

文章编号: 1000-0240(2003)01-0065-07

水体蒸发过程中稳定同位素分馏的模拟

章新平^{1, 2}, 姚檀栋², 田立德²

(1. 湖南师范大学 资源与环境学院, 湖南 长沙 410081; 2. 中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 通过对非平衡条件下水体蒸发中稳定同位素分馏机制的分析, 模拟了蒸发水体中稳定同位素比率的变化及与温度、大气湿度的关系。在瑞利模式中, 剩余水中的稳定同位素随剩余水比例 f 的减小不断富集, 富集的速率与温度呈反比。在动力蒸发条件下, 稳定同位素的分馏不仅与相变温度有关, 而且受大气湿度和液-气相之间物质交换的影响。在动力蒸发过程中, 相对湿度越小, 剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化越快。当相对湿度较大时, 在经历了一段时间蒸发后的剩余水中的 δ 将不随 f 变化。蒸发水体达到稳定状态的速率主要取决于大气的相对湿度。当温度约 20 °C 时, 在瑞利平衡条件下模拟的蒸发线与全球大气水线较接近。在非平衡蒸发条件下, 蒸发线的梯度项和常数项与温度和相对湿度呈正比。

关键词: 蒸发; 稳定同位素; 分馏

中图分类号: P342 **文献标识码:** A

1 引言

大气水汽和降水中稳定同位素的变化起因于水循环中相变过程的稳定同位素的分馏。这种分馏主要发生在大气中稳定同位素从自由水体向大气的输送—蒸发以及大气向下垫面的输送—凝结降落等过程中^[1, 2]。在水循环中, 稳定同位素 D 和 ¹⁸O 非常敏感地响应环境的变化。其变化特征也与水汽、云和降水形成的机制密切相联。随着 20 世纪 50 年代中期质谱仪技术的不断完善, 精确测定水样中稳定同位素含量成为可能, 从而也使得稳定同位素技术被广泛应用于水文学和古气候研究领域成为可能^[3~9]。

利用稳定同位素研究局地 and 全球尺度大气水汽输送过程的源(蒸发)和汇(降水)具有重要意义。与凝结过程类似, 蒸发过程中稳定同位素的变化提供了了解相变过程中以物质迁移为基础的稳定同位素的分馏机制^[10~11]。经历了蒸发的水体中稳定同位素的分馏归因于水的轻重同位素饱和水汽压 e 之间的差异, 即 $e(\text{H}_2^{16}\text{O})$ 高于 $e(\text{H}_2^{18}\text{O})$ 和 $e(\text{HD}^{16}\text{O})$ 。

因此, 液相中轻的分子率先逃逸, 从而增加了重分子的含量。于是, 在蒸发过程中, 液相中的重同位素变得越来越富集。

利用稳定同位素技术进行水体蒸发的估计是基于稳定同位素的分馏机制, 定量描述蒸发过程中稳定同位素分馏的最简单的工具是瑞利蒸发模式^[3, 10, 12]。在该模式中, 平衡分馏被假设存在于液-气之间, 相变是在平衡条件下发生。水汽一经蒸发, 便迅速从系统中逃逸。于是, 在平衡条件下, 温度是影响蒸发水体中稳定同位素分馏的唯一的的外部因子, 平衡分馏的进程完全取决于温度。

Krabbenhof *et al.* 利用稳定同位素物质平衡和水量平衡方法估计水体的蒸发, 在他们的计算中, 湖水的稳定同位素被假设处于平衡状态^[13]。Gibbson *et al.* 利用 D 和 ¹⁸O 估计湖水的蒸发。虽然他们考虑了除温度之外的其它因素的影响, 但他们假设大气水汽中和降水中的稳定同位素始终处于平衡状态^[14]。

自然蒸发过程的研究最初是由 Craig *et al.* 实施的^[10]。他们假设液-气界面被一薄层所环绕。在该

收稿日期: 2002-06-20; 修订日期: 2002-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40271025); 中国科学院冰芯与寒区环境重点实验室开放基金项目(BX2001-03); 中国科学院天山冰川观测试验站基金项目(TZ2000-02)资助

作者简介: 章新平(1956—), 男, 湖北天门人, 博士, 1993 年在中国科学院兰州冰川冻土研究所获理学博士, 现从事全球变化的研究。E-mail: zhangxp@cma.gov.cn

层内, 物质的输送明显受分子扩散的影响和支配. 在薄层之外, 还存在一个受扰动控制的区域. 这个假设被后来的 Merlivat *et al.* 通过实验证实^[15].

