wind field in 3 sampling periods in winter and spring of Shanghai

$$\text{D/H: } \ln \alpha_{\text{l-v}} = 24844/T^2 - 76.248/T + 0.0526,$$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O: } \ln \alpha_{\text{l-v}} = 1137/T^2 - 0.4156/T - 0.00207 \quad (10)$$

式中： T 为开氏温度。将大气水汽同位素实测值与使用降水数据进行理论计算得到的平衡分馏值进行对比，可以得出非平衡分馏效应在水汽凝结降雨过程中所占的比例。

3.1 实测值与平衡分馏理论值对比

将理论计算得到的同位素值与实测结果对比, 得到图 8, 从图 8 可以看到: δD 的平衡分馏理论值与实测值差别不大, 固定截距为 0 的线性拟合结果其斜率也接近于 1 (1.016), 而 $\delta^{18}\text{O}$ 的结果则可以看出大多数样品其实测值要小于平衡分馏得出的理论值, 固定截距为 0 的线性拟合结果其斜率为 0.93, 这与 Wen et al (2010) 在北京以及 Lee et al (2006) 在新英格兰的实验结果一致。根据 Merlivat (1978) 的研究, 造成这一现象的原因因为动力分馏造成的非平衡分馏, 在汽 - 液相变化过程中, 氧同位素受动力分馏的影响较氢同位素更大, 从而使得氢氧同位素结果的不一致。因此, 同时受氢氧同位素值控制的 d 值其实测值比平衡分馏理论值要明显更大。

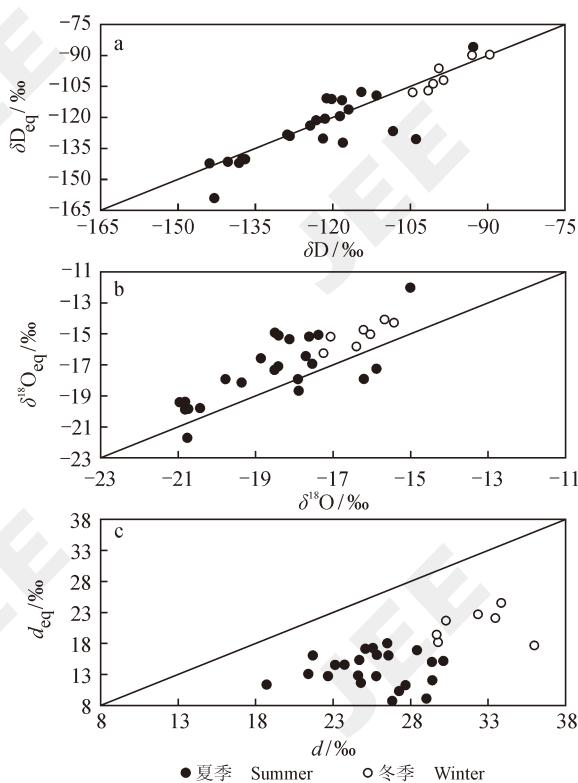


图 8 降水时段大气水汽 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和氘盈余的实测值与平衡分馏理论值的相关关系

Fig. 8 Correlation between the measured values and equilibrium fractionation values of vapor δD , $\delta^{18}\text{O}$ and d during precipitation period

3.2 实测值与平衡分馏理论值之差的环境效应

为进一步厘清控制水汽与降水间同位素分馏的因素, 将实测值与理论值的差值与环境因素进

行了相关性分析, 得到的结果如图 9 所示, 其中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的实测理论差值与相对湿度的关系较弱, 相关系数分别为 0.203 和 0.392, 而图 9c 显示 d 值的差异与相对湿度有一定关系, 相对湿度越大, d 值的实测值与理论值差距越小, 拟合方程为 $d-d_{\text{eq}}=-0.36\text{RH}+43.09$ ($r=-0.625$)。这一结果与 Wen et al (2010) 在北京得到的结论一致, 其原因是随着相对湿度的减小, 水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 与平衡分馏理论值的偏离程度大于 δD 的偏离程度, 根据 d 的定义, 其结果也随之增大。

