

Isotoper i nedbør og Rayleigh-destillation

Sune Olander Rasmussen (2020, rev. 2023)

på baggrund af noter af Sigfus J. Johnsen (1986) og Bo M. Vinther (2010)

1) Baggrund og definitioner:

Vandmolekyler er sammensat af to hydrogenatomer og et iltatom. Både brint og ilt har adskillige stabile isotoper. For brint er de mest almindelige stabile isotoper ^1H og ^2H (^2H kaldes deuterium og skrives ofte D i stedet for ^2H), mens de mest almindelige iltisotoper er ^{16}O , ^{17}O og ^{18}O .

De gennemsnitlige forekomster af disse isotoper i naturligt forekommende vand er

$$\text{H} : \text{D} \approx 999840 \text{ ppm} : 160 \text{ ppm}$$

$$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} \approx 997600 \text{ ppm} : 400 \text{ ppm} : 2000 \text{ ppm}$$

Definition af isotopforhold

Rent teknisk måler man sjældent koncentrationerne, angivet med [firkantede parenteser], eller det absolutte antal af de forskellige isotoper, men derimod forholdene mellem koncentrationerne af de sjældnere isotoper i forhold til den mest hyppigt forekommende isotop:

$$R_{17} = [^{17}\text{O}]/[^{16}\text{O}] = [\text{H}_2^{17}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]$$

$$R_{18} = [^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}] = [\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]$$

$$R_D = [\text{D}]/[\text{H}]$$

Sidstnævnte kan approksimeres med $R_D = \frac{1}{2}[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$, idet vi ser bort fra bidraget fra deuterium i nævneren.

Definitionen af en δ -værdi af en prøve

Isotopforholdene er ofte små tal, der ikke varierer ret meget i naturen, og det er derfor praktisk i stedet for at angive deres afvigelse fra en standardværdi, som alle laboratorier er enige om. Vi definerer δ -værdien som den relative afvigelse af et målt isotopforhold (R_i) i en prøve med hensyn til en standard (R_{ST}):

$$\delta_i = \frac{R_i - R_{ST}}{R_{ST}} = \frac{R_i}{R_{ST}} - 1$$

δ -værdien rapporteres ofte i enheden promille (‰), således at en δ -værdi på $-0,041$ angives som $\delta = -41\text{‰}$.

Den sædvanlige notation for de forskellige δ -værdier i vand er:

$$\delta^{17}\text{O} = \frac{R_{17} - R_{17(\text{VSMOW})}}{R_{17(\text{VSMOW})}}, \quad \delta^{18}\text{O} = \frac{R_{18} - R_{18(\text{VSMOW})}}{R_{18(\text{VSMOW})}}, \quad \delta\text{D} = \frac{R_{\text{D}} - R_{\text{D}(\text{VSMOW})}}{R_{\text{D}(\text{VSMOW})}}$$

Her er den anvendte standard "VSMOW", som står for "Vienna Standard Mean Ocean Water".

Overskydende deuterium og Oxygen-17

Deuteriumoverskuddet (der på engelsk kaldes *deuterium excess*) for en vandprøve er defineret som:

$$d = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$$

Denne definition kommer fra den observerede sammenhæng mellem δD og $\delta^{18}\text{O}$ i naturligt forekommende vand (se figuren nedenfor fra Craig, 1961). Deuteriumoverskuddet er et mål for afvigelsen fra den lige linje givet af $\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$. Målinger først præsenteret af Craig (1961) viste, at denne afvigelse normalt er omkring 10‰ for naturligt forekommende vand.

