·非传统同位素的理论、分析方法和应用。

氧同位素质量依赖分馏线的理论研究

曹晓斌,刘 耘

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵阳 550002

同位素的非质量依赖分馏在稳定同位素地球 化学领域有着广泛的应用, 而质量依赖分馏线 (MDFL)在这些研究中扮演着特殊的角色。MDFL 一般针对某一特定的过程定义,是鉴别发生有别于 这一参考过程其它同位素分馏行为的重要依据。在 以往的研究过程中,氧同位素的 MDFL 往往以类地 线(TFL)的形式出现,主要用以鉴别除平衡过程、 动力学过程等以外的其它分馏机制,如核合成过 程、光化学反应等。随着氧同位素测试精度的不断 提高,质量依赖分馏的研究又有了新的发展,它不 仅可以鉴定出非质量依赖分馏行为,而且可以区别 差别很小的质量依赖分馏行为; 如不同的平衡过 程,平衡过程与动力学过程等,传统意义上的 TFL 这时便不再适用,针对某一过程的高精度质量依赖 分馏线便成为研究问题的关键;如 Barkan and Luz (2005, 2007)就精确测定了水与水蒸汽平衡过程与 扩散过程的质量依赖分馏线的斜率为 0.529 vs. 0.518, 这种微小的差别已经被用来研究全球湿度的 变化。但是,采用试验的方法精确测定 MDFL 的斜 率是非常困难的,它不仅要求非常高的测试精度, 而且有些试验在一般条件下很难达到平衡。针对这 一问题,我们研究了采用从头计算确定平衡过程 MDFL 斜率的方法。结果表明,不同的平衡过程其 MDFL 是不一样的,而且随着温度的变化而变化; 不同的计算方法之间结果差别不大,非谐效应对最 终结果基本没有影响;同时我们还精确计算了水与

一些物质之间平衡分馏 MDFL 的斜率值。

尽管平衡是一种基本过程,但自然界的很多行 为是非常复杂的,往往是几种基本过程的复合行 为。即便是简单的 Rayleigh 分馏,它的 MDFL 斜率 与平衡过程也稍有不同; 因此单纯研究平衡分馏的 MDFL 斜率是不够的。我们研究了海水的蒸发过程 及大气的降雨过程。蒸发是平衡和扩散两种分馏行 为的复合过程,它的 MDFL 斜率不仅与平衡分馏常 数 α_{eq} 及扩散分馏常数 α_{diff} 有关外,还与海面上空 的空气湿度有关,如相对湿度从0变到1的过程中, 蒸发过程 MDFL 的斜率从 0.525 变到 0.529。降雨 过程则比通常认为的 Rayleigh 过程复杂的多。基于 Merlivat and Jouzel (1979)提出的模型,雨水的 MDFL 斜率可以表达为两项乘积的形式,第一项代 表 Rayleigh 分馏过程,第二项则与降雨云团的水蒸 气的混合比(Mixing Ratio)、云团中液态水与气态水 的相对含量及降雨温度等有关系。结果显示,雨水 的 MDFL 斜率主要受 Rayleigh 过程控制, 但第二项 对它也有一定的影响。如 Rayleigh 过程给出的斜率 值为 0.528, 而最终结果在 0.5275~0.5283 之间变 化。尽管这种变化很小,但对于微小非质量依赖分 馏(17O-excess)的解释是很重要的。

总结起来说,不同的过程其 MDFL 的斜率值是不一样的,而如果要研究微小的氧-17 异常信号,高精度的 MDFL 斜率值是必不可少的条件。