然而, 在实际蒸发中, 液相中稳定同位素的富集与瑞利蒸发过程所描述的结果明显不同. 由分子扩散的差异所引起的动力效应以及蒸发水体和大气之间稳定同位素的相互作用和交换等因子的影响不能被忽略^[16~19]. 本文通过对动力非平衡条件下水体蒸发中稳定同位素分馏机制的探讨以及通过动力分馏模式与平衡分馏模式之间的比较, 定量分析蒸发水体与大气之间的相互作用以及不同影响因素在水体蒸发过程中所起的作用.

2 瑞利蒸发过程中稳定同位素的分馏

考虑一个处于平衡状态的蒸发水体. 假设蒸发的气迅速从系统中逃逸, 液汽相之间的平衡始终维持在水-水汽界面. 分别记 n'_l 和 n_l 为液相中的重分子和轻分子数, n'_v 和 n_v 为汽相中的重轻分子数. 液相中重轻分子数之比 $R_l = n'_l / n_l$, 相应汽相中重轻分子数之比 $R_v = n'_v / n_v$. 则

$$R_l = R_0 f^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1)$$

式中: $f = n_v / n_0$ 为液相剩余部分比例; n_0 为初始时刻液相的分子总数; R_0 为初始时刻液相重轻同位素的比值; α 为稳定同位素的平衡分馏系数.

用 $\alpha = R / R_{\text{SMOW}} - 1$, R_{SMOW} 为标准平均大洋水的稳定同位素比率)表示 R 的大小. 则

$$\hat{q} = (\hat{q}_0 + 1) f^{\frac{1}{\alpha} - 1} - 1 \quad (2)$$

该式称作瑞利蒸发公式. 它表明, 在平衡条件下蒸发的水体, 液相中的稳定同位素比率是 f 的一个函数.

假设蒸发水体来源于大气的降水. 水体中的稳定同位素 D 和 ^{18}O 均经历了凝结时的平衡分馏过程, 且满足全球大气水线 $\delta\text{D} = 8.0\delta^{18}\text{O} + 10.0$. 初始时刻的 $\delta^{18}\text{O} = -10.0\%$, $\delta\text{D} = -70.0\%$, 则模拟的剩余水中稳定同位素比率在不同温度条件下随 f 的变化以及 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的关系见图 1.

由图 1 可以看出:

(1) 在瑞利分馏中, 剩余水中的稳定同位素比率随 f 的减小呈指数性增大.

(2) 平衡条件下的稳定同位素分馏速率与温度呈反比. 这是因为稳定同位素的分馏系数与温度呈反比. 温度越高, 分馏系数 α 越小. 从而, 对应相

同的 f , 剩余水中稳定同位素比率则越低.

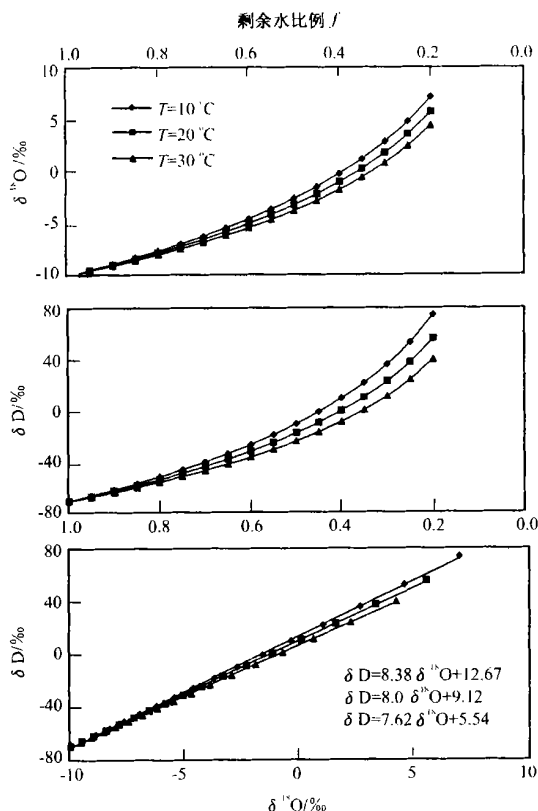


图 1 平衡条件下剩余水中稳定同位素比率的变化

Fig. 1 The variations of stable isotopic ratios in residual water under equilibrium condition

(3) 瑞利分馏中剩余水中 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 之间的关系, 即蒸发线, 随温度变化. 温度越高, 蒸发线的斜率和常数越小. 只有当温度约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 蒸发线才依然按照全球大气水线变化^[20].

