

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2010.06.015

考虑稳定同位素浓度垂向变化的蒸发分馏模型

童海滨¹,王新建²,陈建生³,董海洲³

(1.河南大学环境与规划学院,河南 开封 475004;2.华北水利水电学院资源与环境学院,河南 郑州 450011;
3.河海大学地球科学与工程学院,江苏 南京 210098)

摘要:针对同位素水文经常应用的瑞利分馏模型因建立在假定静止水体中的稳定同位素充分混合的基础上,而没有考虑水体同位素组成的垂向差别,从而与自然界的实际过程不甚吻合的缺憾,利用微元分析方法结合质量守恒定律、Fick 扩散定律、瑞利分馏原理,在考虑水体的稳定同位素组成的垂向差别,以及此差别引起的扩散作用的前提下,重新推导了静止水体在仅受蒸发作用下的同位素组成的微分方程模型,给出了其微分方程与相应的定解条件,并指出了模型应用中分层取样应注意的问题.该模型的建立使定量分析湖泊等水体的同位素组成有了更为精细的数学基础.

关键词:瑞利分馏;垂向浓度差异;氢氧稳定同位素;微分方程模型;蒸发

中图分类号: P342 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2010)06-0677-05

在同位素水文领域,瑞利分馏模型^[1-3]作为结构简单、物理意义明确的数学模型有着广泛的应用,特别是在定性甚至定量解释降水线(MWL)、蒸发线(EL)^[1,4-7]的物理成因,进而用于分析确定地下水的补给来源、区分地下水的不同类型^[8-9]等方面.然而瑞利分馏模型的推导建立在假定液相水体的同位素充分混合,各处的同位素组成在垂向上没有差异的前提下,这与湖水、海水等水体的同位素组成在垂向上存在差别的事实不甚符合,从而瑞利分馏模型不能模拟水体氢氧稳定同位素组成在垂向上的差别也在意料之中.本文借鉴文献[10-11]的推导方法,以数学物理方法为研究手段,尝试在考虑垂向上的浓度差异及其所引起的扩散作用的前提下,重新推导静止水体在仅受蒸发作用下的微分方程模型(以下简称本文模型),以作为瑞利分馏模型的一个补充和扩展.

1 模型的建立

1.1 模型的理论基础

本文模型的理论基础有:(a)Fick 扩散原理;(b)瑞利分馏原理(关于同位素的有关记号和瑞利分馏原理可参见文献[10]);(c)Craig 等^[12]提出的开启水面蒸发模型(亦即“4 层模型”,详见第 1.4.3 节).

1.2 模型假定

为简化分析与推导,本文模型假定:(a)盛水容器为一圆柱体,底面积恰为一个单位面积;(b)水体仅受蒸发作用,水体氢氧稳定同位素变化仅由蒸发作用引起,并且水体表面各处的蒸发强度是相同的;(c)处在同一深度的水平剖面上的水体其同位素组成在同一时刻是相同的,即本文模型中的氢氧稳定同位素组成最终可表示为时间 t 和垂向位置(高度 h)的函数;(d)水体底部是封闭的,没有水流的流进、流出.

1.3 微分方程的推导

由 Fick 扩散定律知:由分子扩散引起的稳定重同位素的通量 I_h 与重同位素的浓度梯度 $\partial R/\partial h$ 成正比(简洁起见,下文“稳定重同位素”一律简称“重同位素”).即

$$I_h = -D(\partial R/\partial h) \quad (1)$$

式中: I_h ——穿过垂向高度为 h 处的水体截面的重同位素的通量; D ——重同位素水分子的扩散系数,

R ——所研究元素的稳定同位素比值. 那么对液相水体内部任一高度 h 处的厚度为 Δh 的水体微元(图 1), 考虑它在 t 到 $t + \Delta t$ 时段内同位素组成的变化应当满足质量守恒定律, 即 $[t, t + \Delta t]$ 时段内流入微元的重同位素的量加上 t 时刻微元内所含重同位素的量 $N_{h,t}$, 再减去 $[t, t + \Delta t]$ 时段内流出微元的重同位素的量, 应等于 $t + \Delta t$ 时刻微元内所含重同位素的量(图 2), 用公式表示为

$$I_{h,t}\Delta t + N_{h,t} - I_{h+\Delta h,t}\Delta t = N_{h,t+\Delta t}$$
 (2)

