ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**Коэффициенты фракционирования**

Равновесным коэффициентом фракционирования *ew* в системе пар-вода называется отношение концентрации тяжелого изотопа в воде к его концентрации в водяном паре, находящемся в равновесии с этой водой:

*ew* = [H218O]/[H216O]вода / [H218O]/[H216O]пар (аналогично для HD16O).

Аналогичным образом определяются равновесные коэффициенты фракционирования *es* для системы пар-лёд.

Значения *ew* для кислорода 18 и дейтерия были определены экспериментальным путём в диапазоне температур 0-100 °С в работе Majoube, 1971a:

ln(*ew*­) = 1137/*T2* – 0,4156/*T* – 0,002067 для кислорода 18 и

ln(*ew*) = 24844/*T2* – 76,248/*T* + 0,05 для дейтерия,

где *T* – температура в К.

Значения *es* для кислорода 18 и дейтерия были определены экспериментальным путём в работах Majoube, 1971b (для кислорода 18, диапазон температур от -33,4 до 0 °С) и: Merlivat and Nief, 1967 (для дейтерия, диапазон температур от -40 до 0 °С):

ln(*es*) = 11,839/*T* – 0,028224 для кислорода 18 и

ln(*es*) = 16288/*T2* – 0,0945 для дейтерия,

где *T* – температура в К.

Кроме того, в работе Merlivat and Nief, 1967 также определены коэффициенты фракционирования для дейтерия в системе пар – переохлаждённая жидкость для диапазона температур от -15 до 0 °С:

ln(*ew*) = 15013/*T2* – 0,09738.

В диапазонах температур, для которых недоступны экспериментальные данные, используется экстраполяция указанных зависимостей.

Коэффициенты фракционирования для кислорода 18 и дейтерия приведены на рис. 1.

В работе Ellehoj et al., 2013 приводятся независимо полученные с помощью лабораторных экспериментов значения коэффициентов фракционирования для системы пар-лёд в диапазоне температуры от -40 до 0 °С:

ln(*es*) = 8312,5/*T2* – 49,192/Т + 0,0831 для кислорода 18 и

ln(*es*) = 48888/*T2* – 203,10/Т + 0,2133 для дейтерия,

где *T* – температура в К.

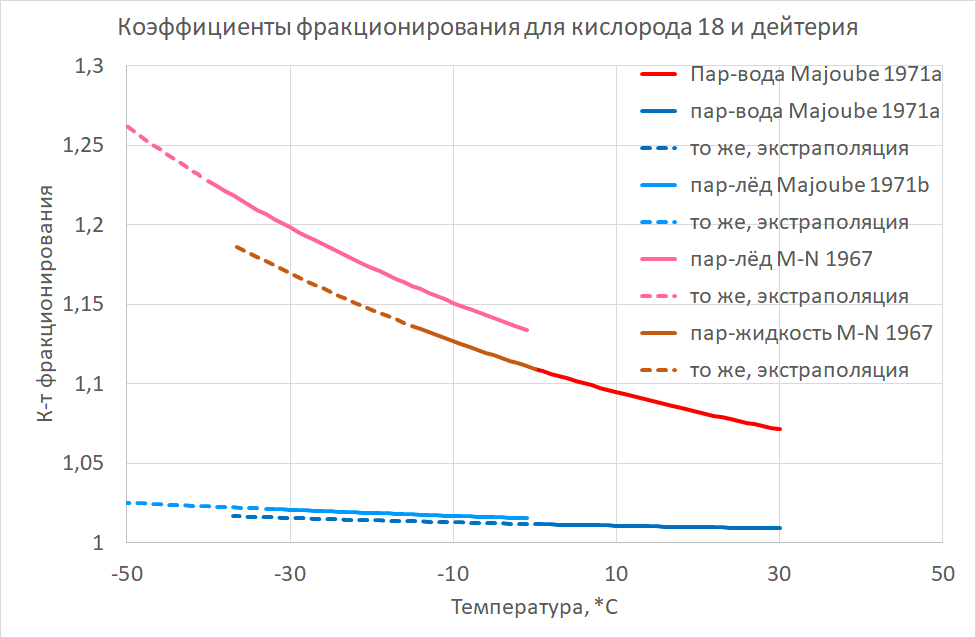


Рис. 1. Коэффициенты фракционирования по работам Majoube 1971a, 1971b и Merlivat and Nief, 1967. Синими оттенками показаны коэффициенты фракционирования для кислорода 18, красными – для дейтерия.