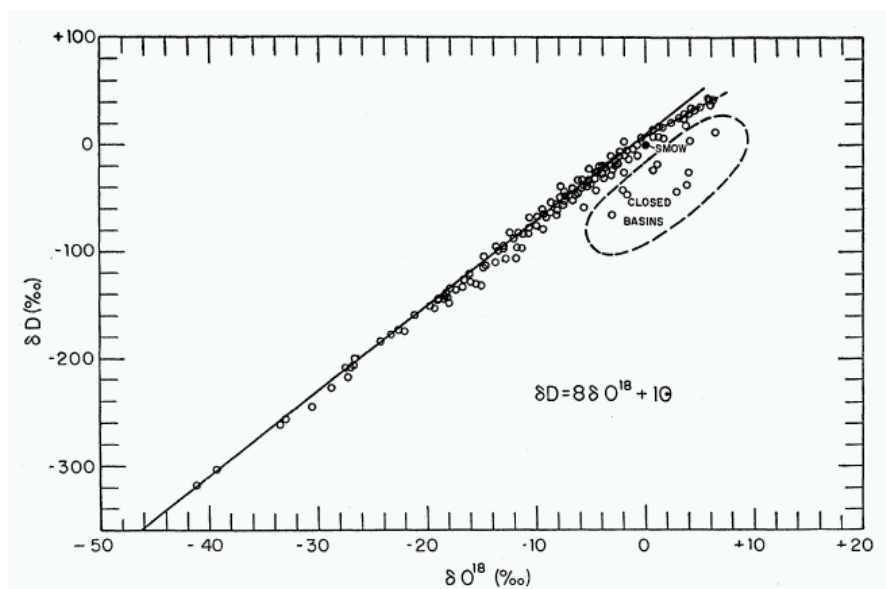


Fig. 1. Deuterium and oxygen-18 variations in rivers, lakes, rain, and snow, expressed as per millage enrichments relative to "standard mean ocean water" (SMOW). Points which fit the dashed line at upper end of the curve are rivers and lakes from East Africa.

Overskuddet af Oxygen-17 i en prøve (^{17}O excess) defineres som:

$$^{17}\Delta = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.528 \cdot \ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$$

hvilket for små δ -værdier er næsten ækvivalent med definitionen af deuteriumoverskuddet, fordi der da gælder at $\delta \approx \ln(\delta + 1)$.

Fraktioneringsfaktoren α

Når vanddamp er i ligevægt med et volumen vand eller is, vil den lille forskel i damptryk mellem vandmolekyler med lettere og tungere isotoper resultere i såkaldt fraktionering, hvilket betyder at isotopforholdene i henholdsvis fast, flydende og gasform er forskellige.

Fraktioneringsfaktoren (α) er defineret som:

$$R_C = \alpha \cdot R_V$$

Derfor er isotopforholdet i dampen (R_V) relateret til isotopforholdet i kondensatet (R_C) med fraktioneringsfaktoren α .

Skrevet med δ -notation giver dette:

$$\delta_C = \alpha \cdot (\delta_V + 1) - 1$$

Fraktioneringsfaktoren afhænger af hvilke isotoper, det drejer sig om, af temperaturen og af om kondensatet er flydende eller fast.

For deuterium og ^{18}O er følgende ligevægtsfraktioneringsfaktorer bestemt empirisk (for temperaturer, T , givet i Kelvin):

$$\alpha_{18 \text{ (damp/is)}} = 0,9722 \cdot \exp(11,839/T)$$

$$\alpha_{18 \text{ (damp/vand)}} = \exp(1137/T^2 - 0,4156/T - 0,00207)$$

$$\alpha_D \text{ (damp/is)} = 0,9098 \cdot \exp(16289/T^2)$$

$$\alpha_D \text{ (damp/vand)} = \exp(24844/T^2 - 76,248/T + 0,052612)$$

Her er $\alpha_{\text{(damp/vand)}}$ -værdierne fra Majoube (1971), mens $\alpha_{18 \text{ (damp/is)}}$ er fra Majoube (1970), og $\alpha_D \text{ (damp/is)}$ er fra Merlivat og Nief (1967).

For temperaturer i det interval, der er relevant for atmosfæriske undersøgelser på Jorden, er alle disse fraktionsfaktorer større end 1, hvilket betyder, at kondensatet altid forventes at have et større forhold (dvs. flere tunge isotoper) end dampen.

