

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2011.03.006

室外器皿蒸发同位素实验研究

王 涛¹,包为民²,徐海丽¹,朱 祯¹,范瑞琪¹,胡海英³

(1.中国水电顾问集团成都勘测设计研究院,四川 成都 610072;

2.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098;

3.华南理工大学土木与交通学院,广东 广州 510640)

摘要:通过室外器皿蒸发同位素实验,分析同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量 3 种单因素之间的函数关系,并构建基于质量守恒原理和 3 种不同函数关系的蒸发分馏同位素模型,模拟器皿剩余水体同位素组成变化.实验结果表明,分馏系数与蒸发量关系是所得到的分馏关系中最稳定而有效的.

关键词:同位素;分馏;器皿蒸发;蒸发量

中图分类号:P334+.1 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2011)03-0264-05

水循环过程中,由于水分子中氢氧元素的轻同位素和重同位素质量差异,在蒸发、凝结过程中发生同位素分馏,引起不同相之间同位素组成发生变化,从而可利用氢氧稳定同位素示踪水循环过程.同位素分馏是同位素技术示踪流域水文循环的理论基础.水体蒸发过程中,氢氧稳定同位素分馏系数主要与气象因素有关,如气温^[1-2]、相对湿度^[3-5]等.目前研究蒸发分馏关系主要有两类,即瑞利分馏改进^[6-8]和分馏与气象因素如温度、湿度等之间的关系^[1-5,9-12].瑞利分馏及其改进研究以分馏系数与水体剩余体积比关系为基础,这类关系不仅假设条件苛刻,常与实际差异大而效果不佳,而且实际使用很不方便.分馏与气象因素关系有单因素关系和多因素关系,这类关系的问题主要是稳定性差,难以综合反映气象要素影响.例如温度、相对湿度等气象要素随时间变化剧烈,导致其与分馏的关系也不稳定.水体的蒸发量是气温、湿度等气象要素的综合反映.既然同位素分馏系数与气温、湿度气象要素有关,那么同位素分馏系数与水体蒸发量必然存在一定的关系.在利用同位素模型(如瑞利分馏模型)研究湖泊水量平衡和同位素变化时,大多涉及同位素分馏系数的求取.同位素分馏系数随温度、相对湿度等气象因素变化,很难将其作为一个常数考虑,且在实际应用中实测同位素分馏系数很困难.基于这些原因,本文定义一同位素时段平均分馏系数来描述蒸发条件下时间间隔较长时气相-液相之间同位素分配情况,并设计室外器皿蒸发同位素实验,分析同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量 3 种单因素之间的函数关系,构建基于 3 种分馏关系的模拟器皿剩余水体同位素组成模型,比较不同模型模拟剩余水体同位素组成效果.

1 蒸发分馏同位素模型

水体蒸发过程中,由于水分子中轻重同位素分子饱和水汽压之间的差异,在气相-液相交界面处,轻同位素分子容易逸出到大气中,导致剩余水体富集重同位素.水体相变过程中,氢氧稳定同位素发生同位素分馏.将研究时段内剩余水体和蒸发的水蒸气作为一个系统,基于质量守恒原理,构建蒸发分馏同位素模型模拟剩余水体同位素组成变化.

本文定义同位素时段平均分馏系数来描述蒸发条件下时间间隔较长时气相-液相之间同位素分配情况,表达式为

$$\bar{\alpha}_t = \bar{R}_{Et}/R_{t-1} \quad (1)$$

收稿日期:2010-06-25

基金项目:国家自然科学基金(50679024);教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0717);高等学校学科创新引智计划(B08048)

作者简介:王涛(1982—),男,湖北京山人,博士研究生,主要从事洪水预报研究.E-mail:wangtao@163.com

式中： $\bar{\alpha}_t$ —— $t-1$ 至 t 时刻气相-液相间同位素时段平均分馏系数； $\bar{R}_{Et}$ —— $t-1$ 至 t 时刻之间蒸发量为 E 时的水蒸气同位素比值； R_{t-1} —— $t-1$ 时刻剩余水体同位素比值。引入同位素时段平均分馏系数可有效避免气温、相对湿度等一天之内剧烈变化而引起的数值变化，且蒸发量是水文常规观测项，数据很容易获得，计算方便，实用性较好。