3 动力蒸发过程中的稳定同位素分馏

假设在自然蒸发过程中液-汽界面物质的输送受分子扩散的支配^[2, 17, 18]. 定义 F_{la} 和 F_{al} 分别为轻同位素成分从液相到气相和从气相到液相的通量. F'_{la} 和 F'_{al} 为相应的重同位素成分的通量; $E' = F'_{la} - F'_{al}$ 为重同位素成分从液相到气相的净通量; $E = F_{la} - F_{al}$ 为轻同位素成分从液相到气相的净通量; $R_e = E' / E$ 为从液相到气相的净通量中重轻同位素的比率.

当蒸发发生时, 液相中重同位素成分的变化

$$dn'_l = d(R_l n_l) = E' / E dn_l$$

即

$$\frac{d(\ln R_l)}{d(\ln n_l)} = \frac{R_e}{R_l} - 1 \quad (3)$$

如果相对湿度为 h , 则由气相指向液相的净通量可以表示为:

$$F_{al} = hF_k$$

当 $h=1$ 时, $F_{al}=F_k$, 表明无净通量越过界面; 如果 $h=0$, 则 $F_{al}=0$, 表明没有从气相指向液相的通量; 对 $h \geq 1$, 则气相有凝结产生.

实验表明, 通量 F_{la} 与 n_1 呈正比^[2-11]:

$$F_{la} = k_{la}n_1 \quad \text{类似地, } F_{al} = k_{al}n_a$$

同理

$$F'_{la} = k'_{la}R_1n_1 \quad \text{并且 } F'_{al} = k'_{al}R_a n_a$$

式中: k'_{la} 和 k_{la} 分别为由液相指向气相的重轻同位素成分物质流的阻力系数; k'_{al} 和 k_{al} 为相应的由气相指向液相的阻力系数. 因此,

$$E' = F'_{la} - F'_{al} = k'_{la}R_1n_1 - k'_{al}R_a n_a$$

或

$$E' = \frac{k'_{la}R_1F_{la}}{k_{la}} - \frac{k'_{al}R_aF_{al}}{k_{al}}$$

根据对 E 的定义有 $E = (1-h)F_{la}$. 另定义

$$\gamma_k = \frac{k'_{la}}{k_{la}}, \quad \gamma_{al} = \frac{k'_{al}}{k_{al}}$$

它们分别为由液相(或气相)指向气相(或液相)的重轻同位素成分物质流阻力系数的比值. 于是

$$R_e = \frac{E'}{E} = \frac{\gamma_{la}R_1F_{la} - \gamma_{al}R_aF_{al}}{(1-h)F_{la}} = \frac{\gamma_{la}R_1 - \gamma_{al}R_a h}{(1-h)}$$

因为在蒸发过程中 $\alpha = \gamma_{al}/\gamma_k$ ^[11]

所以

$$R_e = \frac{E'}{E} = \frac{\frac{1}{\alpha}R_1 - R_a h}{\beta(1-h)} \quad (4)$$

如果用 δ 的形式表示, 则

$$\delta = \frac{\frac{1}{\alpha}(1 + \delta) - h(1 + \delta)}{\beta(1-h)} - 1 \quad (5)$$

式中: $\beta = 1/\gamma_{al}$. Gat^[21] 通过实验发现, $\beta > 1$ 与风速有关. 在其它条件不变的情况下, 风速越大, 蒸发越强, β 值越低, δ_e 越大. 反之, 风速越小, β 值越高, 则 δ_e 越小.

由式(4)或式(5)可知, 当液体和气体达到动态平衡时, 净蒸发 $E=0$ 且 $h=1$, 则

$$\frac{1}{\alpha}R_1 - R_a = 0 \quad \text{或 } R_1 = \alpha R_a$$

此为相变公式.

当液体在 $h=0$ 的环境中蒸发, 则式(4)变为

$$R_e = \frac{R_1}{\alpha\beta}$$

将 R_e 代入式(3), 则

$$\frac{d(\ln R_1)}{d(\ln n_1)} = \frac{1}{\alpha\beta} - 1$$

该式与瑞利蒸发公式有相同的形式. 但其中的附加项 β 表明系统的分馏加速.

