

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

同位素分馏精确计算方法的探索及其地质应用

高才洪

工作完成日期 2018年7月—2023年8月

报告提交日期 2023年8月

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2023年8月

同位素分馏精确计算方法的探索及其地质应用

The exploration of better methods for predicting isotope fractionations
and its geological application

博士后姓名： 高才洪

合作导师： 刘耘 研究员

流动站（一级学科）名称：地质学

专业（二级学科）名称：地球化学

研究工作起始时间 2018年7月1日

研究工作期满时间 2023年8月1日

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2023年8月

原创性声明

本人声明所呈交的博士后研究报告是在合作导师的指导独立完成的。报告中取得的研究成果除加以标注的地方外，不包含其他人已经发表的研究成果，也不包含本人为获得其他学位而使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中进行了说明并表示谢意。本声明的法律后果由本人承担。

本人签字：

2023年8月15日

中国科学院博士后研究报告著作权使用声明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留和使用博士后研究报告的规定。中国科学院地球化学研究所有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非盈利目的的少量复制并允许该报告进入本所图书部被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究报告在解密后适用本规定。

本研究报告适用于： 保密（ ） 非保密（√）

纸质版在 五 年解密后适用于本授权书

电子版在 五 年解密后适用于本授权书

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：2023 年 8 月 15 日

导师签名：

日期：2022 年 8 月 15 日

摘要

上世纪四十年代, Urey (1947)和 Bigeleisen and Mayer (1947)提出了稳定同位素的平衡分馏理论, 且 Urey 在他的文章中提出可以通过测量碳酸盐的 O 同位素组成来计算矿物形成时的温度。自此, 稳定同位素地球化学这一门学科诞生了。经过数十年的发展, 同位素工具已经成为现今地球化学领域不可或缺的研究手段之一。因此, 获得精确的同位素分馏系数对现今地球化学领域的研究有着重要的意义。目前, 获得同位素分馏系数的方式主要包括两种, 即实验研究和理论计算方法。这两种方式互有优劣, 却又互为补充, 组成了现今同位素地球化学领域的研究基础。

本工作旨在探索能够精确计算不同温压条件下的同位素分馏系数的方法, 且该方法能够有较强的普适性。此外, 对于一些特殊的同位素体系, 如 H, Li, B 等, 由于其质量较轻, 其同位素分馏常受非谐效应的影响, 我们也希望能找到一种普适的方法来计算其同位素分馏系数。因此, 本工作选择了两个同位素体系, 即 Br 同位素和 H 同位素体系。它们分别代表了常见的非传统稳定同位素以及明显受非谐效应影响的同位素体系。

对于 Br 同位素, 本工作主要考虑不同含 Br 物质(包括矿物、溶液和气态分子)之间的同位素分馏。我们使用周期性方法来计算同位素分馏系数, 并且利用第一性原理的分子动力学方法(FPMD)来模拟溶液结构。最终, 我们计算的 Br 同位素分馏系数和前人实验和计算工作吻合, 证明了周期性方法的可靠性。另外我们也发现盐类物质在沉积过程中造成的 Br 同位素分馏很有限(1‰), 不足以解释自然样品观测到的 Br 同位素组成。我们认为自然样品中的 Br 同位素分馏很可能受到了氧化还原过程的影响, 如此即可很容易地解释自然样品中的 Br 同位素组成。

而对于 H 同位素, 我们选择了水镁石和水体系作为研究对象, 这主要是因为它们之间的分馏系数具有重要的研究意义, 且已经有许多实验数据可以作为对比。我们结合了路径积分分子动力学(PIMD)和机器学习力场来预测它们之间的 H 和 O 同位素分馏, 机器学习力场的加入大大的提高了计算速度。我们的计

算结果和前人高温下的同位素交换实验结果吻合的很好,但是和低温下的样品合成实验结果存在一些差异,造成这些差异原因主要来自泛函中存在的近似。这些结果表明 PIMD 方法能够有效的考虑非谐效应的影响,其精度主要取决于泛函预测物质中 H 原子位置的精度。为了定量的评估非谐效应对同位素分馏的影响,本工作还使用基于简谐近似的方法计算了水镁石和水之间的同位素分馏。计算结果表明水镁石和水中的 H 和 O 同位素分馏都明显受非谐效应的影响,在计算的时候需要仔细考虑非谐效应。不过,如果非谐效应对两种物质的 RPF 值的影响相近,非谐效应可能会被抵消掉,基于简谐近似的计算也有可能得到合理的结果。此外,我们发现 H 同位素的分馏对压力的变化非常的敏感,在压力大于 3GPa 情况下,水镁石和水之间的 H 同位素分馏可能发生反转,而压力对 O 同位素分馏的影响则很小。这表明含水矿物在俯冲过程中的脱水作用可能会带走“轻”的水,而由板片带到地幔深部的水可能并没有前人以为的那么“轻”。总的来说,本工作证明了利用 PIMD+机器学习力场方法计算同位素分馏的可行性和可靠性,且该方法有着广泛的应用前景。