对于无降雨输入的器皿蒸发，基于同位素质量守恒原理可得到 $t-1$ 至 t 时刻器皿剩余水体同位素比值、蒸发水蒸气同位素比值、器皿蒸发量、剩余水体体积之间的关系：

$$E_t \bar{R}_{Et} = V_{t-1} R_{t-1} - V_t R_t \tag{2}$$

式中： E_t —— $t-1$ 至 t 时刻的器皿蒸发量； V_{t-1} 、 V_t —— $t-1$ 和 t 时刻的剩余水体体积； R_t —— t 时刻剩余水体同位素比值。结合同位素时段平均分馏系数表达式(1)，并以 δ 值形式表示同位素组成，推导获得基于同位素质量守恒原理的同位素时段平均分馏系数与器皿蒸发量之间的关系式：

$$\bar{\alpha}_t = \frac{\delta_t + 1}{\delta_{t-1} + 1} - \frac{V_{t-1}(\delta_t - \delta_{t-1})}{E_t(\delta_{t-1} + 1)} \tag{3}$$

式中： δ_{t-1} 、 δ_t ——剩余水体在 $t-1$ 和 t 时刻的同位素组成。从式(3)可知，同位素时段平均分馏系数值与剩余水体同位素组成、剩余水体体积和器皿蒸发量有关。将式(3)整理可得到剩余水体同位素组成 δ_t 与同位素时段平均分馏系数 $\bar{\alpha}_t$ 和器皿蒸发量 E_t 之间的关系式：

$$\delta_t = \frac{E_t \bar{\alpha}_t (\delta_{t-1} + 1) - E_t - V_{t-1} \delta_{t-1}}{E_t - V_{t-1}} \tag{4}$$

式(4)即为基于同位素质量守恒原理的蒸发分馏平衡关系模型。当知道同位素时段平均分馏系数 $\bar{\alpha}_t$ 后，可以根据观测的器皿蒸发量 E_t 、 $t-1$ 时刻剩余水体体积 V_{t-1} 和剩余水体同位素组成 δ_{t-1} 求得 t 时刻剩余水体同位素组成 δ_t 。由于 $\bar{\alpha}_t$ 与温度、相对湿度、器皿蒸发量等因素有关，基于 $\bar{\alpha}_t$ 值与这些因素之间函数关系和蒸发分馏平衡关系模型，可分别构建分馏与温度关系模型、分馏与相对湿度关系模型、分馏与器皿蒸发量关系模型3种蒸发分馏同位素模型来模拟剩余水体同位素组成，并与实测值进行比较，以选择合理有效的分馏关系模型。

2 室外器皿蒸发实验

室外器皿蒸发实验地点是在河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室外面空地。实验器皿为高和直径均为50 cm的不锈钢桶，初始水深440 mm，实验用水取自南京当地自来水。 δD （氢同位素值）和 $\delta^{18}O$ （氧同位素值）分别为-6.67‰和-0.88‰。实验从2006年9月16日至10月15日，历时30 d。实验期间天气良好，只有9月29日至10月1日之间有一场小雨，但在降雨之前放置一遮雨伞在蒸发器皿上方，阻止雨水飘入蒸发皿。蒸发实验期间受降雨干扰较小。在蒸发器皿旁放置湿度计和温度计，记录实验期间相对湿度和气温数据。器皿内壁贴有2个标尺，最小刻度为1 mm，取两者平均值来计算器皿蒸发量，每天上午8:00观测器皿蒸发量并采集水样。水样采集方法有两种，一种是用长约60 cm，直径约1 cm的中空玻璃管垂直取样，得到的水样代表整个取样垂线上的同位素平均值；另外一种方法是直接在器皿水体表面取样，该方法得到的是水气交界面处同位素值。经比较，这两种方法采集水样的同位素值微有差别，第二种方法得到水样比第1种方法富集重同位素，这表明即使在水深不到50 cm的器皿蒸发过程中水体同位素随水深也有轻微的分层现象^[13]。本文同位素数据分析采用第一种方法采集的水样。采集的水样用30 mL塑料瓶存储，并用石蜡密封瓶口，防止蒸发分馏影响水样中氢氧同位素组成。收集的水样送至中科院地质与地球物理研究所用MAT-253气体质谱仪进行水样的同位素测定。 δD 测样精度为 $\pm 0.05\%$ ， $\delta^{18}O$ 测样精度为 $\pm 0.01\%$ 。

