湖水同位素平衡研究中分馏系数和富集系数计算形式的组合选择

曾承1,2,余俊清1

(1. 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:湖泊自生碳酸盐 $\delta^{18}O(\delta^{18}O_c)$ 是研究湖泊水体同位素平衡和气候变化的重要环境同位素指标。由于 $\delta^{18}O_c$ 与湖水 $\delta^{18}O(\delta^{18}O_w)$ 密切相关,前人建立了 $\delta^{18}O_w$ 的计算公式,这方面的研究对于 $\delta^{18}O_c$ 环境意义的正确 判读十分重要。 $\delta^{18}O_w$ 计算公式中的平衡分馏系数 α 和平衡富集系数 ϵ 各有几种计算形式,当两个参数同时 出现时,其计算形式须正确组合:当 $\alpha > 1$ 时, $\epsilon = \alpha - 1$ 或 $\epsilon = 1 - 1/\alpha$;当 $\alpha < 1$ 时, $\epsilon = 1 - \alpha$ 或 $\epsilon = 1/\alpha - 1$ 。其中 " $\alpha > 1$, $\epsilon = \alpha - 1$ "组合最常用。

关键词:湖水同位素;同位素平衡方程;平衡分馏系数;平衡富集系数

中图分类号:P597

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2005)01-0007-05

0 引 言

湖泊自生碳酸盐 $\delta^{18}O(\delta^{18}O_c)$ 是揭示湖泊水文状况和研究气候变化的重要环境指标^[1]。 $\delta^{18}O_c$ 在一定条件下可以反映湖泊的"降水一蒸发(P-E)"平衡状态以及由 P-E 状态决定的水位变化以及湖区气温及湿度变化^[2,3]。 $\delta^{18}O_c$ 还是探讨亚洲夏季风变迁的有效的同位素示踪手段^[1,4-6]。在平衡状态下, $\delta^{18}O_c$ 与碳酸盐沉淀时周围水体 $\delta^{18}O(\delta^{18}O_w)$ 和水温呈一定的函数关系^[7,8];主要反映¹⁸ O_w 与 $\delta^{18}O_w$ 正相关^[9,10]。

Pearson 等 $^{[11]}$ 从湖泊水量平衡和同位素平衡的角度详细研究了 δ^{18} O_w 的变化规律, 研究表明, 影响湖泊水量平衡和同位素平衡的因素众多, 使得 δ^{18} O_w 随时间的推移变化多端。Gonfiantini $^{[3]}$ 则从湖水蒸发过程中稳定同位素分馏

的研究入手,将湖水蒸发过程中稳定同位素分馏应用于湖泊水量平衡研究,建立了湖水同位素平衡方程,在此基础上推导出 δ^{18} O_w的计算公式,用以描述湖水同位素组成在蒸发过程中的变化,使得 δ^{18} O_w的定量模拟成为可能。此后,该公式便被应用于各类湖泊研究^[1,5,12]。由于公式中的平衡分馏系数 α 和平衡富集系数 α 等两个参数各有几种计算形式,本文探讨如何正确组合使用这两个参数的计算形式。

1 湖水氧同位素组成的计算公式

湖泊水体体积变化情况不同(包括"湖水容积不变化或其变化很小,可以忽略"和"湖水容积要变化,且其变化不可忽略"两种), δ^{18} O_w的计算公式不同^[3]。在此仅介绍"湖水容积不变化或其变化很小,可以忽略"的湖泊 δ^{18} O_w的计算公式,并对公式中各参数的物理含义作详细介绍。

收稿日期:2003-11-17;**修回日期**:2004-05-29

基金项目:国家自然科学基金面上项目(49971074);中科院资环创新重大项目(KZCX1-Y-05)

作者简介:曾 承(1975-),男,硕士研究生,主要从事地球化学和环境变化研究.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

如果湖泊湖水容积不变化或其变化很小,可以忽略,湖泊水位和体积就会大致保持恒定。随着时间的推移, $\delta^{18}O_w$ 将会趋近于稳定状态值 $\delta_c^{[3]}$

$$\delta_s = \frac{\delta_1 + Ax}{1 + Bx} \tag{1}$$

式(1)中, δ_1 为湖泊入流水的平均 δ 值; x 为湖水蒸发量在入流量中所占份额; A 和 B 分别为

$$A = \frac{h\delta_{\alpha} + \Delta \varepsilon + \frac{\varepsilon}{\alpha}}{1 - h + \Delta \varepsilon}$$
 (2)

$$B = \frac{h - \Delta \varepsilon - \frac{\varepsilon}{\alpha}}{1 - h + \Delta \varepsilon} \tag{3}$$