当 $0 < h < 1$, 将式(5)代入式(3)得:

$$\frac{d(\ln R_1)}{d(\ln n_1)} = \frac{\frac{1}{\alpha} - \frac{R_a}{R_1}h}{\beta(1-h)} - 1$$

或

$$d\hat{q} = \frac{\frac{1}{\alpha}(1 + \hat{q}) - h(1 + \hat{q}_a) - \beta(1-h)(1 + \hat{q})}{\beta(1-h)} \times d(\ln n_1) = (\hat{q} - \hat{q}_a)d(\ln n_1) = (\hat{q} - \hat{q}_a)d(\ln f) \quad (6)$$

该式描述了在定常湿度和温度条件下水体蒸发中 δ 值的变化.

当水体蒸发相当长时间, 并且净蒸发水中的稳定同位素比率 $\hat{q}$ 与水体的稳定同位素比率 $\hat{q}_a$ 相等时, 分馏效应消失, $d\hat{q}=0$. 此时

$$\hat{q} = \frac{h(1 + \hat{q}_a)}{\frac{1}{\alpha} - \beta(1-h)} - 1 \quad (7)$$

如果大气条件保持定常, 剩余水中的 δ 值将不因蒸发而变化.

4 动力蒸发过程中稳定同位素变化的模拟

与瑞利蒸发模式不同, 在动力蒸发过程中, 除了受温度的影响外, 剩余水中的稳定同位素比率还受相对湿度 h , 大气水汽中稳定同位素比率 $\hat{q}_a$ 的影响. 与有关降水中稳定同位素的研究相比, 有关 $\hat{q}_a$ 的调查和研究相对较少. 在国内则几乎是一片空白. 在有限的研究中均发现, $\hat{q}_a$ 与气温存在较好的正相关关系^[11, 22, 23]. 这里, 取具有一定代表性的 Jacob 和 Sonntag 的研究结果^[22] 作为动力模拟过程中的 $\hat{q}_a$:

$$\delta^{18}O_a(\text{‰}) = 0.39 T(^{\circ}\text{C}) - 22.8 \quad (8)$$

$$\delta D_a(\text{‰}) = 3.0 T(^{\circ}\text{C}) - 169.0$$

另假设初始时刻液水中的稳定同位素比率与瑞利模拟时的假设相同. 根据上述假设, 蒸发水体在不同蒸发条件下剩余水中稳定同位素比率的变化被模拟.

4.1 剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化

在常温下, 瑞利蒸发模式中 δ 与 f 的关系是唯一的. 但在动力蒸发过程中, 二者的关系随相对湿度变化. 图 2 给出了在温度为 20 °C 时, 不同相对湿度条件下剩余水中 δ 随 f 的变化. 为了比较, 图中还给出了由瑞利蒸发模式模拟的在相同温度条件下的结果.

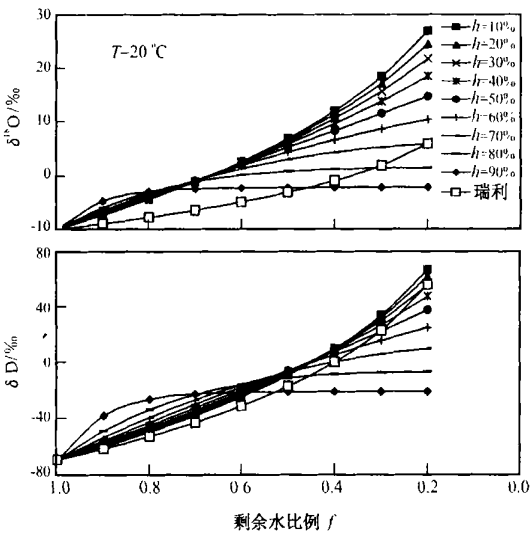


图 2 不同相对湿度条件下剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化 ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2 The variations with f , of stable isotopic ratios in residual water under different relative humidity ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

根据模拟结果, h 越小, 剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化越快. 当 h 较大时, 在经历了一段时间蒸发后的剩余水中的 δ 将不随 f 变化, 即达到稳定状态 $\hat{q} = \bar{q}$. 蒸发水体达到稳定状态的速率主要取决于大气的相对湿度. Saxena 在不同蒸发皿中多次观测的结果证明了这种现象的存在^[11]. 他的调查表明, 大气的相对湿度决定蒸发水体达到稳定的速率. Craig *et al.*^[10] 的工作证明, 在湿空气中蒸发的水体, 剩余水中的重同位素成分将逐步趋向它的一个极限值.

与瑞利蒸发模式模拟的结果相比, 动力蒸发过程中的剩余水中稳定同位素的富集程度明显要高. 但对于已达到 δ 稳定的蒸发水体, 当 f 较小时, 稳定同位素的富集程度则可能小于由瑞利模式计算的

蒸发结果.