把式(1)代入式(2), 并注意到 N 和 R 的近似关系 $N = R\Delta h$, 整理得

$$\frac{D(\partial R/\partial h)|_{h+\Delta h} - D(\partial R/\partial h)|_h}{\Delta h} = \frac{R_{h,t+\Delta t} - R_{h,t}}{\Delta t}$$
 (3)

令 $\Delta h \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0$, 两边取极限, 得

$$D(\partial^2 R/\partial h^2) = \partial R/\partial t$$
 (4)

这就是液相水体内部的水的重同位素组成所必须满足的分子扩散方程.

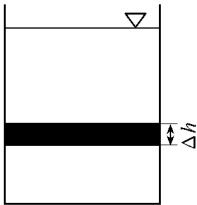


图 1 用于推导微分方程的水体微元
Fig. 1 Differential element of water used to deduce differential equation

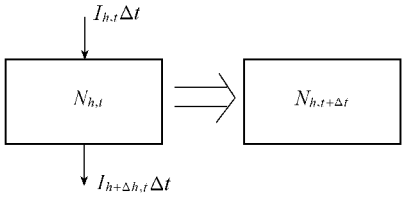


图 2 $t \sim t + \Delta t$ 时段内流入和流出水体微元的重同位素的量
Fig. 2 Quantity of heavy isotope flowing into and out of differential element during $t \sim t + \Delta t$

1.4 初始条件和边界条件的推导

1.4.1 初始条件

由前述模型假定(c), 氢氧稳定同位素组成可表示为时间 t 和垂向位置(高度 h) 的函数. 不妨设初始时刻为 $t = 0$ 时刻, 则同位素组成仅是高度 h 的函数, 初始条件可表示为

$$R_{h,t}|_{t=0} = R_{h,0}$$
 (5)

式中 R_0 为可微函数.

1.4.2 液相水体底部的边界条件

因为水体底部是封闭的, 没有水流的流进、流出, 从而亦没有重同位素的流入与流出, 因此该处重同位素的通量 $I_h|_{h=0} = D(\partial R/\partial h)|_{h=0} = 0$, 亦即

$$(\partial R/\partial h)|_{h=0} = 0$$
 (6)

1.4.3 液相水体蒸发面处的边界条件

在蒸发面处, 由于有水体与大气的同位素交换问题, 使得边界条件的建立比较复杂. 本文模型拟通过“两步走”的方法来解决. (a) 依据 Craig 等^[12]提出的开启水面蒸发模型的物理背景, 把紊流层、扩散层、饱和层、水层这 4 层之间的分馏作用归结为一个总的分馏作用. (b) 在考虑上述总的分馏作用和水体蒸发、水量平衡、重同位素质量守恒的前提下, 推导液相水体蒸发面处的边界条件.

Craig 等^[12]提出的开启水面蒸发模型把水汽界面分为 4 层: 水层、饱和层、扩散层和紊流层(图 3). 在水层和饱和层之间的分馏属于平衡分馏(饱和层相对湿度为 100%). 饱和层和紊流层之间的扩散层通过分子扩散作用, 水蒸气向 2 个方向运动. 分子扩散是一个分馏过程, 因为轻水分子在空气中的扩散系数比重水分子的大, 从而在该层产生了非平衡富集.