式(2)(3)中 h 为接近湖面的薄层大气的相对湿度; δ_a 为接近湖面的薄层大气中所包含水汽的平均 δ 值; α 为湖水在蒸发时的水汽平衡分馏系数; ϵ 为湖水在蒸发时的水汽平衡富集系数; $\Delta \epsilon$ 为湖水在蒸发时的水汽动力富集系数。

式(2)(3)中的平衡分馏系数 α 是温度 T 的函数, α 可由下式求得 $[^{13}]$:

$$\ln \alpha = \frac{\mathbf{A}}{T^2} + \frac{\mathbf{B}}{T} + \mathbf{C} \tag{4}$$

式(4)中 T 为湖水在蒸发时湖表水温之绝对温标;A、B、C 为常数,不同的学者在不同的温度取值范围内,得到不同的常数值 $^{[3]}$;最常用的是由 Majoube $^{[14]}$ 提供的常数值,其温度的取值范围为 $^{0}\sim100$ ° $^{\circ}$ 。

在低温状态(远低于室温),有" $\ln \alpha \sim \frac{1}{T}$ ";而在高温状态,则有" $\ln \alpha \sim \frac{1}{T^2}$ "。即高温使 α 减小得更快;而高温和低温的界定决定于分子振动频率[11]。

研究表明,对 18 O 而言,由式(4)得到的 α 值与温度负相关,随着温度的升高, α 单调递减,递减率为 $^{0.1}$ %/ $^{\circ}$ C左右(室温状态);当温度升高到水的临界温度(374.1 $^{\circ}$ C)时, α 减小为 $^{1[13]}$ 。即在温度低于水的临界温度(374.1 $^{\circ}$ C)时, α 恒大于 1 ;故在自然界气温正常变化范围内的湖水蒸发过程及水汽冷凝过程中,对 18 O 而言,由式(4)得到的分值幅点 $^{\circ}$ Cademic Journal Electronic

同时,对²H的研究也表明,对²H而言,当温度不超过 275°C时,由式(4)得到的 α 值与温度负相关,随着温度的升高, α 单调递减,递减率约为 1.2%/°C(室温状态);当温度升高到 220°C时, α 减小为 1;当温度超过 220°C时, α (即此时气态水比液态水富集²H);在 275°C时, α 达到最小值,为 0.996;随后 α 值与温度正相关,即随着温度的上升, α 亦上升;在温度升高到水的临界温度(374.1°C)时, α 增大为 $1^{[13]}$ 。即在温度低于 220°C时, α 恒大于 1; 故在自然界气温正常变化范围内的水体蒸发过程及水汽冷凝过程中,对于²H而言,由式(4)得到的 α 值亦恒有 α > $1^{[3]}$:

式(2)(3)中的平衡富集系数 ε 同平衡分馏系数 α 一样,也是温度的函数,与温度也成负相关关系,与式(4)中 α 相对应的 ε 可由下式求得^[3]:

$$\varepsilon = \alpha - 1$$
 (5)

平衡富集系数 є 代表在湖水蒸发过程中的第一阶段,已与液态水处于同位素平衡状态的水汽从液态水中进入到水一汽界面的饱和水汽层时,由于平衡分馏作用造成水汽重同位素的亏损,即代表水汽在进入水一汽界面的饱和水汽层时所产生的同位素富集效应^[10]。

动力富集系数 △ε,又名"额外富集系数", 代表在湖水蒸发过程中的第二阶段,水汽离开水一汽界面后在进入大气分子扩散层时,由分子扩散运动造成的水汽重同位素的进一步亏损,即代表水汽在离开水一汽界面后进入大气分子扩散层时额外产生的同位素富集效应^[10]。动力富集系数 △ε 可由下式求得^[3]

$$\Delta \epsilon (^{18}O\%_0) = 14.2(1-h)$$
 (6)

平衡富集系数 ε 和动力富集系数 $\Delta \varepsilon$ 共同构成湖水在蒸发过程中的总富集系数 (ε_{tot}) 或 "有效富集系数" (ε_{tot}) 。当 x=1 时,即入流水完全耗于蒸发时,将式 (2) (3) (5) 代入式 (1) ,得到 [3]

$$\delta_{\rm S} = \alpha \delta_{\rm I} (1 - h + \Delta \varepsilon) + \alpha h \delta_{\rm a} + \alpha \Delta \varepsilon + \varepsilon \qquad (7)$$