3 实验结果分析与讨论

3.1 温度、相对湿度、器皿蒸发量和剩余水体同位素变化

室外器皿蒸发实验时间处在南京的秋季，一天之中气温、相对湿度等气象因素变化比较剧烈，早晚气温低，中午气温高。实验期间，日平均气温变化范围为19.8~25.4℃，平均气温为23.5℃。一天中，最低和最高气温分别为15.8℃和29.1℃，最大温差13.3℃。日平均相对湿度变化范围为58%~93%，平均相对湿度为74%。在9月29日至10月1日间的降雨事件中，气温较低，而相对湿度较高。图1为器皿蒸发同位素实验期间日平均气温

和日平均相对湿度随时间变化情况.从图 1 可知,日平均气温和日平均相对湿度变化趋势相反.

器皿蒸发主要受气象因素影响.图 2 为器皿蒸发实验的日蒸发量和累积蒸发量.日蒸发量变化范围为 0.8~7.8 mm,日平均蒸发量为 5.3 mm,累积蒸发量为 143.2 mm.实验期间的降雨事件中,气温明显降低,相对湿度增加,两者综合起来引起日平均蒸发量明显减小,可见,降雨事件对器皿蒸发量影响很大.

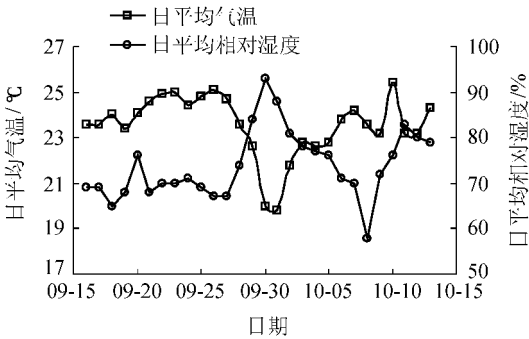


图 1 日平均气温和日平均相对湿度随时间变化情况

Fig. 1 Variation of daily mean temperature and relative humidity with time

器皿中剩余水体氢氧稳定同位素组成受蒸发分馏影响,随时间慢慢富集重同位素.实验期间,剩余水体 $\delta(D)$ 值从 -6.67% 变化到 -2.34% ,算术平均值为 -4.46% ; $\delta(^{18}O)$ 值从 -0.877% 变化到 -0.128% ,算术平均值为 -0.476% .图 3 为器皿剩余水体氢氧同位素随时间变化情况.从图 3 可知,器皿剩余水体氢氧同位素组成随时间慢慢富集重同位素,但 10 月 5 日的氢氧同位素组成(B 点)比 10 月 3 日的氢氧同位素组成(A 点)富集轻同位素.这种现象可能主要是由水样氢氧同位素测样误差造成的,A 点和 B 点对应的 $\delta(D)$ 和 $\delta(^{18}O)$ 值分别相差 0.132% 和 0.016% ,非常容易受到水样氢氧同位素测样误差影响.B 点比 A 点富集轻同位素将会导致利用式(1)计算的气相和液相之间实测同位素时段平均分馏系数大于 1.