由图 2 可推知, 瑞利模式并非是 $h = 1$ 时动力模式的一个特例.

4.2 剩余水中稳定同位素比率与温度的关系

在这里, 初始条件以及大气水汽中 $\hat{q}_0$ 的定义与前相同. 考虑当相对湿度 $h = 50\%$, $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 动力蒸发过程中剩余水中 δ 与 f 的关系(图 3).

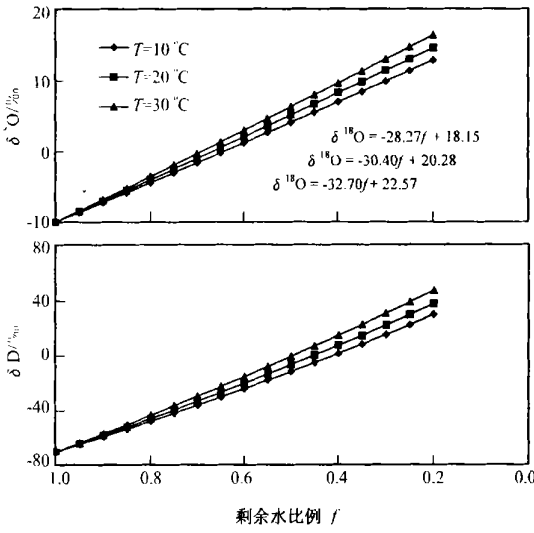


图 3 不同温度条件下剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化 ($h = 50\%$)

Fig. 3 The variations with f , of stable isotopic ratios in residual water under different temperature ($h = 50\%$)

图 3 中, 稳定同位素的分馏速率与温度呈正比, 温度越高, 分馏速率越快. 这与瑞利分馏的结果正好相反.

在动力分馏模式中, 温度对剩余水中稳定同位素比率的影响 $\Delta \hat{q} = \hat{q}(T_2) - \hat{q}(T_1)$ 可分解成两个部分:

$$\Delta \hat{q} \propto (1 + \bar{q}) \left[\frac{1}{\alpha(T_1)} - \frac{1}{\alpha(T_2)} \right] + h [\hat{q}_a(T_2) - \hat{q}_a(T_1)] = A + B$$

式中: $\bar{q}$ 为平均温度 $(T_1 + T_2)/2$ 时的稳定同位素比率; $\alpha(T_1)$, $\hat{q}_a(T_1)$ 和 $\alpha(T_2)$, $\hat{q}_a(T_2)$ 分别为温度为 T_1 和 T_2 时的稳定同位素分馏系数和大气水汽中的稳定同位素比率.

当 $T_2 > T_1$, $\alpha(T_2) < \alpha(T_1)$, 则 $A < 0$. 由于 $\hat{q}_a$ 与温度呈正比, 则 $\hat{q}_a(T_2) > \hat{q}_a(T_1)$, 即 $B > 0$. 如果 $B > |A|$, 则 $\hat{q}(T_2) > \hat{q}(T_1)$. 说明, 由于温

度的升高, 大气水汽中的 δ_q 增大, 则由气相指向液相的重同位素通量增大, 并且抵消了由于温度升高引起的分馏系数减小所带来的 δ 的减小量. 因此, 动力分馏下温度对 δ 的影响应归功于 δ_q 的贡献.

若 δ_q 不随温度变化, $B=0$. 则在相同的 h 和 f 条件下, 对于 $T_2 > T_1$, $\delta_q(T_2) < \delta_q(T_1)$. 这个结果与瑞利蒸发公式模拟的结果相同.

在图 3 的线性变化中, 剩余水中 $\delta^{18}\text{O}$ 随剩余水比例 f 的变化率分别为 -28.27 ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$), -30.40 ($T=20\text{ }^\circ\text{C}$) 和 -32.70 ($T=10\text{ }^\circ\text{C}$). 这些值与田立德等在青藏高原中部那曲蒸发实验中得到的结果(消除降水补给对蒸发的影响)相当^[12]. 从而说明, 动力蒸发模式可以准确地模拟实际蒸发过程中剩余水中稳定同位素比率的变化.

4.3 蒸发线的模拟

在平衡分馏条件下, 尤其是当温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 蒸发水体的蒸发线沿着全球大气水线变化(图 1). 在动力作用影响下, D 和 ^{18}O 之间的关系被改变. 图 4 给出了在不同温度和不同相对湿度条件下蒸发线的变化.