Эти данные предполагают существенно более сильное фракционирование для дейтерия по сравнению с более ранними работами (рис. 2), причем оно усиливается по мере понижения температуры. Для кислорода 18 результаты Ellehoj et al., 2013 предполагают более слабое фракционирование выше примерно -20 °С и более сильное при более низкой температуре (рис. 3). Эти результаты не подтверждаются экспериментами, выполненными Lamb et al., 2017 для дейтерия в диапазоне температур от -80 до -40 °С, которые показали результаты существенно ближе к Merlivat and Nief, 1967 (рис. 2):

ln(*es*) = 13525/*T2* – 0,0559.

Что касается кислорода 17, считается, что равновесный коэффициент фракционирования для него равен 18 = 17*n*, где *n* равно 0,529 как для системы пар-вода (Barkan and Lutz, 2005) и пар-лёд (Van Hook, 1968).

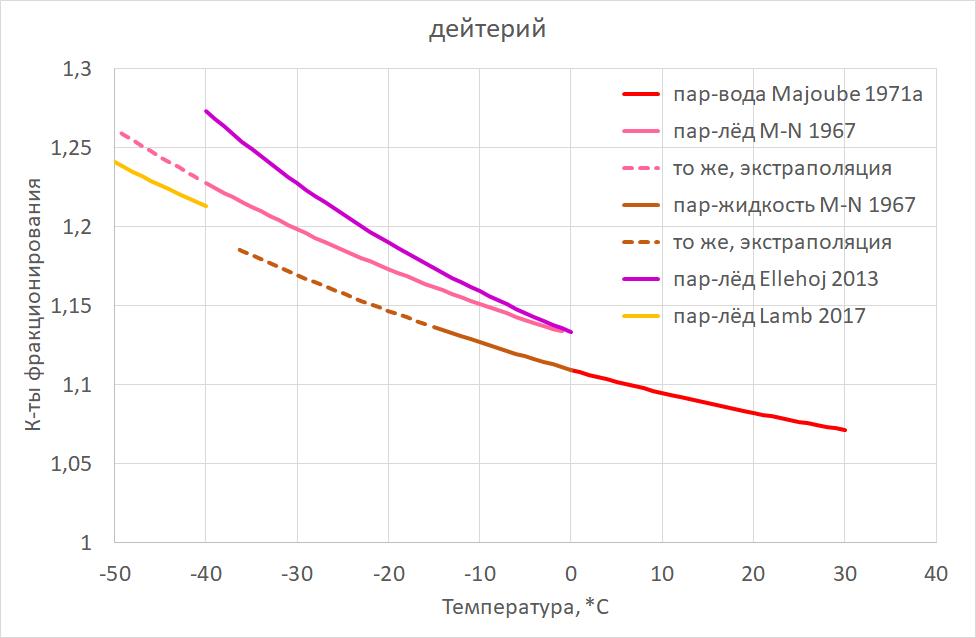


Рис. 2. Коэффициенты фракционирования для дейтерия для систем пар-вода и пар-лёд по разным источникам.

