

有机化合物“Clumped”同位素平衡分馏信号的理论预测

刘琪, 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, 贵州 贵阳 550081)

“Clumped”同位素指同位素体中含有两个或两个以上稀有同位素的情况(Eiler, 2007)。就目前而言, 其主要的研究形式是针对碳酸盐矿物中 ^{13}C 与 ^{18}O 相成键的同位素个体, 使用高分辨率气相质谱技术来测定其浓度进而反推古温度, 从而在地质温度领域打开了单一矿物相测温的新篇章。“Clumped”同位素地质温度计区别于传统同位素地质测温的特性在于其只需测定单一物质便可重建地质温度, 而不需要了解该碳酸盐形成过程中与其平衡的水的同位素信息。自碳酸盐“Clumped”同位素地质测温技术提出以来, 该研究手段在古气候重建方面取得了一系列的科研成果。

虽然, 较多相关研究均集中在碳酸盐 C-O “Clumped”同位素地质测温领域, 然而值得注意的是“Clumped”同位素地质温度计完全可以拓展到其他同位素体系中来。而且, 如氧气中 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 的 O-O “Clumped”同位素以及甲烷中 $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ 的 C-H “Clumped”同位素的相关应用已经逐步兴起。而未来, 有机化合物的 C-H 和 C-C “clumped”同位素分馏信号的测定, 会成为“Clumped”同位素的又一个新兴方向。

“Clumped”同位素的实验测定和相关应用均需要精确的同位素平衡分馏参数。为了更精确地计算其同位素信息, 我们采用超越简谐近似的计算方法 (Liu et al., 2010)。该方法以简谐水平下研究同位素效应的 Bigeleisen-Mayer 公式为基础 (Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947), 通过考虑简谐模型所没有考虑的能量项来精确计算结果。根据 Born-Oppenheimer 近似, 在简谐水平下两个物质间的同位素分馏参数可以表示成这两个物质 PFRF 的比值, 有:

$$\text{RPFR}(AX^*/AX) = \prod_i \frac{u_i(AX^*) \exp[-u_i(AX^*)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX)]\}}{u_i(AX) \exp[-u_i(AX)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX^*)]\}}$$

这里, $u_i = hc\omega_i/kT$ 。其中, h 为普朗克常数, c 为光速, ω_i 为在第 i 个振动自由度上的分子的简谐频率, 我们称其为波数, 以 cm^{-1} 为单位。 k 和 T 分别代表波尔兹曼常数和以开尔文为单位的绝对温度。

“Clumped”同位素平衡分馏信号在简谐水平下的计算公式则可以表示为:

$$\Delta_{AB} = \left[\left(\frac{R_{AB}}{R_{AB}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_A}{R_A^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_B}{R_B^*} - 1 \right) \right] \times 1000 \approx 1000 \times (\text{RPFR}_{AB} / \text{RPFR}_A / \text{RPFR}_B - 1)$$

而超越简谐水平下我们所考虑的能量项最终会以校正的方式乘到 RPFR 的计算公式上。

我们的计算结果显示: 甲基 C-H “Clumped”同位素的平衡分馏参数在常温时在 5.3‰ 左右, 而超越简谐水平的校正相可以在常温下贡献约 0.05‰; 乙烷的 C-C “Clumped”同位素平衡分馏参数在常温时在 0.2‰ 左右, 而超越简谐水平的校正相对于非 H/D 同位素替换的情况下可以忽略。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41203020)

作者简介: 刘琪, 男, 1983 年生, 副研究员, 主要从事计算地球化学领域研究。E-mail: liuqi@mail.gyig.ac.cn