综上所述,本工作通过计算 Br 和 H 两个具有代表性体系同位素分馏,确定了目前计算这些体系同位素分馏最为有效的方法,这对以后的同位素计算研究有着重要的指示意义。

关键词: 理论计算; 同位素分馏; Br 和 H; FPMD; 非谐效应; PIMD

Abstract

In the 1940s, Urey (1947) and Bigeleisen and Mayer (1947) proposed the equilibrium isotope fractionation theory, and Urey pointed out in his article that the mineral formation temperature can be calculated by measuring the O isotope composition of carbonates. Thus, the discipline of stable isotope geochemistry was born. After decades of development, isotopes have become one of the indispensable research tools in the field of geochemistry. Therefore, obtaining accurate isotope fractionation factors is of great significance to the geochemistry field. At present, there are two main methods to obtain isotope fractionation factors: 1) Experimental research. 2) Theoretical calculation method. These two methods have their own advantages and disadvantages, but they are complementary to each other, forming the research basis of isotope geochemistry today.

This work aims to explore the methods that can accurately calculate the isotope fractionation factors under different temperatures and pressures, and the methods need to have strong universality. In addition, for some special isotopic systems, such as H, Li, B, etc. (due to their light weight, their isotopic fractionation is often affected by anharmonic effects), we also hope to find a universal method to calculate their isotope fractionations. Therefore, two isotope systems, namely the Br isotope and H isotope, were selected for this work. They represent the common unconventional stable isotope and the isotope system that are significantly affected by anharmonic effects, respectively.

For Br isotope, this work mainly considers isotope fractionation between different Br-bearing substances, including minerals, solutions, and gaseous molecules. We use periodic methods to calculate the isotope fractionation factors and the first-principles molecular dynamics methods (FPMD) to model solution environments. Finally, the predicted Br isotope fractionations are consistent with the previous experimental and computational works, which proves the reliability of the periodic method. In addition, we also found that the Br isotope fractionation caused by the salt deposition process is very limited (1‰), which is not enough to explain the Br isotope composition of the natural samples. We believe that Br isotope fractionation in natural samples is likely affected by redox processes, so that the Br isotope composition in natural samples can

be easily explained.

For H isotopes, we chose brucite and water systems as research objects, mainly because the isotope fractionation between them is of great research significance, and there are many experimental data for comparison. We combine path integral molecular dynamics (PIMD) and machine learning force fields (ML-FF) to predict the H and O isotope fractionations between them, and the addition of ML-FF greatly improves the computational speed. Our results are in good agreement with the results of the previous isotope exchange experiments at high temperatures, but there are some differences with the results of sample synthesis experiments at low temperatures, and the reasons for these differences are mainly due to the approximations in functionals. The results suggest that the PIMD method can effectively consider the influence of anharmonic effects, and its accuracy mainly depends on the accuracy of the functional in predicting the position of protons. To quantitatively evaluate the anharmonic effect on isotope fractionation, we calculated the isotope fractionation between brucite and water under harmonic approximation. The results show that the H and O isotope fractionations between brucite and water are obviously affected by anharmonic effects, and it is necessary to carefully consider the anharmonic effects in the calculations. However, if the effects of anharmonic effects on the RPF values of the two substances are similar, the anharmonic effects may be canceled out, and calculations based on the harmonic approximation may also give reasonable results. In addition, we found that H isotope fractionation is very sensitive to changes in pressure, and H isotope fractionation between brucite and water may be reversed at room temperature and 3GPa, while pressure has small effect on O isotope fractionation. This suggests that the dehydration of aqueous minerals during subduction may take away "light" water, while the water carried by the plates deep into the mantle may not be as "light" as previously thought. In general, this work proves the feasibility and reliability of PIMD+ML-FF in predicting isotope fractionations, and this method has broad application in future geochemistry investigations.

By predicting the isotope fractionation of two representative isotope systems (Br and H), this work determined the most advanced method for calculating the isotope fractionation of these systems, which is of significance for future isotope research.