2) Fraktionering ved fordampning fra havet

Det første skridt i at få vand transporteret fra havet til en iskappe er at have fordampning fra havet. Havde sådan fordampning fundet sted under ligevægtsbetingelser (dvs. med luft med en relativ fugtighed på 100%), kunne ligevægtsfraktioneringsfaktorerne ovenfor have været anvendt direkte. Dette er dog ikke tilfældet. Fordampning finder normalt sted i subtropiske områder med let vind og en relativ fugtighed på 70-90%. Vi definerer derfor en effektiv fraktioneringsfaktor α_e som:

$$\alpha_e = \alpha \cdot \alpha_k$$

Her er α ligevægtsfraktioneringsfaktoren (som vi kan beregne ud fra formlerne i forrige afsnit), og α_k er den kinetiske fraktioneringsfaktor forårsaget af ikke-ligevægtsbetingelser.

Den kinetiske fraktioneringsfaktor er ifølge Melivat og Jouzel (1979):

$$\alpha_k = \frac{1-k \cdot RH_{SST}}{1-k}$$

hvor RH_{SST} er den relative fugtighed ved havets overfladetemperatur (sea-surface temperature), og konstanten k er ca. 0,006 for ^{18}O ved fordampning under subtropiske forhold, mens k kan være lavere (0,003 – 0,004) ved fordampning under mere blæsende forhold og/eller ved højere breddegrader. Fra udtrykket kan vi se, at α_k vil være tæt på 1 hvis den relative luftfugtighed RH_{SST} er tæt på 100% eller hvis faktoren k er tæt på 0, så hvis vi laver eksperimenter under betingelser, der er langt fra ligevægt, vil vi forvente at skulle bruge en større værdi af k . Det gælder desuden at $k(\text{D})/k(^{18}\text{O}) \approx 0.88$.

Eksempel:

Betragt fordampning fra et hav i subtropierne ved en temperatur på 25°C , en relativ fugtighed på 80% og et isotopisk udgangspunkt for havvandet på $\delta^{18}\text{O} = \delta\text{D} = 0$:

$$\alpha_{k18} = (1 - 0,006 \cdot 0,8)/(1 - 0,006) = 1,001207$$

$$\alpha_{18} = \exp(1137/298,15^2 - 0,4156/298,15 - 0,00207) = 1,009370$$

$$\alpha_{e18} = \alpha_{18} \cdot \alpha_{k18} = 1,010589$$

$$\delta^{18}\text{O}_V = (\delta^{18}\text{O}_C + 1)/\alpha_{e18} - 1 = -0,01047 = -10,48\text{‰}$$

En lignende beregning kan udføres for deuterium:

$$\alpha_{eD} = 1,080492$$

$$\delta\text{D}_V = (\delta\text{D}_C + 1)/\alpha_{eD} - 1 = -0,07450 = -74,50\text{‰}$$

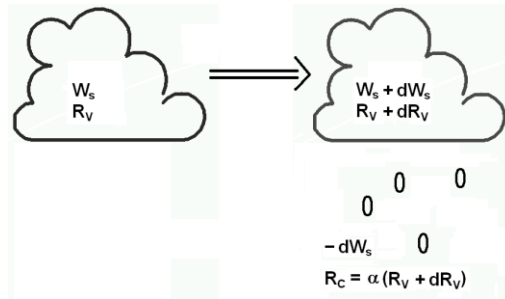
Endelig kan deuteriumoverskuddet beregnes:

$$d = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O} = -74,50\text{‰} - 8 \cdot (-10,48\text{‰}) = 9,32\text{‰}$$

Her er det vigtigt at bemærke, at deuteriumoverskuddet ville have været tæt på nul hvis fordampningen havde fundet sted under ligevægtsbetingelser.