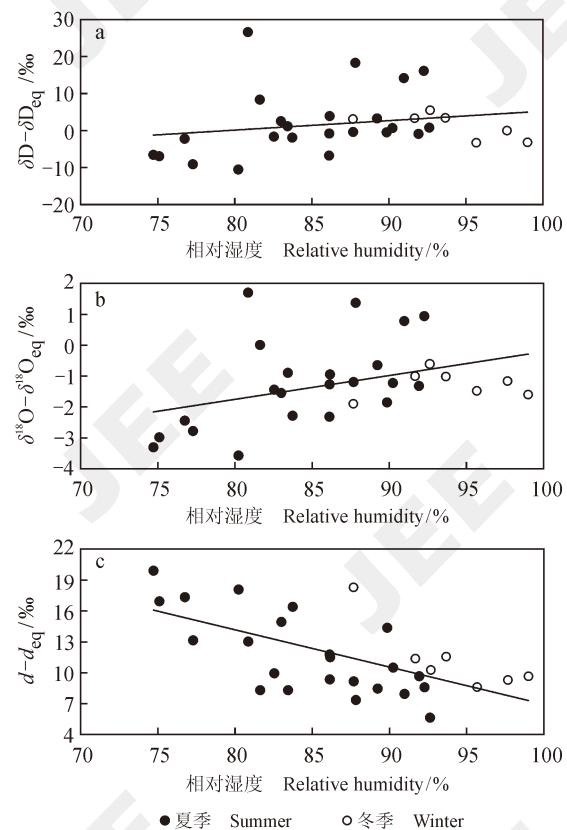


图 9 实测值与平衡分馏理论值的差值与相对湿度的相关关系

Fig. 9 Correlation between the differences of measured and equilibrium fractionation values and relative humidity

4 结论

通过低温冷阱法对上海地区冬、春、夏三季大气水汽进行收集并测试其氢氧同位素组成, 将结果与其他地区水汽同位素数据及本地区往年降水数据进行对比研究, 得出以下结论:

(1) 上海地区大气水汽同位素中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 的变化趋势基本一致, 其季节变化比降水同位素小, 并且在连续监测过程中对降水事件有

很好的对应。水汽同位素值在冬、春季节与绝对湿度的相关性较好，夏季相关性不明显，表明冬、春季的水汽主要是本地的蒸发。

(2) 水汽同位素中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 与降水类似具有很好的线性相关性，且斜率与截距按照冬、春、夏的顺序依次上升，与降水的变化趋势一致。水汽同位素的 d 值明显高于降水，且与相对湿度有一定的负相关关系，相关性冬高夏低。

(3) 水汽同位素中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 基本符合质量分馏效应，但在冬季略有异常，这可能与冬季本地源水汽所占比例较高，近地表环境中异常水汽的汇入有关。

(4) 将水汽同位素实测值与使用同期降水数据计算得到的平衡分馏理论值进行对比， δD 的差异不大，而对 $\delta^{18}\text{O}$ 来说其实测值小于理论值，因此 d 值的实测值明显大于理论值，这与动力分馏对氢氧同位素的影响程度不同有关。 d 值实测值与理论值的差值与相对湿度有一定程度的负相关，原因是相对湿度对 $\delta^{18}\text{O}$ 非平衡分馏的影响程度大于 δD 。