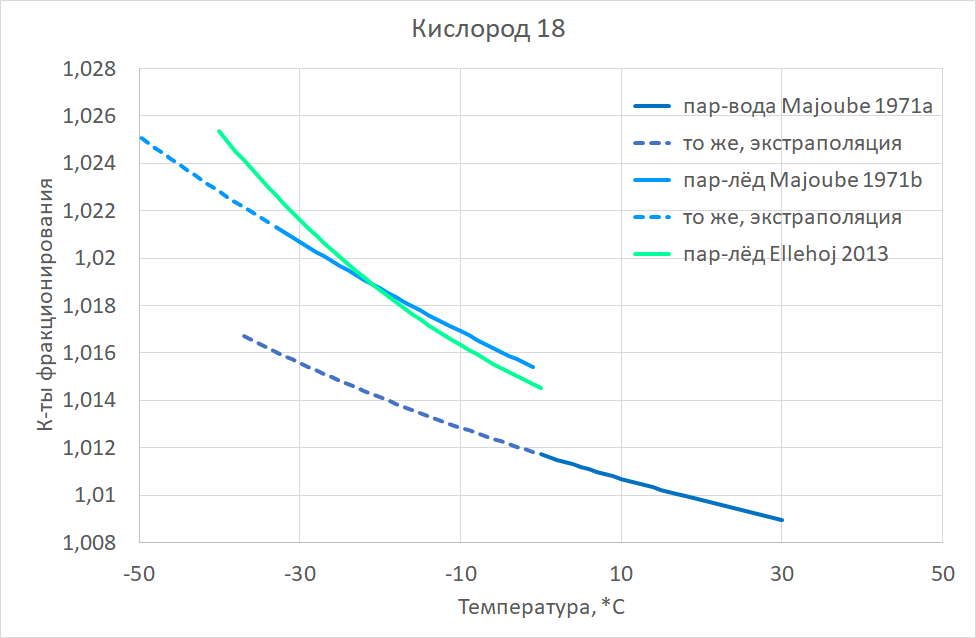


Рис. 3. Коэффициенты фракционирования для кислорода 18 для систем пар-вода и пар-лёд по разным источникам.

**Коэффициенты диффузии**

Отношение коэффициентов диффузии молекул воды в воздухе для тяжелых и лёгких изотопов равно:

Для молекул HD16O/H216O:

0,9755 (Merlivat, 1978) и 0,9839 (Cappa et al., 2003).

Для молекул H218O/H216O:

0,9723 (Merlivat, 1978) и 0,9691 (Cappa et al., 2003).

Для молекул H217O/H216O:

0,9858 (Barkan and Lutz, 2007).

**Формулы для расчета давления насыщения водяного пара**

Мы используем формулы, приведенные в работе Salamatin et al., 2004:

для воды и

для льда.

ЛИТЕРАТУРА

*Barkan E., Luz B*. High precision measurements of 17O/16O and 18O/16O ratios in H2O // Rapid Commun. Mass Spectrom. ‒ 2005. ‒ V. 19, № 24. ‒ P. 3737-3742.

*Barkan E., Luz B*. Diffusivity fractionations of H216O/H217O and H216O/H218O in air and their implications for isotope hydrology // Rapid Commun. Mass Spectrom. ‒ 2007. ‒ V. 21, № 18. ‒ P. 2999-3005.

*Cappa C.D., Hendricks M.B., DePaolo D., Cohen R.C*. Isotopic fractionation of water during evaporation // J. Geophys. Res. ‒ 2003. ‒ V. 108, № D16, ACL 13. ‒ P. 1-10.

*Ellehøj M.D., Steen-Larsen H.C., Johnsen S.J., Madsen M.B*. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: Experimental investigations and implications for stable water isotope studies // Rapid Commun. Mass Spectrom. ‒ 2013. ‒ V. 27, № 19. ‒ P. 2149-2158.

*Lamb K.D., Clouser B.W., Bolot M., Sarkozy L., Ebert V., Saathoff H., Möhler O., Moyer E.J*. Laboratory measurements of HDO/H2O isotopic fractionation during ice deposition in simulated cirrus clouds // PNAS. ‒ 2017. ‒ V. 114, № 22. ‒ P. 5612-5617.

*Majoube M.* Fractionement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur // J. Chim. Phys. ‒ 1971a. ‒ V. 10. ‒ P. 1473.

*Majoube M*. Fractionnement en 180 entre la glace et la vapeur d’eau // J. Chim. Phys. ‒ 1971b. ‒ V. 68. ‒ P. 625-636.

*Merlivat L*. Molecular diffusivities of H216O, HD16O and H218O in gases // J. Chem. Phys. ‒ 1978. ‒ V. 69. ‒ P. 2864-2871.

*Merlivat L., Nief G*. Fractionnement isotopique lors des changements d'etat solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau a des temperatures inferieures a 0 C // Tellus. ‒ 1967. ‒ V. 19, № 1. ‒ P. 122-127.

*Salamatin A.N., Ekaykin A.A., Lipenkov V.Y*. Modelling isotopic composition in precipitation in Central Antarctica // Materialy Glyatsiologicheskih Issledovaniy. ‒ 2004. ‒ V. 97. ‒ P. 24-34.

*Van Hook W.A*. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // J. Phys. Chem. ‒ 1968. ‒ V. 72, № 4. ‒ P. 1234-1244.