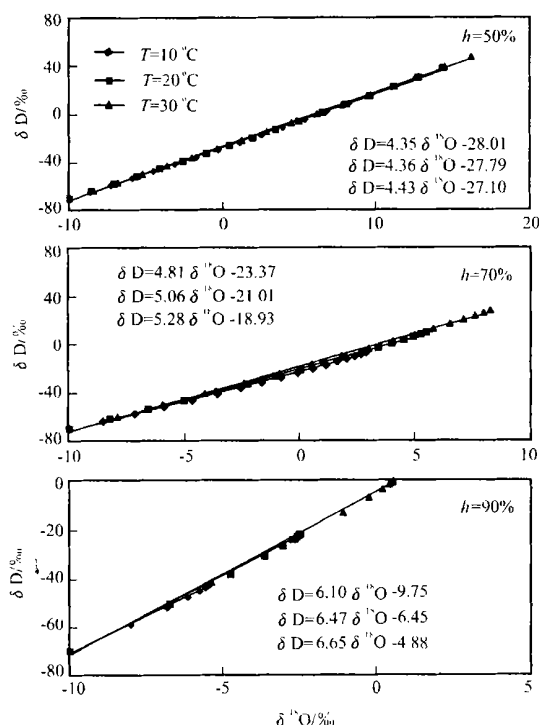


图 4 不同温度和不同相对湿度条件下的蒸发线

Fig. 4 The evaporation lines under different relative humidity and different temperature

可以看出, 1) $\delta D/\delta^{18}\text{O}$ 的梯度值和常数值与温度呈正比. 温度越高, 梯度值和常数值越大. 反之亦然. 这与瑞利蒸发的结果相反; 2) 对应同一温

度, 相对湿度越大, $\delta D/\delta^{18}\text{O}$ 的梯度值和常数值越大. 反之亦然.

根据图 2, 在未饱和大气中的蒸发, 水体中 ^{18}O 的富集程度一般要高于瑞利模式给出的结果. 说明非平衡蒸发受超量分馏机制的影响. 它的作用大于平衡分馏系数并随温度的升高而加强. 相对而言, ^{18}O 的富集速率比 D 快^[1, 24], 从而造成实际蒸发中 $\delta D/\delta^{18}\text{O}$ 梯度的减小和常数项向负方向移动.

利用动力蒸发模式可对青海湖水的蒸发线进行拟合. 根据对实测资料的估算, 青海湖湖水的初始稳定同位素比率 $\delta D = -60.6\text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -10.86\text{ ‰}$ ^[5]; 湖区的多年平均温度为 $-0.65\text{ }^\circ\text{C}$; 相对湿度为 55% ^[25]; 由于湖区内平均风速较大, 取 $\beta = 1.006$; 假设大气水汽中稳定同位素比率与式(8)相同. 则模拟的青海湖的蒸发线为:

$$\delta D(\text{‰}) = 5.56 \delta^{18}\text{O}(\text{‰}) - 1.51$$

与实测蒸发线

$$\delta D(\text{‰}) = 5.55 \delta^{18}\text{O}(\text{‰}) - 0.30$$

相比, 二者有较好的一致性.

5 结论

(1) 在瑞利模式中, 蒸发剩余水中的稳定同位素的变化随剩余水比例的减小不断富集. 富集的速率与温度呈反比.

(2) 在动力蒸发模式中, 稳定同位素的分馏不仅与相变温度有关, 而且受大气湿度和液-气相之间物质交换的影响.

(3) 在动力蒸发过程中, 相对湿度越小, 剩余水中稳定同位素比率随 f 的变化越快. 当相对湿度较大时, 在经历了一段时间蒸发后的剩余水中的 δ 将不随 f 变化. 蒸发水体达到稳定状态的速率主要取决于大气的相对湿度. 当取相对湿度为 50% , 剩余水中的稳定同位素富集程度高于瑞利模式. 富集的速率与温度呈正比.

(4) 当温度约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在瑞利条件下模拟的蒸发线与全球大气水线较接近. 在非平衡蒸发条件下, 蒸发线的梯度项和常数项与温度和相对湿度呈正比.