Key words: theoretical calculation; isotope fractionation; Br and H; FPMD; anharmonic effect; PIMD

目录

第一章	绪论	1
第二章	Br 同位素分馏的理论计算	5
2.1	研究现状	5
2.2	平衡同位素分馏理论	7
2.3	计算细节	8
2.3.1	矿物和气态分子	8
2.3.2	溶液体系	10
2.4	计算结果	12
2.4.1	结构与振动频率	12
2.4.2	β 值	18
2.5	讨论	22
2.5.1	β 值的误差	22
2.5.2	溶液种类和 Br 含量对溶液 β 值的影响	23
2.5.3	气态分子和溶液体系间的 Br 同位素分馏	24
2.5.4	矿物间的同位素分馏	26
2.5.5	矿物和溶液间的 Br 同位素分馏	27
2.5.6	沉积过程中 Br 同位素组成的演化	28
2.5.7	对自然样品 Br 同位素变化的启示	31
2.6	小结	34
第三章	水镁石和水间同位素分馏的理论计算	35
3.1	研究现状	35
3.2	理论	38
3.3	计算细节	40
3.3.1	训练数据的准备	40
3.3.2	势能模型的训练	40
3.3.3	PIMD 模拟	41
3.3.4	B-M 近似下 RPFR 值的计算	43
3.4	计算结果	44
3.4.1	势能模型的精度	44
3.4.2	水镁石和水在不同温度下的体积	46
3.4.3	体系中 H 和 O 的动能	48
3.4.4	Z^{SC} 值	49
3.4.5	B-M 近似下的 RPFR	55
3.5	讨论	56
3.5.1	H 同位素的压力效应	56
3.5.2	非谐效应对同位素分馏的影响	58
3.5.3	水镁石和水间的 H 同位素分馏	60
3.5.4	水镁石和水间的 O 同位素分馏	64
3.5.5	对俯冲带中 H 同位素分馏的启示	65
3.6	小结	66
第四章	主要结论	67
	参考文献	69

致 谢	83
个人简历	84

第一章 绪论

随着分析测试技术的迅速发展, 稳定同位素已逐渐成为地球化学领域不可替代的研究工具, 并且已经被广泛的应用到各个地学分支领域的研究当中。在应用过程中, 研究者们主要通过测试自然样品中的同位素比值来获得样品的物质来源、形成条件等重要信息。其中, 同位素的平衡分馏系数是一项最重要的基本参数。因此, 在现今地球化学领域中, 有效的获得精确的同位素分馏系数显得尤为重要。研究者们常常利用实验测定的方法来获得同位素分馏系数, 这无疑是一种直接而有效的方法。但是, 由于同位素实验往往有很高的精度要求, 实验测定精确的同位素分馏系数难度很大。此外, 由于实验条件的限制, 在实验过程中同位素交换反应往往很难达到平衡或判断其已经达到平衡, 且在一些极端条件下(如高温高压)的实验很难实现。因此, 实验测定同位素分馏系数已经很难满足现今地球化学领域的需求。

在这样的背景下, 理论计算同位素分馏系数的方法应运而生。根据Bigeleisen-Mayer近似(B-M近似)或Urey模型(Urey, 1947; Bigeleisen and Mayer, 1947), 在同位素交换反应中, 同位素间质量的差异会导致含有轻同位素和含有重同位素的同种物质的自由能存在差异, 通过引入配分函数, 自由能的差异可由简谐振动频率来衡量。因此, 只要获得轻重同位素替换前后的简谐振动频率即可计算同位素分馏系数。这适用于元素周期表中很多元素的同位素分馏计算, 这是因为在大多数情况下经典Bigeleisen-Mayer近似下的分馏占着主导地位, 别的同位素分馏效应可忽略不计。然而, 对于一些特殊的体系, 由于受到特殊效应(如非谐效应, 核场位移效应等)的影响, 仅考虑经典B-M近似下的分馏会造成很大的误差。鉴于此, Bigeleisen (1996)拓展了同位素分馏理论并将核场位移效应和核磁效应纳入质量依赖的同位素分馏:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \ln K_{anh} + \ln K_{BOELE} + \ln K_{fs} + \ln K_{hf} \quad (1.1)$$

其中 α 是同位素分馏系数, α_0 代表了经典B-M近似下的分馏, 而 K_{anh} 是同位素分馏的非谐校正项, K_{BOELE} 是波恩-奥本海默近似校正项, K_{fs} 是核场位移效应对同位素分馏的贡献, K_{hf} 是核磁同位素效应校正项。一般情况下, 这些校正项对总同

位素分馏的贡献是可以忽略不计的, 仅有在一些特殊物质或同位素体系中某些校正项才有明显贡献。因此, 在实际计算过程中, 研究者们需要综合考虑研究体系是否受特殊效应影响。