在高相对湿度($H = 100\%$)条件下, 过渡带向 2 个方向的扩散相等, 不发生净分馏. 然而, 当湿度较小时, 就会发生饱和层向紊流层的净扩散. 这样饱和层中扩散较强的轻水分子减少, 而重水分子相对富集. 根据空气中气体的扩散分馏公式可以计算出这种扩散作用所产生的最大分馏效应为^[3]:

$\alpha_{\text{饱和层-紊流层}} \approx 1.03236$, $\alpha_{\text{饱和层-水层}} \approx 1.01664$, 从而

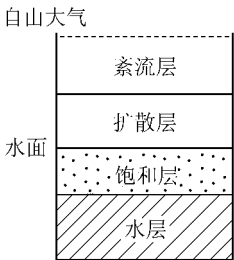


图 3 开启水面蒸发模型示意图
Fig. 3 Evaporation model of water surface

$$^{18}\epsilon_k = ^{18}\epsilon_{\text{饱和层-紊流层}} = ^{18}\alpha_{\text{饱和层-紊流层}} - 1 \approx 1.03236 - 1 = 0.03236 \tag{7}$$

$$^2\epsilon_k = ^2\epsilon_{\text{饱和层-紊流层}} = ^2\alpha_{\text{饱和层-紊流层}} - 1 \approx 1.01664 - 1 = 0.01664 \tag{8}$$

式中： $^{18}\epsilon_k$ ——饱和层水分子的 ^{18}O 的含量相对于紊流层水分子中 ^{18}O 含量的富集系数； $^2\epsilon_k$ ——饱和层水分子的 ^2H 的含量相对于紊流层水分子中 ^2H 含量的富集系数； $^{18}\alpha_{\text{饱和层-紊流层}}$ ——饱和层水分子的 ^{18}O 含量相对于紊流层水分子中 ^{18}O 含量的分馏系数； $^2\alpha_{\text{饱和层-紊流层}}$ ——饱和层水分子的 ^2H 含量相对于紊流层水分子中 ^2H 含量的分馏系数。

实际上由于相对湿度很少接近 0,从而动力(扩散)分馏效应没有这么显著。Gonfiantin^[13]用下述关系式描述了相对湿度 H 与动力效应 $\Delta^{18}\epsilon$ $\Delta^2\epsilon$ 的关系：

$$\Delta^{18}\epsilon = ^{18}\epsilon_k = ^{18}\epsilon_{\text{饱和层-紊流层}} = \frac{14.2(1-H)}{1000} \tag{9}$$

$$\Delta^2\epsilon = ^2\epsilon_k = ^2\epsilon_{\text{饱和层-紊流层}} = \frac{12.5(1-H)}{1000} \tag{10}$$

因此,水层与紊流层之间的总分馏系数 $\alpha_{\text{水层-紊流层}}$ 为水汽交换平衡分馏系数 $\alpha_{\text{水层-饱和层}}$ 和动力分馏系数 $\alpha_{\text{饱和层-紊流层}}$ 之积：

$$\alpha_{\text{水层-紊流层}} = \frac{R_{\text{水层}}}{R_{\text{紊流层}}} = \frac{R_{\text{水层}}}{R_{\text{饱和层}}} \frac{R_{\text{饱和层}}}{R_{\text{紊流层}}} = \alpha_{\text{水层-饱和层}} \alpha_{\text{饱和层-紊流层}} = (1 + \epsilon_e)(1 + \Delta\epsilon) = 1 + \epsilon_e + \Delta\epsilon + \epsilon_e \Delta\epsilon \approx 1 + \epsilon_e + \Delta\epsilon \tag{11}$$

其中对氢元素和氧元素而言,与平衡分馏效应所对应的富集系数 ϵ_e 的计算式可采用 Majoube 在 1971 年通过实验给出的关系式^[14]：

$$^{18}\epsilon_{\text{液相-气相}} \approx \ln^{18}\alpha_{\text{液相-气相}} = \frac{1.137 \times 10^6 T^{-2} - 0.4156 \times 10^3 T^{-1} - 2.0667}{1000} \tag{12}$$

$$^2\epsilon_{\text{液相-气相}} \approx \ln^2\alpha_{\text{液相-气相}} = \frac{24.844 \times 10^6 T^{-2} - 76.248 \times 10^3 T^{-1} + 52.612}{1000} \tag{13}$$

式中 T 为 K 氏温度,从而总的富集系数 $\epsilon_{\text{总}}$ 为

$$\epsilon_{\text{总}} = \alpha_{\text{水层-紊流层}} - 1 \approx \epsilon_e + \Delta\epsilon \tag{14}$$