公式(7)表明,内陆封闭湖盆 δ_s 值完全取决于与气候环境密切相关的参数,即入流水的平均同位素组成(δ_i)、空气相对湿度(h)、大气水汽平均同位素组成(δ_i),以及地面温度(T)。

当这些参数变化时, & 也随之变化,并导致 δ^{18} O_c 也随之变化。当这些参数在某一地质历 史时期保持恒定时, δ^{18} O_w 也保持恒定; 不同地 质时间尺度, 不同参数可以具有不同含义。这一结论排除了湖面积的大小, 湖水位高低, 以及 湖水平均滞留时间对 & 和 δ^{18} O_c 的影响。因此, 对于内陆封闭湖盆而言, 受相同气候条件控制的不同湖泊水体应该达到相同的 & 值; 应当指出的是, 湖泊系统的复杂性会导致 & 值差 异^[1,5]。

2 公式的应用

Wei 等^[1]和卫克勤等^[5]将公式(1)(7)应用于中国西部几个湖泊的研究,计算出 δ^{18} O_w 达到稳定状态值 δ 。的时间,获取了 δ 。所包含的水文和气候信息。吴敬碌等^[12]则利用公式(7)近似替代由其建立的古水温定量计算模型中(δ ₁+Ax)/(1+Bx)项的计算。

在应用公式(1)(7)时,可用下式计算求得 平衡富集系数 $\varepsilon^{[1.5,12]}$

$$\varepsilon = 1 - \alpha$$
 (8)

式(8)中的α由式(4)得到。

在x=1时,将式(2)(3)(8)代入式(1)^[1,12] 将得到

$$\delta_{S} = \frac{\alpha \delta_{I} (1 - h + \Delta \varepsilon) + \alpha h \delta_{\alpha} + \alpha \Delta \varepsilon + \varepsilon}{2 \alpha - 1} \quad (9)$$

 $\alpha=1$ 时(此时 $\epsilon=0$,即湖水在蒸发过程中不存在同位素平衡分馏),式(9)与式(7)等同。这同为简化计算,而近似地认为 $\alpha\approx1$ 的性质不同^[5]。从前面分析可知,对¹⁸O 而言, $\alpha=1$ 出现在水的临界温度(374.1°C);对²H 而言, $\alpha=1$ 出现在 220°C 和水的临界温度(374.1°C)^[13];在自然界气温正常变化范围内的湖水蒸发过程及水汽冷凝过程中,对¹⁸O 和²H 而言,由式(4)得到的 α 值均恒有 $\alpha>1$ [^{3]}。

由式(8)计算得到的 ε (由于式(4)得到的 α >1,故由式(8)等到的 ε <0)还被用于湖区降水过程中同位素分馏研究,可以简单地假定空气水汽和降水之间处于平衡状态,从而获得大气水汽 δ 值与大气降水 δ 值之间的关系,即

有^[1,5,12]

$$\delta_{a} = \delta_{p-\epsilon} \tag{10}$$

 δ_{p} 为大气降水的同位素组成; δ_{a} 和 ε 的含义同式(2)(3)。由式(10)得到 $\delta_{a} > \delta_{p}$,即大气水汽 δ 值高于降水 δ 值,其机理有待探讨^[15]。

需要加以说明的是,式(7)中的 α 和 ε 是湖水蒸发过程中的 α 和 ε ;式(10)中的 ε 和涉及到的 α 则是湖区降水过程中的 ε 和 α 。

3 平衡分馏系数 α 和平衡富集系数ε 的几种计算形式及应用实例

在水体蒸发过程及水汽冷凝过程中,水汽 平衡分馏系数α常有两种计算形式^[3,10]

$$\alpha^* = \frac{R_V}{R_L}; \alpha^+ = \frac{R_L}{R_V}$$

其中, R_V 表示气态水的氧同位素比值 $\binom{^{18}O^{/16}O}$, R_L 表示液态水的氧同位素比值 $\binom{^{18}O^{/16}O}$ 。

很明显,在自然界气温正常变化范围内的 水体蒸发过程及水汽冷凝过程中恒有^[3]

$$\alpha^* < 1; \quad \alpha^+ > 1; \quad \alpha^* \times \alpha^+ = 1$$

处理的问题不同,常选用不同计算形式的 α 值,例如在处理蒸发问题时,常用 α^* 形式;在 处理冷凝问题时,则常用 α^+ 形式[3,10]。

α的这两种计算形式,使得 ε 也有两种计 算形式。

当 α 取 α^* 形式时, $\varepsilon^* = 1 - \alpha^{*[10,11]}$; 当 α 取 α^+ 形式时, $\varepsilon^+ = \alpha^+ - 1^{[3,10]}$ 。