参考文献

- 陈道公, 史霞臣, 杨海涛. 2009. 地球化学 [M]. 第二版. 合肥: 中国科学技术大学出版社: 305–309. [Chen D G, Zhi X C, Yang H T. 2009. Geochemistry [M]. 2nd edition. Hefei: University of Science and Technology of China Press: 305–309.]
- 董小芳, 邓黄月, 郑祥民, 等. 2017a. 长江流域降水中氢氧同位素特征及水汽来源 [J]. 环境科学与技术, 40(4): 78–84. [Dong X F, Deng H Y, Zheng X M, et al. 2017a. Analysis of stable isotope characteristics and water vapor origins in atmospheric precipitation in the Yangtze River basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(4): 78–84.]
- 董小芳, 邓黄月, 张峦, 等. 2017b. 上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系 [J]. 环境科学, 38(5): 1817–1827. [Dong X F, Deng H Y, Zhang L, et al. 2017b. Characteristics of stable isotope in precipitation and its relationship with ENSO in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 38(5): 1817–1827.]
- Hoefs Jochen. 2012. 稳定同位素地球化学 [M]. 第六版. 李剑, 李志生, 卫孝锋, 等, 译. 北京: 地质出版社. [Hoefs J. 2012. Stable isotope geochemistry [M]. 6th edition. Li J, Li Z S, Wei X F, et al, translated. Beijing: Geological Publishing House.]
- 柳景峰, 丁明虎, 效存德. 2015. 大气水汽氢氧同位素观测研究进展——理论基础、观测方法和模拟 [J]. 地理科学进展, 34(3): 340–353. [Liu J F, Ding M H, Xiao C D. 2015. Review on atmospheric water vapor isotopic observation and research: theory, method and modeling [J]. *Progress in Geography*, 34(3): 340–353.]
- 马红梅, 李院生, 姜苏, 等. 2010. 非质量氧同位素分馏效应研究进展 [J]. 地球与环境, 38(1): 91–97. [Ma H M, Li Y S, Jiang S, et al. 2010. Advance in the study of mass independent oxygen isotope fractionation [J]. *Earth and Environment*, 38(1): 91–97.]
- 马涛, 刘九夫, 张建云, 等. 2015. 氢氧同位素测试分析的记忆效应及标定研究 [J]. 水文, 35(1): 26–32, 67. [Ma T, Liu J F, Zhang J Y, et al. 2015. Memory effects and post-processing methods in hydrogen and oxygen isotope determination [J]. *Journal of China Hydrology*, 35(1): 26–32, 67.]
- 田立德, 姚檀栋, 孙维贞, 等. 2001. 青藏高原南北降水中 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系及水汽循环 [J]. 中国科学 (D 辑), 31(3): 214–220. [Tian L D, Yao T D, Sun W Z, et al. 2001. Relationship between δD and $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation on north and south of the Tibetan Plateau and moisture recycling [J]. *Science in China (Series D)*, 31(3): 214–220.]
- 卫克勤, 林瑞芬. 1994. 论季风气候对我国雨水同位素组成的影响 [J]. 地球化学, 23(1): 33–41. [Wei K Q, Lin R F. 1994. The influence of the monsoon climate on the isotopic composition of precipitation in China [J]. *Geochimica*, 23(1): 33–41.]
- 余武生, 姚檀栋, 田立德, 等. 2006. 那曲河流域季风结束前后大气水汽中 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征 [J]. 科学通报, 51(2): 194–199. [Yu W S, Yao T D, Tian L D, et al. 2006. Isotopic composition of atmospheric water vapor before and after the monsoon's end in the Nagqu River Basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 51(2): 194–199.]
- 张峦, 朱志鹏, 杨言, 等. 2020. 上海地区大气降水中氢氧同位素特征及其环境意义 [J]. 地球与环境, 48(1): 120–128. [Zhang L, Zhu Z P, Yang Y, et al. 2020. Characteristics of hydrogen and oxygen isotope of precipitation and its environmental significance in