亦即紊流层水分子同位素组成相对于水层水分子的同位素组成的分馏系数 α 为

$$\alpha = \frac{1}{\alpha_{\text{水层-紊流层}}} \approx \frac{1}{1 + \epsilon_e + \Delta\epsilon} \tag{15}$$

当水面高度为 h 时,取水面上厚度为 Δh 的一微元,对微元水体被蒸发前后整个水体中的重同位素(图 4),根据瑞利分馏和质量守恒建立如下近似等式：

$$\int_0^{h+\Delta h} R_{h,t} dh = \int_0^h R_{h,t+\Delta t} dh + \alpha R_{h,t} \Delta h \tag{16}$$

方程左边分两段积分,右边作一阶泰勒级数近似展开,得

$$\int_0^h R_{h,t} dh + \int_h^{h+\Delta h} R_{h,t} dh = \int_0^h \left[R_{h,t} + \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) \Delta t \right] dh + \alpha R_{h,t} \Delta h \tag{17}$$

结合积分中值定理 $\int_h^{h+\Delta h} R_{h,t} dh \approx R_{h,t} \Delta h$ 化简式(17),得

$$R_{h,t} (1 - \alpha) \Delta h = \int_0^h \left[\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) \Delta t \right] dh \tag{18}$$

注意到水体微元 Δh 和蒸发率^[15] E 的关系 $\Delta h = E \Delta t$,式(18)可化为

$$R_{h,t} \alpha = R_{0,t} \tag{19}$$

从而液相蒸发面处所需满足的边界条件为

$$R_{h,t} \alpha = R_{0,t} \quad (h = h_0 - \int_0^t E dt, h|_{t=0} = h_0) \tag{20}$$

综合 1.3 节的微分方程和本节的初始条件、边界条件,完整地考虑垂向浓度差异的静止水体在仅受蒸发作用下的氢氧稳定同位素组成的微分方程模型如下：

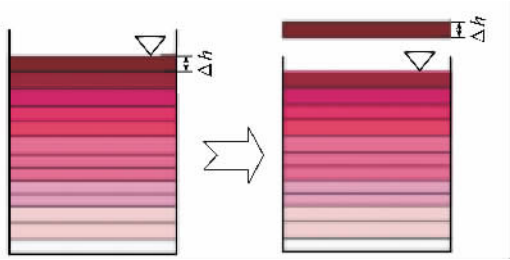


图 4 用于推导蒸发面处微分方程的水体微元
Fig. 4 Differential element of water used to deduce differential equation of evaporation surface

$$\begin{cases} D(\partial^2 R/\partial h^2) = \partial R/\partial t & (h \in (0, h_0 - \int_0^t E dt)) \\ R_{h,t} \alpha = R_{0,t} & (h = h_0 - \int_0^t E dt, h|_{t=0} = h_0) \\ \partial R/\partial h = 0 & (h = 0) \\ R_{h,t} = R_{h,0} & (t = 0) \end{cases} \quad (21)$$

2 与本文模型相应的蒸发试验中的同位素取样问题

本文模型所描述的是蒸发分馏条件下,水体瞬态的同位素浓度的垂向分布问题.此处以笔者此前所作的蒸发试验为例,探讨如何取样以及取样时应注意的事项.该问题的核心是要尽量减小或避免取本身对试验中的同位素浓度分布所造成的扰动.

如图 5 所示,用于蒸发试验的容器是一外形似量筒的透明容器,此圆筒形容器的直径较大(例如直径 1 m).蒸发量的大小可以直接从盛水容器外的刻度线读出.在容器壁的侧面打有一排自上而下直线分布的圆形孔洞,打出的孔洞用表面涂有强力黏合剂的橡皮塞塞住,然后在容器内灌满水.取样时,用取样器(注射器状)的针头穿过橡皮塞直至水体.在同一时刻起始的一小段时间内,从上至下对各孔依次取样.当每次取样总时间较短时,近似认为各孔在同一时刻取样.因为盛水容器的直径比较大,相邻两次取样时间又有较长的间隔,每孔每次的取样水量又较少,取样器的针头直径较小,因而有下式成立:

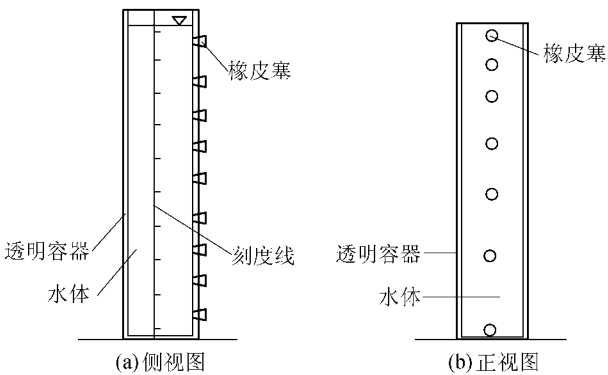


图 5 盛水容器
Fig. 5 Water containers

$$\sum_{i=1}^m V_{\text{样品}i,t} \ll V_t - V_{t-\Delta t} \approx E_{t-\Delta t} \Delta t \quad (22)$$

式中: m —— t 时刻的取样个数(等于盛水容器中完全被水淹没的橡皮塞个数); Δt ——上下 2 次取样时的时间间隔; V_t —— t 时刻容器中的水体体积.

式(22)的成立,保证了取样水体远小于相应时段的蒸发量.另外,由于取样器针头较细,长度较长,能保证抽到远离容器壁的水体.在插入针头及抽取水样时,保持动作较缓,即可最大限度地减少对原有水体浓度分布的扰动.此外,较小的针头也保证了针头拔出时,容器内的液体不至于从橡皮塞上扎过的针孔中流出.

如果是在野外取样(例如取湖泊水体),可以通过特制的取水器(例如弹簧压卡式取水器^[16]),能在指定深度打开并装水,待装满水后自动密封,以防止内外水体交换,从而实现了定点取样.取不同深度的水样.如果在水平向不同位置平行布置测点,每个点只取一次样品,不同点对应不同深度,各点适当拉开距离,就能避免相互干扰.如果每个点的取样都在取样器缓慢插入水中指定位置之后的很长一段时间后进行(比如一个星期之后),那么因取样器插入水中而引起的对同位素垂向浓度分布的扰动,在现有仪器精度下,也在可忽略范围之内.

3 结 语

针对同位素水文广泛应用的瑞利分馏模型没有考虑水体稳定同位素组成在垂向上的差别,与自然界的实际过程不甚吻合的缺陷,在瑞利分馏模型的基础上,以及考虑水体的同位素组成在垂向上的差别和此差别引起的扩散作用的前提下,重新推导了静止水体在仅受蒸发作用下的同位素组成的微分方程模型,并着重详细推导了液相水体蒸发面处的边界条件,建立了包含完整的初值和边值条件的静止水体在仅受蒸发作用下并考虑垂向分子扩散作用的稳定同位素组成的微分方程模型,并指出了取样时应注意的问题.该方程有可能为定量分析湖泊等水体在经受蒸发作用时其氢氧稳定同位素组成在垂向上的分布情况提供更精细的数学参照.当然,本文只是理论上的初步探讨,后续还需要大量的物理模型实验与数值模拟实验的进一步确认.

参考文献:

[1] DANSGAARD W. Stable isotopes in precipitation[J]. Tellus ,1964 ,16(4) :436-468.