3) Kondensation og destillation under atmosfærisk transport

Når en luftmasse transporteres fra subtropierne mod Arktis, vil den gradvis afkøles og luftmassens evne til at indeholde vanddamp vil derved aftage. Dette vil resultere i kondensation og dannelse af nedbør, og under disse processer vil der ske fraktionering. Denne proces, hvor der dannes vanddråber (kondensat) fra en mængde damp, og vanddråberne hele tiden fjernes (fordi det regner eller sneer), er et eksempel på Rayleigh-kondensation. Herunder vil vi matematisk beskrive hvordan indholdet af tunge isotoper ændrer sig i løbet af Rayleigh-kondensationen.



Vi kalder luftmassens indhold af vanddamp for W_s (hvilket kommer af *saturation water vapour mixing ratio*) og isotopforholdet i vanddampen for R_v . Der dannes nu en lille mængde nedbør, beskrevet ved den lille negative størrelse dW_s , og herved ændres isotopforholdet med størrelsen dR_v . Bemærk notationen, hvor alle led, der er små ændringer, starter med et lille d (for *difference*).

Vi bruger nu ligningerne for ligevægtsfraktionering og at der er massebevarelse (altså, at der ikke er forsvundet vandmolekyler med hverken tunge eller lette isotoper undervejs). Det er de følgende to ligninger:

$$R_c = \alpha \cdot (R_v + dR_v)$$

$$W_s \cdot R_v = (W_s + dW_s) \cdot (R_v + dR_v) - dW_s \cdot R_c$$

Ved at indsætte den første ligning i den sidste fås:

$$W_s \cdot R_v = (W_s + dW_s) \cdot (R_v + dR_v) - dW_s \cdot \alpha \cdot (R_v + dR_v)$$

som omarrangeres til

$$0 = dW_s \cdot R_v \cdot (1 - \alpha) + dW_s \cdot dR_v \cdot (1 - \alpha) + W_s \cdot dR_v$$

Vi ser nu bort fra det led, der indeholder den meget lille størrelse $dW_s \cdot dR_v$, og får

$$0 = dW_s \cdot R_v \cdot (1 - \alpha) + W_s \cdot dR_v$$

eller

$$dR_v/R_v = (\alpha - 1) \cdot dW_s/W_s$$

Hvis man antager, at α er konstant (fordi temperaturen kun ændrer sig lidt), kan dette udtryk integreres fra en startsituation med isotopforhold R_{v0} og vanddampindhold W_{s0} :

$$\int_{R_{v0}}^{R_v} \frac{dR_v}{R_v} = (\alpha - 1) \int_{W_{s0}}^{W_s} \frac{dW_s}{W_s} \Rightarrow$$

$$\ln(R_v/R_{v0}) = (\alpha - 1) \cdot \ln(W_s/W_{s0}) = \ln((W_s/W_{s0})^{(\alpha - 1)})$$

Ved omarrangering af sidstnævnte ligning opnår vi en formel for isotopholdene efter fraktionering:

$$R_v = R_{v0} \cdot (W_s/W_{s0})^{(\alpha - 1)}$$

og tilsvarende for kondensatet:

$$R_C = \alpha \cdot R_V = \alpha \cdot R_{V0} \cdot (W_s/W_{s0})^{(\alpha-1)}$$

Eller udtrykt som δ -værdier:

$$\delta_V = (\delta_{V0} + 1) \cdot (W_s/W_{s0})^{(\alpha-1)} - 1$$

$$\delta_C = \alpha \cdot (\delta_{V0} + 1) \cdot (W_s/W_{s0})^{(\alpha-1)} - 1$$

Det er sidstnævnte sammenhæng, der er basis for at bruge δ -værdier til at kortlægge fortidens klima: Ved at måle isotopforholdene δ_C i lag af fortidens sne bevaret i iskapperne (og antage at δ_{V0} enten var konstant eller at vi kan beregne den på en anden måde) kan vi rekonstruere W_s/W_{s0} og dermed hvor meget nedbør, der blev dannet fra vandet fordampede i subtropene til sneen faldt på iskapperne. Andelen af tilbageværende vanddamp W_s/W_{s0} afhænger nemlig af graden af nedkøling, og dermed kan vi indirekte rekonstruere fortidens temperatur.

