

稳定同位素非质量分馏定义的重新确定： 以 O 同位素为例

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, 贵州 贵阳 550002)

在地球化学和宇宙化学中, 三核素图 (three-isotope plot) 有着重要的应用, 其中的质量分馏线 (MDF) 或称类地物质分馏线 (TFL) 是判别是否发生非质量分馏的依据。质量依赖分馏线 (MDF) 的位置由斜率 (λ) 确定, λ 通常的定义是 $\lambda = \ln(^{17}\text{O}/^{18}\text{O}) / \ln(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ 。利用同位素非质量分馏信息, 可以揭示一些特殊的地质过程或星系演化过程, 是新兴的热门的研究方式。但是, 最近国际上出现对非质量分馏定义质疑的声音, 比如 Otake 等 (2008) 指出, MDF 线的斜率 (λ) 随物质及温度变化有一个很大的变化范围, 并非定值, 使用唯一的 λ 的定义方式不准确。而且, 该 λ 值一贯采用 Bigeleisen-Mayer 公式 (1947) 的高温近似值, 同实际出入很大。这些质疑, 动摇了非质量分馏研究的基础。

相比 Bigeleisen-Mayer (1947) 的高温近似式以及 Otake 等 (2008) 采用的公式, 本文研究所采用的计算方法不含任何近似处理。然后, 我们对 O 同位素体系的 λ 值进行计算。为了计算上的现实可行性, 计算的水平采用了 Urey 模型, 即采用谐振动和刚性转子的近似处理, 且我们对少数体系进行了更高水平的验证, 加入了含非谐校正、刚性校正、振转偶合校正等高级校正项, 以估计 Urey 模型方法可能带来的对 λ 值的计算误差。我们使用了 BLYP/6-311+g(3df, 2p) 的方法, 对 CO_2 、 CO 、 OCS 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 H_2O 等含氧体系进行了计算, 包括它们在 0~300 °C 温度范围内的变化。同时, 采用了更精确的近似方法, 系统研究了频率及同位素替换前后频率改变大小对 λ 的影响。最后, 我们得到几个结论:

(1) Otake 等 (2008) 的质疑是正确的, 我们的结果尽管同他们的有些差别, 但是不影响总的结论, 即质量依赖分馏线 (MDF) 的斜率 (λ) 的确随

物质及温度变化有一个很大的变化范围, 并非定值。所以, 原先的非质量分馏的定义是存在纰漏的。

(2) 早由 Hulston 和 Thode (1965) 倡议, 最近得到比如 Miller (2002)、Young 和 Galj (2002) 很多人响应的另外一种非质量分馏的形式——自然对数形式的非质量分馏定义: $\delta' = \ln(R/R_{\text{ref}})$; 如果采用这样的定义, MDF 的斜率值虽然随物质、温度的变化有一定变化, 但变化被有效降低。

(3) 同物质、不同过程及相同物质处于不同的体系中, 所得到的 λ 值有细微的差别, 如自然水的 λ 值为 0.528 (Meijer 和 Li 1998); 呼吸作用的 λ 值为 0.518 (Anger 等, 2003); 岩石的 λ 值为 0.525 (Miller 2002)。随着实验精度的提高, 我们可以鉴别出这种差别, 从而可以更好地为所感兴趣的地质过程研究服务, 如平衡过程、动力学过程、生物过程等。研究这些过程, 需要精确的 λ 值, 而理论计算恰好能提供这些值。

(4) 通过精确的计算可以发现, 质量依赖分馏线 (MDFL) 和类地物质分馏线 (TFL) 是两个概念, 它们的位置有非常细小的差别 (比如 λ 值是 0.529 vs. 0.524)。TFL 是具有统计意义的所有地球含氧物质的平均线, 而 MDFL 是真正的质量分馏应该所处的线。随着实验精度的日益提高, 我们建议要区别使用这两个概念。

(5) 通过精确的近似形式研究发现, 碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐等盐类的质量依赖分馏线的斜率可由它们内部的共价键离子团 (如 CO_3^{2-} 等) 近似求得, 误差在小数点后第四位上, 部分的满足了实验精度的要求。这一结果为大量的高精度质量依赖分馏线的计算提供了一种简便的计算方法, 满足了当前的研究需求。