- Shanghai [J]. *Earth and Environment*, 48(1): 120–128.]
- 章新平, 刘晶森, 中尾正义, 等. 2009. 我国西南地区降水
中过量氘指示水汽来源 [J]. *冰川冻土*, 31(4): 613–619.
[Zhang X P, Liu J M, Masayoshi Nakawo, et al. 2009. Vapor origins revealed by deuterium excess in precipitation in southwest China [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 31(4): 613–619.]
- 章新平, 关华德, 孙治安, 等. 2012. 云南降水中稳定
同位素变化的模拟和比较 [J]. *地理科学*, 32(1):
121–128. [Zhang X P, Guan H D, Sun Z A, et al. 2012. Simulations of stable isotopic variations in precipitation and comparison with measured values in Yunnan Province, China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 32(1): 121–128.]
- 郑淑蕙, 侯发高, 倪葆龄. 1983. 我国大气降水的氢氧稳定
同位素研究 [J]. *科学通报*, 28(13): 801–806. [Zheng S H, Hou F G, Ni B L. 1983. Hydrogen and oxygen stable isotopes of precipitation in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 28(13): 801–806.]
- Araguás-Araguás L, Froehlich K, Rozanski K. 2000. Deuterium
and oxygen-18 isotope composition of precipitation and
atmospheric moisture [J]. *Hydrological Processes*, 14(8):
1341–1355.
- Luz B, Barkan E. 2010. Variations of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in
meteoric waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
74(22): 6276–6286.
- Bolin B. 1959. On the use of tritium as a tracer for water in
nature [R]. Stockholm: International Meteorological
Institution.
- Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters [J].
Science, 133(3465): 1702–1703.
- Dansgaard W. 1953. The abundance of ^{18}O in atmospheric
water and water vapour [J]. *Tellus*, 5(4): 461–469.
- Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation [J]. *Tellus*,
16(4): 436–468.
- Ehleringer J R, Dawson T E. 1992. Water uptake by plants:
perspectives from stable isotope composition [J]. *Plant,
Cell and Environment*, 15(9): 1073–1082.
- Gammons C H, Poulson S R, Pellicori D A, et al. 2006.
The hydrogen and oxygen isotopic composition of
precipitation, evaporated mine water, and river water
in Montana, USA [J]. *Journal of Hydrology*, 328(1/2):
319–330.
- Gat J R, Klein B, Kushnir Y, et al. 2011. Isotope composition
of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of
the air-sea interaction pattern [J]. *Tellus B: Chemical and
Physical Meteorology*, 55(5): 953–965.
- Gat J R. 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic
cycle [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*,
24(1): 225–262.
- Gorski G, Strong C, Good S P, et al. 2015. Vapor hydrogen and
oxygen isotopes reflect water of combustion in the urban
atmosphere [J]. *Proceedings of the National Academy of
Sciences*, 112(11): 3247–3252.
- Grassa F, Favara R, Valenza M. 2006. Moisture source in the
Hyblean Mountains region (south-eastern Sicily, Italy):
Evidence from stable isotopes signature [J]. *Applied
Geochemistry*, 21(12): 2082–2095.
- Jacob H, Sonntag C. 1991. An 8-year record of the seasonal
variation of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour
and precipitation at Heidelberg, Germany [J]. *Tellus B:
Chemical and Physical Meteorology*, 43(3): 291–300.
- Jouzel J, Hoffmann G, Koster R D, et al. 2000. Water isotopes
in precipitation: data/model comparison for present-day
and past climates [J]. *Quaternary Science Reviews*,
19(1/2/3/4/5): 363–379.
- Laskar A H, Huang J C, Hsu S C, et al. 2014. Stable isotopic
composition of near surface atmospheric water vapor and
rain-vapor interaction in Taipei, Taiwan [J]. *Journal of
Hydrology*, 519: 2091–2100.
- Lee X, Sargent S, Smith R, et al. 2005. In situ measurement of
the water vapor $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio for atmospheric and
ecological applications [J]. *Journal of Atmospheric and
Oceanic Technology*, 22(5): 555–565.
- Lee X, Smith R, Williams J. 2006. Water vapour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
isotope ratio in surface air in New England, USA [J].
Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 58(4):
293–304.
- Lin Y, Clayton R N, Huang L, et al. 2013. Oxygen isotope
anomaly observed in water vapor from Alert, Canada and
the implication for the stratosphere [J]. *Proceedings of the
National Academy of Sciences*, 110(39): 15608–15613.
- Majoube M. 1971. Fractionnement en oxygène 18 et en
deutérium entre l'eau et sa vapeur [J]. *Journal de Chimie*

- Physique*, 68: 1423–1436.
- Merlivat L. 1978. Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O , and H_2^{18}O in gases [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 69(6): 2864–2871.
- Schoch F, Rozanski K, Jacob H, et al. 1983. Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt [C]. *Isotope Hydrology*. Vienna/Austria: International Atomic Energy Agency Publicatins: 3–30.
- Tian L D, Yu W S, Schuster P F, et al. 2020. Control of seasonal water vapor isotope variations at Lhasa, southern Tibetan Plateau [J]. *Journal of Hydrology*, 580: 124237. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.124237.
- Wen X F, Sun X M, Zhang S C, et al. 2008. Continuous measurement of water vapor D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in the atmosphere [J]. *Journal of Hydrology*, 349(3/4): 489–500.
- Wen X F, Zhang S C, Sun X M, et al. 2010. Water vapor and precipitation isotope ratios in Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D1): D01103. DOI: 10.1029/2009JD012408.
- Yao T C, Zhang X P, Guan H D, et al. 2018. Climatic and environmental controls on stable isotopes in atmospheric water vapor near the surface observed in Changsha, China [J]. *Atmospheric Environment*, 189: 252–263.
- Yin C L, Yao T D, Tian L D, et al. 2008. Temporal variations of $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric water vapor at Delingha [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51(7): 966–975.
- Zhang S C, Sun X M, Wang J L, et al. 2011. Short-term variations of vapor isotope ratios reveal the influence of atmospheric processes [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 21(3): 401–416.