3.2 蒸发分馏同位素模型模拟结果

根据观测的 2 d 器皿蒸发量 E 和剩余水体同位素组成 δ_i 值,采用式(1)计算气相-液相间实测氢氧同位素时段平均分馏系数,计算时间间隔为 2 d,即采用氢氧同位素时段平均分馏系数描述 2 d 时间间隔的气相-液相之间氢氧同位素组成分配情况,分别用符号 $^2\bar{\alpha}_{2d}$ 和 $^{18}\bar{\alpha}_{2d}$ 表示.氢同位素时段平均分馏系数 $^2\bar{\alpha}_{2d}$ 变化范围为 $0.5130 \sim 1.0552$,氧同位素时段平均分馏系数 $^{18}\bar{\alpha}_{2d}$ 变化范围为 $0.9613 \sim 1.0064$.实测 $^2\bar{\alpha}_{2d}$ 和 $^{18}\bar{\alpha}_{2d}$ 各有一个值大于 1,这对于气相-液相之间同位素时段平均分馏系数来说是不正常的,主要是因为在使用式(1)计算实测同位素时段平均分馏系数时,受到水样氢氧同位素测样误差和器皿蒸发量观测误差的综合影响.

根据实验结果,采用函数关系拟合同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量之间的关系.氢氧同位素时段平均分馏系数与 2 d 时间间隔平均气温 T 之间函数关系分别为

$$^2\bar{\alpha}_{2d} = 4 \times 10^{-8} \exp(0.0566T) \tag{5}$$

$$^{18}\bar{\alpha}_{2d} = 0.7473 \exp(0.0009T) \tag{6}$$

氢氧同位素时段平均分馏系数与相对湿度 h 之间函数关系分别为

$$^2\bar{\alpha}_{2d} = -0.0015h^2 + 0.2285h - 7.525 \tag{7}$$

$$^{18}\bar{\alpha}_{2d} = -8 \times 10^{-5}h^2 + 0.0127h + 0.4996 \tag{8}$$

氢氧同位素时段平均分馏系数与器皿蒸发量 E 之间函数关系分别为

$$^2\bar{\alpha}_{2d} = -1.287 \exp(-0.967E + 0.8838) + 0.9061 \tag{9}$$

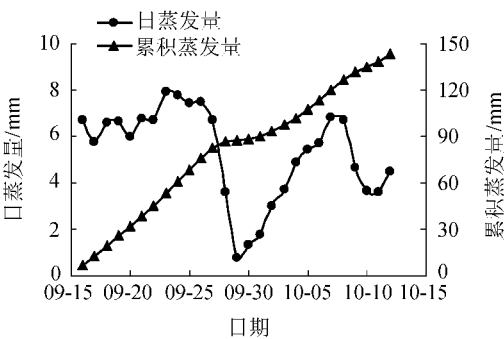


图 2 日蒸发量和累积蒸发量

Fig. 2 Daily evaporation rate and cumulative evaporation

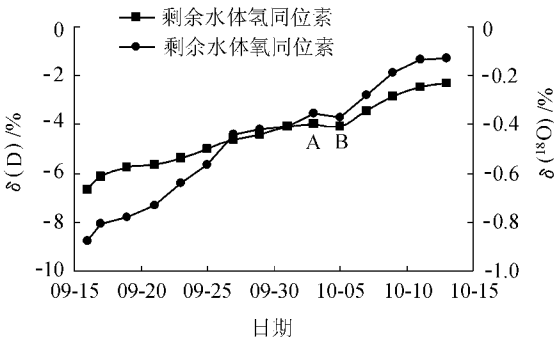


图 3 器皿剩余水体氢氧同位素随时间变化

Fig. 3 Variation of oxy-hydrogen isotopes in residual water in pan

$$^{18}\tilde{\alpha}_{2d} = -0.008\,738\exp(-0.412\,3E + 0.875\,7) + 0.982\,7$$

(10)

由式(4)与式(5)和式(6)构建基于同位素质量守恒原理和 $\tilde{\alpha}_t \sim T$ 函数关系的氢氧同位素分馏与温度关系模型(模型1);式(4)与式(7)和式(8)构建分馏与相对湿度关系模型(模型2);式(4)与式(9)和式(10)构建分馏与器皿蒸发量关系模型(模型3)。表1为基于室外器皿蒸发实验观测资料,采用分馏与温度关系模型、分馏与相对湿度关系模型、分馏与器皿蒸发量关系模型3种蒸发分馏同位素模型模拟的剩余水体氢氧同位素组成与实测值对比情况。