参考文献(References):

- [1] Jouzel J. Isotopes in cloud: multiphase and multistage condensation process [A]. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry [2] [C]. Amsterdam—Oxford—New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1986. 61—112.
- [2] Merivirtä L. Molecular diffusivities of water H_2^{16}O , HD^{16}O and H_2^{18}O

- O in gases [J]. J. Chem. Phys., 1978, **69**: 2 864—2 871.
- [3] Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation [J]. Tellus, 1964, **16** (4): 436—468.
- [4] Merlivat L, Jouzel J. Global climatic interpretation of the deuterium oxygen—18 relationship for precipitation [J]. J. Geophys. Res., 1979, **84**: 5 029—5 033.
- [5] Zhang Baozhen. Distribution characters of stable isotopes of waters in the Qinghai Lake area and their evolutional law [A]. Evolution of Recent Environment in Qinghai Lake and Its Prediction [C]. Beijing: Science Press, 1994. 29—40. [张保珍. 青海湖地区水的稳定同位素分布特征及其演化规律 [A]. 青海湖近代环境的演化和预测 [C]. 北京: 科学出版社, 1994. 29—40.]
- [6] Zhang Xinping, Yao Tandong. Estimation of lake evaporation by stable isotopic ratio [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1997, **19**(2): 161—166. [章新平, 姚檀栋. 利用稳定同位素比率估计湖泊的蒸发 [J]. 冰川冻土, 1997, **19**(2): 161—166.]
- [7] Yao T D, Thompson L G, Qin D H, *et al.* Variations in temperature and precipitation in the past 2000 a on the Xizang (Tibet) Plateau Guliya ice core records [J]. Science in China (Series B), 1996, **39**: 425—433.
- [8] Zhang Xinping, Yao Tandong, Nakawo M, *et al.* Meridional variation of stable isotopic compositions in precipitation of the Tibetan Plateau and its adjacent regions [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2002, **24**(3): 245—253. [章新平, 姚檀栋, 中尾正义, 等. 青藏高原及其毗邻地区降水中稳定同位素成分的经向变化 [J]. 冰川冻土, 2002, **24**(3): 245—253.]
- [9] Zhang Xinping, Yao Tandong, Jiao Keqin, *et al.* The temporal and spatial variations of the $\delta^{18}\text{O}$ in firn of the Glacier No. 1 at the headwaters of the Rümqi River during summer [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2002, **24**(1): 57—62. [章新平, 姚檀栋, 焦克勤, 等. 乌鲁木齐河源 1 号冰川夏季积雪中 $\delta^{18}\text{O}$ 的时空变化 [J]. 冰川冻土, 2002, **24**(1): 57—62.]
- [10] Craig H, Gordon I J. Isotopic exchange effects in the evaporation of water [J]. J. Geophys. Res., 1963, **68**: 5 079—5 087.
- [11] Saxena R K. Oxygen-18 fractionation in nature and estimation of groundwater recharge [M]. Uppsala: Fyrir—Tryck AB, 1987. 16—32.
- [12] Tian Lide, Yao Tandong, Sun Weizhen, *et al.* Study on stable isotope fractionation during water evaporation in the middle of the Tibetan Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, **22**(2): 159—164. [田立德, 姚檀栋, 孙维贞, 等. 青藏高原中部水蒸发过程中的氧稳定同位素变化 [J]. 冰川冻土, 2000, **22**(2): 159—164.]
- [13] Krabbenhoff D P, Bowser C J, Anderson M P, *et al.* Estimating groundwater exchange with lakes 1. the stable isotope mass balance method [J]. Wat. Resour. Res., 1990, **26**: 2 445—2 453.
- [14] Gibbson J J, Edwards T W D, Bursey G G, *et al.* Estimating evaporation using stable isotopes: quantitative results and sensitivity analysis for two catchments in Northern Canada [J]. Nordic Hydrology, 1993, **24**: 79—94.
- [15] Merivat T, Coantic M. Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method [J]. J. Geophys. Res., 1975, **80**: 3 435—3 464.
- [16] Merivat L. The dependence of bulk evaporation coefficients on air-water interfacial condition as determined by the isotopic method [J]. J. Geophys. Res., 1978, **83**: 2 977—2 980.
- [17] Jouzel J, Merlivat L. Deuterium and oxygen-18 in precipitation: modeling of the isotopic effects at snow formation [J]. J. Geophys. Res., 1984, **89**: 11 749—11 757.
- [18] Zhang Xinping, Xie Zichu, Yao Tandong. Mathematical modeling of variations on stable isotopic ratios in falling raindrops [J]. Acta Meteorologica Sinica, 1998, **12**: 213—220.
- [19] Zhang Xinping, Yao Tandong. Mathematical modeling on fractionation process of oxygen isotope in atmospheric precipitation [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1994, **16**(2): 156—165. [章新平, 姚檀栋. 大气降水中氧同位素分馏过程的数学模拟 [J]. 冰川冻土, 1994, **16**(2): 156—165.]
- [20] Craig H. Isotopic variations with meteoric water [J]. Science, 1961, **133**: 1 702—1 703.
- [21] Gat J R. Environmental isotope balance of Lake Tiberis [A]. Isotope Hydrology [C]. Vienna: IAEA, 1970. 109—127.
- [22] Jacob H, Sonntag C. An 8—year record of the seasonal variation of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany [J]. Tellus, 1991, **43**(3): 291—300.
- [23] White J W C, Gedzelman S D. The isotopic composition of atmospheric water vapour and the concurrent meteorological conditions [J]. J. Geophys. Res., 1984, **89**: 4 937—4 939.
- [24] Eriksson E. Deuterium and oxygen-18 in precipitation and other nature water: some theoretical consideration [J]. Tellus, 1965, **17** (4): 498—512.
- [25] Qu Yaoguang, Ding Yongjian, Liu Fengjing, *et al.* Water budget of Qinghai Lake and its drainage area [A]. Evolution of Recent Environment in Qinghai Lake and Its Prediction [C]. Beijing: Science Press, 1994. 41—67. [曲耀光, 丁永建, 刘凤景, 等. 青海湖流域和青海湖的水量平衡 [A]. 青海湖近代环境的演化和预测 [C]. 北京: 科学出版社, 1994. 41—67.]