由于 α^* 和 α^+ 成倒数关系, 故也可采用如下组合。当 α 取 α^* 形式时, $\varepsilon^+ = \frac{1}{\alpha} - 1$; 当 α 取 α^+ 形式时, $\varepsilon^* = 1 - \frac{1}{\alpha^+}$ 。即当 α 取 α^* 形式时, ε 有两种计算形式 $\varepsilon^* = 1 - \alpha^*$; $\varepsilon^+ = \frac{1}{\alpha^*} - 1$ 。当 α 取 α^+ 形式时, ε 也有两种计算形式: $\varepsilon^+ = \alpha^+ - 1$; $\varepsilon^* = 1 - \frac{1}{\alpha^+}$ 。

但不能采用如下组合。当 α 取 α^* 形式时, $\epsilon^* = \alpha^* - 1,$ 或 $\epsilon^+ = 1 - \frac{1}{\alpha^*};$ 当 α 取 α^+ 形式时, $\epsilon^+ = 1 - \alpha^{+[1,5,12]},$ 或 $\epsilon^* = \frac{1}{\alpha^+} - 1$ 。 简言之,不

论 α 取什么形式, ϵ 必须为正。因此, α 和 ϵ 的正确组合形式有如下四种:

当 α <1 时, ϵ =1- α , 或当 α <1 时, ϵ = $\frac{1}{\alpha}$ -1; 当 α >1 时, ϵ = α -1, 或当 α >1 时, ϵ =1- $\frac{1}{\alpha}$.

从上述分析可知, 当 α 的形式确定以后, ε 的计算有两种形式可供选择, 但两种计算形式 所获得的 $\varepsilon(\varepsilon^+ \pi \varepsilon^*)$ 大小并不相等, 恒有 $\varepsilon^+ > \varepsilon^*$, 推导从略。

Gonfiantini [3] 在推导湖泊 δ^{18} O_w 的计算公式 采用了" α $>1, \epsilon=\alpha-1$ "之组合形式,随后,很多 学者在研究湖泊涉及到 α 和 ϵ 时都采用了这一组合。如 Gasse 等 [9] 对撒哈拉北部全新世湖泊 演化历史进行研究时采用了这一组合;又如 Dutkiewicz 等 [16] 通过建立一个平衡模型,对澳大利亚南部一个干盐湖在地质历史时期中的渗漏情况进行研究,在其平衡模型中也采用了这一组合形式。

当 α 取" α <1"时, ϵ_{tot} = ϵ + $\Delta\epsilon$ = $1-\alpha_{eff}$; 当 α 取" α >1"时, ϵ_{tot} = ϵ + $\Delta\epsilon$ = α_{eff} - 1_{\circ}

需注意的是,式(4)中的 $\alpha > 1(\alpha^+)$,而 α 又 常由式(4)求得,即使是在处理蒸发问题时,也 常采用" $\alpha > 1$ "(α^+)的形式^[3]。

4 结 论

湖泊水体蒸发过程及大气水汽冷凝过程中水汽平衡分馏系数 α 有两种形式" α $<1(\alpha^*)$ "和" α $>1(\alpha^+)$ ",处理的问题不同,常选用不同形

式的 α 值。例如在处理蒸发问题时,常用" α <1 (α^*)"的形式;而在处理冷凝问题时,则常用" α > $1(\alpha^+$)"的形式。

与水汽平衡分馏系数 α 相对应的水汽平衡富集系数 ϵ 也有如下计算形式:

当 α <1 时, ϵ =1- α ,或当 α <1 时, ϵ = $\frac{1}{\alpha}$ -1;当 α >1 时, ϵ = α -1,或当 α >1 时, ϵ =1- $\frac{1}{\alpha}$ 。

当 ε 和 α 同时出现时,二者应正确组合使用。在处理蒸发问题时,常用" α <1, ε = $1-\alpha$ "之组合;而在处理冷凝问题时,则常用" α >1, ε = α -1"之组合。

由于 α 常由式(4)求得,而由式(4)求得的 α $>1(\alpha^+)$,故与此 α 对应的 ϵ 应取 $\epsilon=\alpha-1$,即" α $>1,\epsilon=\alpha-1$ "之组合,即使是在处理湖泊水体蒸发问题时也常用此组合。

这一结论不仅仅适用于湖泊水体蒸发过程 及大气水汽冷凝过程中的氧同位素分馏,也适 用于氡同位素分馏。

参考文献:

- [1] Wei K. Gasse F. Oxygen isotopes in lacustrine carbonates of West China revisited; implications for post glacial changes in summer monsoon circulation [J]. Quaternary Science Reviews, 1999, 18.1315—1334.
- [2] Lister G S · Kelts K · Chen K Z · et al · Lake Qinghai · China : closed-basin lake levels and the oxygen isotope record for ostra-coda since the latest Pleistocene [J] · Palaeogeogr · Palaeoclim · Palaeoecol · , 1991, 84 ; 141—162.
- [3] Gonfiantini R. Environmental isotopes in lake studies [M]. In: Fritz P. Fontes J C. eds. Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 2. The terrestrial environment. Amsterdam: ELSEVIER, 1986. 113—168.
- [4] 林瑞芬,卫克勤.新疆玛纳斯湖沉积物氧同位素记录的 古气候信息探讨——与青海湖和色林错比较[J].第四 纪研究,1998,18(4):308—318.
- [5] 卫克勤,林瑞芬.内陆封闭湖泊自生碳酸盐氧同位素剖面的古气候意义[J].地球化学,1995,24(3);215-224.
- [6] 顾兆炎,刘嘉麒,袁宝印,等.12000年来青藏高原季风变化——色林错沉积物地球化学的证据[J].科学通报、1993,38(1),61-64.
- [7] Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, et al. Revised carbonate water isotopic temperature scale [J] · Bull Geol Soc Am, 1953, 64, 1315—1326.
- [8] Craig H. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures

 Public M. J. In Tongjorgi, F., ed., Stable isotopes in oceanographic with the company of t

- studies and paleotemperatures Pisa; Consigilio Nazionale delle Ricerche Laboratorico di Geologia Nucleare, 1965. 161—182.
- [9] Gasse F. Fontes J. C. Plaziat J. C. et al. Biological remains, geochemistry and stable isotopes for the reconstruction of environmental and hydrological changes in the Holocene lakes from North Sahara [J]. Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol., 1987, 60,1—46.
- [10] Craig H. Gordon L I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere [M]. In: Tongiorgi E. ed. Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Pisa: Consigilio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, 1965. 9—130.
- [11] Pearson F J, Coplen T B · Stable isotope studies of lakes [M] · In ; Lemman A · ed · Lakes ; Chemistry geology and physics · New York ; Springer-Verlag , 1978 . 325—339 .

- [12] 吴敬碌,王苏民,施雅风,等.若尔盖盆地 200 ka 以来氧同位素记录的古温度定量研究[J].中国科学,2000,30 (1),73-80.
- [13] Friedman I, O'Neil J R. Complilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest [M]. In: Fleischer M. ed. Data of geochemistry. U.S. Geol Surv ProfPap. 1977. 440—KK
- [14] Majoube M. Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur [J]. J Chim Phys, 1971, 197; 1423 — 1436.
- [15] Faure G. Principles of isotope geology [M]. John Wiley & Sons. 1977. 368—369.
- [16] Dutkiewicz A, Herczeg A L. Dighton J C. Past changes to isotopic and solute balances in a continental playa; clues from stable isotopes of lacustrine carbonates [J]. Chemical Geology, 2000, 165, 309—329.

Choice of the Combined Calculating Forms of Equilibrium Fractionation Factor and Equilibrium Enrichment Factor in the Research on Lake Water Isotopic Equilibrium

ZENG $Ceng^{1,2}$ YU $Jun\text{-qing}^1$ (1. Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences, Xi an 710043, China) (2. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China)

Abstract: $\delta^{18}O$ of lacustrine authigenic carbonates, i.e. $\delta^{18}O_c$ is an important environmental isotopic indicator for the study of lake water isotopic balance and of climatic evolution. Because $\delta^{18}O_c$ is highly correlated with the $\delta^{18}O$ of lake water, i.e. $\delta^{18}O_w$, the calculating formulae of $\delta^{18}O_w$ have been established which redound to the correct estimation of the environmental significance of $\delta^{18}O_c$. In the applications of the calculating formulae of $\delta^{18}O_w$, the two parameters, i.e. equilibrium fractionation factor α and equilibrium enrichment factor ϵ both have several different calculating forms which should be combined correctly when α is defined as $\alpha > 1$, ϵ is therefore equal to $\alpha = 1$ or $\alpha = 1 - 1/\alpha$, while when α is defined as $\alpha < 1$, ϵ is therefore equal to $\alpha = 1$. Among the different combined calculating forms, the form " $\alpha > 1$, $\epsilon = \alpha = 1$ " is mostly cited.

Key words: Lake water isotope; Isotopic equilibrium equation; Equilibrium fractionation factor; Equilibrium enrichment factor