表 1 不同分馏关系模型计算结果统计

Table 1 Statistical results of different fractionation models

%

时间	实测 $\alpha(D)$	$\alpha(D)$ 绝对误差			实测 $\alpha(^{18}O)$	$\alpha(^{18}O)$ 绝对误差		
		模型 1	模型 2	模型 3		模型 1	模型 2	模型 3
2006-09-19	-5.764	0.188	0.515	0.114	-0.778	0.038	0.006	0.020
2006-09-21	-5.641	0.477	0.564	0.151	-0.733	0.029	0.042	0.009
2006-09-23	-5.382	0.256	0.583	0.045	-0.639	0.016	0.077	0.035
2006-09-25	-4.997	0.250	0.892	0.016	-0.564	0.019	0.065	0.004
2006-09-27	-4.629	0.215	0.668	0.002	-0.442	0.029	0.094	0.051
2006-09-29	-4.384	0.277	0.605	0.018	-0.422	0.048	0.013	0.031
2006-10-01	-4.100	0.104	0.254	0.001	-0.408	0.002	0.012	0.002
2006-10-03	-3.966	0.301	0.231	0.031	-0.355	0.016	0.055	0.025
2006-10-05	-4.098	0.749	0.297	0.365	-0.371	0.079	0.007	0.061
2006-10-07	-3.444	0.087	1.201	0.345	-0.281	0.008	0.093	0.031
2006-10-09	-2.858	0.243	0.398	0.194	-0.190	0.011	0.025	0.016
2006-10-11	-2.468	0.086	0.839	0.139	-0.136	0.010	0.057	0.005
2006-10-13	-2.335	0.478	0.491	0.120	-0.128	0.058	0.017	0.041
平均值		0.286	0.580	0.118		0.028	0.043	0.025

从表1可知,对于不同分馏关系模型模拟的剩余水体氢氧同位素组成与实测值绝对误差的平均值,分馏与相对湿度关系模型最大,分馏与器皿蒸发量关系模型最小;分馏与器皿蒸发量关系模型计算结果最好,且能够达到一定精度,而分馏与温度关系模型计算结果次之。这主要是同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度有关,受这两个因素的综合影响,分馏系数与这两个因素的单因素函数关系,很难反映出分馏系数的变化规律,而蒸发量是温度、相对湿度等因素的综合反映,其与分馏系数关系能够较好反映出分馏系数的变化。

影响不同分馏关系模型计算结果的因素主要有同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量3种单因素之间的函数关系,水样氢氧同位素测样误差,器皿蒸发量观测误差。由于同位素时段平均分馏系数受温度、相对湿度等因素综合影响,且数据较少,用函数关系描述同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量这3个要素之间的关系时,必然存在误差。从图3可知,10月3日的氢氧同位素值比10月5日的氢氧同位素值富集重同位素,而在无外部输入源条件下剩余水体同位素组成随时间应越来越富集重同位素,在2个同位素值非常接近的情况下,同位素测样分析误差极易造成这种10月3日比10月5日富集重同位素的现象。在实验期间,9月29日至10月1日有场降雨过程,温度低、相对湿度大,导致9月30日至10月1日之间观测的蒸发量较小,约2 mm,而实验期间2 d时段间隔平均蒸发量为10.2 mm。由于读取蒸发量的水尺最小刻度为1 mm,当时段蒸发量较小时,蒸发量观测误差就会较大,由式(1)计算得到的同位素分馏系数就出现较大波动。

4 结 语

水体蒸发量综合反映了温度、湿度等气象因素的影响,而同位素分馏系数又与这些气象因素有关,因此,同位素分馏系数与蒸发量之间是存在相关关系的。本文从理论上推导了基于同位素质量守恒原理的同位素分馏平衡关系模型,设计室外器皿蒸发实验,分析同位素时段平均分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量之间的关系,构建了不同分馏关系模型,模拟剩余水体同位素变化。结果表明分馏与器皿蒸发量关系模型模拟剩余水体同位素组成效果最好,且较为稳定,分馏与温度关系模型模拟效果次之。分馏系数与温度、相对湿度、器皿蒸发量之间的函数关系、水样同位素测样分析误差和蒸发量观测误差三者对蒸发分馏同位素模型计算结果有一定影响。