Study on the Fractionation Mechanism of Stable Isotope in Evaporating Water Body

ZHANG Xin-ping^{1,2}, YAO Tan-dong², TIAN Li-de²

(1. College of Resource and Environment, Hunan Normal University, Changsha Hunan 410081, China; 2. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: The interaction between evaporating water body and atmosphere and the influence of different factors on evaporation are analyzed by probing into the fractionation mechanism of stable isotope as water body is vaporized under kinetic non-equilibrium and by comparison of the kinetic fractionation model with the Rayleigh equilibrium model.

A simple description of stable isotopic fractionation in the process of evaporation is Rayleigh Model. Under Rayleigh equilibrium, the following results are obtained: a) stable isotopic ratio in residual water increases with the decrease of the residual water proportion f exponentially; b) the fractionation rate of stable isotopes is inversely proportional to temperature; c) the simulated Rayleigh distillation line changes with temperature. The higher the temperature, the less the slope and the constant of the distillation line. The simulated distillation line is near global Meteoric Water Line as the temperature is about 20 °C.

Besides temperature, the relative humidity h and the stable isotopic ratio in atmosphere δ_a also influence the variation of stable isotopic ratio in residual water in the process of kinetic evaporation. The simulations show that, the less the h , the quicker the variation rate, with f , of stable isotopic ratio in residual water. For great h , the ratio δ in residual water will not change with f after the evaporation running for a long time, namely isotopic composition in residual water reaches a stable state. The rate of isotope reaching stable state is dependent on the rela-

tive humidity in atmosphere mainly.

Compared with the simulated results by Rayleigh Model, the enrichment degree of stable isotopes in residual water is distinctly higher, and the fractionation rate of stable isotopes is directly proportional to temperature under kinetic evaporation, as taking the relative humidity equals to 50%. The higher the temperature, the quicker the fractionation rate, which is exactly reverse to the result simulated by

Rayleigh Model. Using the kinetic model, the calculated variation rates, with f , of the $\delta^{18}\text{O}$ in residual water are -28.27 for $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, -30.40 for $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ and -32.70 for $T=10\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, as taking $h=40\%$. These values are comparative with the evaporation experiments carried out in Nagqu of the middle Tibetan Plateau.

Under the non-equilibrium condition, the gradient and constant values of the simulated distillation line are directly proportional to temperature and relative humidity. An observation in the Qinghai Lake demonstrates that the initial stable isotopic ratios $\delta\text{D} = -60.6\%$ and $\delta^{18}\text{O} = -10.86\%$ in the water of the Qinghai Lake, the annual mean temperature $T = 0.65\text{ }^\circ\text{C}$ and the relative humidity $h = 55\%$. Inputting above data into the kinetic fractionation model and taking $\beta = 1.006$, a good agreements between the simulated distillation line ($\delta\text{D} = 5.56\text{ }^\circ\text{D}$ - 1.51) and the observed line ($\delta\text{D} = 5.55\text{ }^\circ\text{D}$ - 0.30) was obtained.

Key words: evaporation; stable isotope; fractionation