Oversættelsen fra δ -værdi til temperatur er ikke simpel, og 1‰ forskel i $\delta^{18}\text{O}$ kan svare til mellem 1,5 og 3,5 graders temperaturforskul afhængig af tidsperiode og sammenhæng.

4) Forsøg med Rayleigh-destillation

Det er svært at eftervise

$$R_C = \alpha \cdot R_V = \alpha \cdot R_{V0} \cdot (W_s/W_{s0})^{(\alpha-1)}$$

eksperimentelt, da man skal følge vanddampen fra kildeområderne mens luften nedkøles og der dannes nedbør. Vi vil derfor betragte det omvendte forsøg (Rayleigh-destillation), hvor vi starter med et volumen vand W_0 med kendt isotopforhold R_{C0} og lader noget af vandet fordampe. Vi kan ved vejning bestemme hvor stor en andel af vandet, der er tilbage (W), og måle isotopforholdet heri (R_C) ved hjælp af massespektrometri.

Vi betragter altså en vandmængde W med isotopforholdet R_C i vandfasen/kondensatet og R_V i den dannede damp og opskriver ligesom tidligere balancen mellem isotopforholdene:

$$R_C + dR_C = \alpha \cdot R_V$$

$$W \cdot R_C = (W + dW) \cdot (R_C + dR_C) - dW \cdot R_V$$

Ved at indsætte den første ligning i den sidste fås:

$$W \cdot R_C = (W + dW) \cdot (R_C + dR_C) - dW \cdot 1/\alpha \cdot (R_C + dR_C)$$

som efter omarrangering og fjernelse af leddene indeholdende $dW \cdot dR_C$ bliver til

$$0 = dW \cdot R_C \cdot (1 - 1/\alpha) + W \cdot dR_C$$

eller

$$dR_C/R_C = (1/\alpha - 1) \cdot dW/W$$

der efter de samme operationer som ovenfor bliver til følgende udtryk for isotopholdet af det tilbageværende vand efter fraktionering ved fordampning:

$$R_C = R_{C0} \cdot (W/W_0)^{(1/\alpha - 1)}$$

Vi måler R_{C0} fra begyndelsen og herefter R_C efterhånden som andelen af tilbageværende vand W/W_0 aftager. Idet vi ikke kan antage at fordampningen sker under ligevægtsbetingelser, vil vi herefter eftervise at målingerne passer med formlen

$$R_C = R_{C0} \cdot (W/W_0)^{(1/\alpha_e - 1)}$$

(altså hvor vi bruger den effektive fraktioneringsfaktoren α_e i stedet for ligevægtsfraktioneringsfaktoren α), eller tilsvarende

$$\delta_C = (\delta_{C0} + 1) \cdot (W/W_0)^{(1/\alpha_e - 1)} - 1$$

I praksis vil vi sætte 10-15 parallelle vandprøver i gang på en varmeplade, der øger fordampningshastigheden, og tage en af vandprøverne fra med passende mellemrum (i starten cirka hver time, mod slutningen noget oftere) og gøre dem klar til isotopmålinger.

I skal selv holde styr på prøverne og de målte værdier for W/W_0 . I vil få demonstreret hvordan isotopmålingerne foretages, men selve målingerne foretages 1-2 dage efter jeres besøg, og I skal derfor selv lave databehandlingen efterfølgende.

Vi vil på øvelsesdagen tale om hvordan databehandlingen kan foretages ved hjælp af data fra et tidligere udført tilsvarende forsøg. Det er vigtigt at du på forhånd har overvejet hvilket værktøj du vil bruge til databehandlingen (og medbringer dette), og hvor meget matematik, du vil anvende. Man kan eftervise formlen ved simpelthen af afbilde grafen for ovenstående formel sammen med data og vise at man ved passende valg af α_e får god overensstemmelse, eller man kan bestemme α_e ved regression.