- [2] CRAIG H ,GORDON L J. Isotopic exchange effects in the evaporation of water[J]. J Geophys Res ,1963 ,68 :5079-5087.
- [3] MOOK W G. Environmental isotopes in the hydrological cycle :theory ,methods ,review[C]/MOOK W G. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Vienna :IHS of IAEA ,2001 :31-66.
- [4] FRIEDMAN I. Deuterium content of natural waters and other substances[J]. Geochimica Cosmochimica Acta ,1953 (4) :89-103.
- [5] CRAIG H. Isotopic variations in meteoric waters[J]. Science ,1961 ,133 :1702-1703.
- [6] YURTSEVER Y. Worldwide survey of isotopes in precipitation[R]. Vienna :IAEA ,1975.
- [7] 王永森 ,陈建生 ,汪集 等. 降水过程中氢氧稳定同位素理论关系研究[J]. 水科学进展 ,2009 ,20(2) :204-208.(WANG Yong-sen ,CHEN Jian-sheng ,WANG Ji-yang ,et al. Theoretical research on the relationship between deuterium and oxygen18 in precipitation[J]. Advances in Water Science ,2009 ,20(2) :204-208.(in Chinese))
- [8] 陈建生 ,汪集 赵霞 等. 用同位素方法研究额济纳盆地承压含水层地下水的补给[J]. 地质论评 ,2004 ,50(6) :649-658.(CHEN Jian-sheng ,WANG Ji-yang ,ZHAO Xia ,et al. Study of groundwater supply of the confined aquifers in the Ejina Basin based on isotopic method[J]. Geological Review ,2004 ,50(6) :649-658.(in Chinese))
- [9] 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.(GU Wei-zu ,LU Jia-ju ,XIE Min ,et al. Environmental isotope study of the groundwater resources in the North Wulan-Buhe desert ,inner Mongolia[J]. Advances in Water Science ,2002 ,13(3) :326-332.(in Chinese))
- [10] 童海滨 ,陈建生 ,汪集 . 河道水体中氢氧稳定同位素组成的微分方程模型[J]. 水科学进展 ,2007 ,18(4) :552-557.(TONG Hai-bin ,CHEN Jian-sheng ,WANG Ji-yang. Differential equation model for river water with hydrogen and oxygen 's stable isotope composition[J]. Advances in Water Science ,2007 ,18(4) :552-557.(in Chinese))
- [11] 童海滨 ,陈建生. 湖泊水体年龄与水体中放射性同位素浓度关系浅析[J]. 河海大学学报 :自然科学版 ,2007 ,35(6) :647-650.(TONG Hai-bin ,CHEN Jian-sheng. Relationship between age of lake water and concentration of radioactive isotopes in water body [J]. Journal of Hohai University :Natural Sciences ,2007 ,35(6) :647-650.(in Chinese))
- [12] CRAIG H ,GORDON L I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere[C]/TONGIORGI E. Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures. Spoleto ,Italy [s. n.] ,1965 :1-22.
- [13] GONFIANTINI R. Environmental isotopes in lake studies[M]/FRITZ P ,FONTES J C. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry :Volume 2 :The Terrestrial Environment. Amsterdam :Elsevier ,1986 :113-163.
- [14] MAJOUBE M. Fractionnement en oxygen-18 et en deuterium entre l 'eau et sa vapeur[J]. J Chim Phys ,1971 ,68 :1423-1436.
- [15] 芮孝芳. 水文学原理[M]. 北京 :中国水利水电出版社 ,2004 :104-204.
- [16] 广东省水利水电科学研究院. 弹簧压卡式取水器 :中国 ,200520061353. 9[P]. 2006-10-18.

Fraction model under evaporation considering vertical difference of stable isotopic concentration

TONG Hai-bin¹ , WANG Xin-jian² , CHEN Jian-sheng³ , DONG Hai-zhou³

(1. College of Environment and Planning , Henan University , Kaifeng 475004 , China ;

2. Institute of Resources and Environment , North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power , Zhengzhou 450011 , China ;

3. College of Geoscience and Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract : The commonly-used Rayleigh model of isotope hydrology is based on the assumption that assumes the stable isotopes in the static water are completely mixed. It neglects the vertical concentration difference of the isotopic composition. Accordingly , it can not match the natural process well. Against this case , a differential equation model of stable isotopic composition in the static water under evaporation conditions considering its vertical difference and the diffusion effect caused by it was re-deduced based on the mass conservation , the Fick 's principle and the Rayleigh fractionation principle by use of the infinitesimal method. The differential equations , definite conditions and some suggests for the sampling methods for model application were proposed so as to give a more accurate mathematical foundation of quantitative analysis and simulation of stable isotopic composition of lakes and so forth.

Key words : Rayleigh fractionation ; vertical concentration difference ; isotopic composition of hydrogen and oxygen ; differential equation model ; evaporation