参考文献:

- [1] MAJOUBE M. Fractionnement en oxygène-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur[J]. J Chim Phys ,1971 ,10 :1423-1436.
- [2] HORITA J ,WESOLOWSKI D J. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature[J]. Geochim Cosmochim Acta ,1994 ,58(16) :3425-3437.
- [3] CRAIG H ,GORDON L I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere[C]//TONGIORGI E. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Pisa :Lab Geol Nucl ,1965 :1-122.
- [4] CRAIG H ,GORDON I J. Isotopic exchange effects in the evaporation of water[J]. J Geophys Res ,1963 ,68 :5079-5087.
- [5] 章新平 ,姚檀栋 ,田立德. 水体蒸发过程中稳定同位素分馏的模拟[J]. 冰川冻土 ,2003 ,25(1) :65-71. (ZHANG Xin-ping ,YAO Tan-dong ,TIAN Li-de. Study on the fractionation mechanism of stable isotope in evaporating water body[J]. Journal of Glaciology and Geocryology ,2003 ,25(1) :65-71. (in Chinese))
- [6] DANSGAARD W. Stable isotopes in precipitation[J]. Tellus ,1964 ,16 :436-468.
- [7] 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. (PANG Hong-xi ,HE Yuan-qing ,ZHANG Zhong-lin ,et al. Correlation between $\delta^{18}\text{O}$ in monsoon precipitation and the origin of precipitation[J]. Chinese Science Bulletin ,2005 ,50(20) :2263-2266. (in Chinese))
- [8] 童海滨 ,王新建 ,陈建生 ,等. 考虑稳定同位素浓度垂向变化的蒸发分馏模型[J]. 河海大学学报 :自然科学版 ,2010 ,38(6) :677-681. (TONG Hai-bin ,WANG Xin-jian ,CHEN Jian-sheng ,et al. Fraction model under evaporation considering vertical difference of stable isotopic concentration[J]. Journal of Hohai University :Natural Sciences ,2010 ,38(6) :677-681. (in Chinese))
- [9] 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.
- [10] 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. (TIAN Li-de ,YAO Tan-dong ,SUN Wei-zhen ,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. (in Chinese))
- [11] MOOK W G. Environmental isotopes in the hydrological cycle ,V. 1 introduction ,theory methods review[M]. Vienna :IAEA ,2000 :1-142.
- [12] 谭志成 ,陆宝宏 ,汪集 ,等. 同位素水文学研究综述[J]. 河海大学学报 :自然科学版 ,2009 ,37(1) :16-22. (TAN Zhong-cheng ,LU Bao-hong ,WANG Ji-yang ,et al. Isotope hydrology :progress and prospect[J]. Journal of Hohai University :Natural Sciences ,2009 ,37(1) :16-22. (in Chinese))
- [13] 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 ,19(6) :780-785. (BAO Wei-min ,HU Hai-ying ,WANG Tao ,et al. Experimental study on the fractionation mechanism of hydrogen and oxygen stable isotopes in evaporation from water surface of evaporation pan[J]. Advances in Water Science ,2008 ,19(6) :780-785. (in Chinese))

Isotopic variations by means of outdoor evaporation pan experiments

WANG Tao¹ , BAO Wei-min² , XU Hai-li¹ , ZHU Zhen¹ , FAN Rui-qi¹ , HU Hai-ying³

(1. HydroChina Chengdu Engineering Corporation , Chengdu 610072 , China ;

2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering ,
Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

3. School of Civil Engineering and Transportation , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China)

Abstract : The function relationships among isotopic fractionation factor , temperature , relative humidity and evaporation rate were investigated through outdoor evaporation pan experiments. Three different isotopic fractionation models based on the isotopic balance and the function relationships were established to simulate the isotopic variations of residual water in the pan. The experimental results show that the relationship between the isotopic fractionation factor and the evaporation rate is the most stable and effective among the above relationships and can be employed to simulate the isotopic variations of residual water in the pan.

Key words : isotope ; fractionation ; pan evaporation ; evaporation rate