Opgaver, som vi ikke gennemgår, men som kan bruges til træning eller til at bestemme en teoretisk sammenhæng mellem temperatur og isotopfraktionering (opgave 1+2 samlet)

Øvelse 1

a) Beregn $\delta^{18}\text{O}$, δD og d for damp dannet ved fordampning fra et subtropisk hav ($\delta^{18}\text{O} = \delta\text{D} = 0$) ved en temperatur på 25°C og ved en relativ fugtighed på 60%.

b) Beregn tilsvarende værdier efter fordampning ved en relativ fugtighed på 100%

Øvelse 2

Mætningsblandingsforholdene for damp over flydende vand og damp over is kan beregnes direkte ud fra lufttemperaturen (T) i Kelvin og lufttrykket (P) i hPa:

$$W_{s(\text{water})} = (1,56871 \cdot 10^9/P) \cdot \exp(-5418,7/T)$$

$$W_{s(\text{ice})} = (22,1026 \cdot 10^9/P) \cdot \exp(-6141,4/T)$$

for temperaturer nær 0°C .

a) Beregn mætningsblandingsforholdet for vanddamp i $T_1 = 16^\circ\text{C}$ og $T_2 = 14^\circ\text{C}$ under forudsætning af et lufttryk på $P = 1013\text{hPa}$.

b) Beregn ligevægtsfraktioneringsfaktorer for ^{18}O og D for $T = 15^\circ\text{C}$.

c) Vanddampen i en mættet luftmasse ved $T_1 = 16^\circ\text{C}$ havde $\delta^{18}\text{O} = -10\text{‰}$ og $d = 10\text{‰}$. Luftmassen afkøles til $T_2 = 14^\circ\text{C}$ under ligevægtsbetingelser. Brug fraktionsfaktorerne beregnet ved $T = 15^\circ\text{C}$ til at bestemme $\delta^{18}\text{O}$ og d i dampen i den afkølede luftmasse og i regn, der kondenserer herfra.

Facit til opgaverne

1a) Ligevægtsfraktioneringsfaktorer $\alpha_{18} = 1,00937$ og $\alpha_{\text{D}} = 1,07935$.
Kinetiske fraktioneringsfaktorer: $\alpha_{\text{k}18} = 1,00241$ og $\alpha_{\text{kD}} = 1,00212$.
I vanddampen: $\delta^{18}\text{O} = -11,7\text{‰}$, $\delta\text{D} = -75,5\text{‰}$, $d = 17,9\text{‰}$

1b) I vanddampen: $\delta^{18}\text{O} = -9,3\text{‰}$, $\delta\text{D} = -73,5\text{‰}$, $d = 0,8\text{‰}$

2a) $W_s(T=16^\circ\text{C}) = 0,01125$, $W_s(T=14^\circ\text{C}) = 0,00987$

2b) Ligevægtsfraktioneringsfaktorer: $\alpha_{18} = 1,01023$ og $\alpha_{\text{D}} = 1,09113$

2c) I vanddampen: $\delta^{18}\text{O} = -11,3\text{‰}$, $d = 9,6\text{‰}$.
I den dannede nedbør: $\delta^{18}\text{O} = -1,2\text{‰}$, $d = 12,4\text{‰}$

Bemærk at $\delta^{18}\text{O}$ i vanddampen er faldet med ca. $1,3\text{‰}$ ved en nedkøling på 2°C under ligevægtsbetingelser. Du kan regne det samme tal ud for $\delta^{18}\text{O}$ i nedbøren, og der er cirka samme værdi. Det svarer til at en ændring i $\delta^{18}\text{O}$ på 1‰ svarer til en nedkøling på $1,5^\circ\text{C}$, hvilket er ret tæt på den værdi vi finder ved at sammenligne $\delta^{18}\text{O}$ og temperaturer i det moderne klimasystem (ca. $1,6^\circ\text{C}$ for hver promille). Dette støtter ideen med at vi kan bruge Rayleigh-destillation/kondensation som forklaringsmodel for hvordan isotopforhold opfører sig i naturen.