对于经典B-M近似下的分馏, 早期的研究常常利用实验光谱中获得的简谐振动频率来计算其值。然而, 这仅适用于双原子分子或者对称性非常高的分子, 对于复杂的分子或者凝聚态物质, 由实验光谱分析出其所有振动模式的简谐频率是非常困难的。幸运的是, 随着近年来计算机技术以及量子化学计算的发展, 使得越来越多的研究者们使用量化计算的方法来获得物质轻重同位素替换前后的振动频率(e.g., [Colla et al., 2018](#); [Pinilla et al., 2014, 2015](#); [Blanchard et al., 2009, 2015](#); [Huang et al., 2013, 2014](#); [Meheut et al., 2007, 2009](#); [Schauble et al., 2003, 2011](#); [Anbar et al., 2005](#); [Liu and Tossell, 2005](#); [Gao et al., 2018](#); [Rustad et al., 2010](#))。这些工作在计算过程中往往都需要解决一个重要的问题, 即利用一致的计算方法和理论水平来计算不同物质振动频率及约化配分函数(β 或RPFR)。这是由于在计算同位素分馏的时候, 同一理论水平下的RPFR值相比可抵消掉大部分的系统误差, 进而获得更精确的同位素分馏系数。在地球化学研究工作中, 研究者们往往需要知道含有同种元素的不同物质之间的同位素分馏, 这些物质可能包括不同分子, 矿物以及溶液体系等。因此, 不同的研究者提出了不同的方法来解决这一问题。比如对于矿物和溶液体系, 由于它们存在很大的结构差异(矿物具有周期性结构, 而溶液结构有短程有序而长程无序的特点), [Schauble \(2011\)](#)利用一系列含水的Mg盐的结构来代替溶液结构, 并且用周期性的方法来计算碳酸盐矿物和溶液间的Mg同位素分馏。然而, 这种方法存在着一定的问题, 含水Mg盐的结构和含Mg溶液体系的结构并不能等同, 它们的RPFR值存在一定的差异, 且这种方法很难推广到所有体系。而[Rustad et al. \(2010\)](#)及[Gao et al. \(2018\)](#)则从另一方面入手, 他们利用分子簇(Cluster)来代替矿物和溶液的局部结构, 通过模拟矿物和溶液片段的方式来计算同位素分馏系数。这是由于同位素分馏是一个局部的效应, 同位素分馏大小一般仅与兴趣原子周围2~3个键范围内的环境相关。这样做的好处是能够使用较高的理论水平, 缺点则是溶液的结构很难确定, 建模过程较为困难, 且对于一些内部存在氢键的矿物体系, 分子簇方法在计算的时候很容易跑散掉并造成计算的崩溃。[Pinilla et al. \(2015\)](#)则引入了分子动力学方法来模拟溶液结构, 并在

其平衡的轨迹中采集多个构型,然后再用周期性的计算方法计算矿物和溶液间的同位素分馏系数,该方法的精度很大程度上取决于溶液结构采样是否完整。

对于公式1.1中的各项校正,目前除核磁效应外,其余几项校正都已经有了较为成熟的理论来预测其对同位素分馏的影响。核场位移效应仅在重元素的同位素分馏过程中有较明显的影响,且目前已经有较为成熟的方法来计算其贡献(e.g., Schauble 2007; 2013; Yang et al., 2015; 2016)。由波恩-奥本海默近似带来同位素分馏计算的误差仅在低温下对轻元素的同位素分馏有明显的影响,可由diagonal Born-Oppenheimer correction (DBOC)来校正(Zhang and Liu, 2018)。不过对于H同位素分馏而言,在常温或者更高温度下,也有明显的影响(Zhang and Liu, 2018; Turner et al., 2021)。而非谐效应仅对一些质量很轻的元素(如H, Li, B等)的同位素分馏有明显的影响。因此,在计算这些元素同位素分馏的时候需要考虑非谐效应的贡献。非谐效应对同位素分馏的影响可以通过对B-M公式添加高阶校正项来精确计算(e.g., Richet et al., 1977; Liu et al., 2010),该方法目前已经被应用于许多含轻元素体系的同位素分馏研究当中(e.g., Turner et al., 2021; Liu et al., 2021; Yin et al., 2023)。然而,由于对B-M公式添加高阶校正项的计算较为繁琐,且需要很高的理论水平,目前该方法仅能应用于一些简单的分子体系研究当中。此外,路径积分分子动力学(PIMD)的方法也能够有效的考虑非谐效应对同位素分馏的影响(Markland and Berne, 2012; Pinilla et al., 2014; Wang et al., 2014; Dupuis et al., 2017)。但是,由于PIMD方法同样十分耗时,需要有精确的力场来减少计算量。因此,目前PIMD的方法仅应用在了一些已有精确力场的简单体系。

本工作旨在探索精确计算同位素分馏的方法,在研究中侧重于如何精确而有效地计算公式1.1中的前两项,即经典B-M近似下的分馏和非谐校正项。为此,我们选择了Br和H两个同位素体系作为研究对象。其中,Br同位素是一种典型的非传统稳定同位素,其分馏大小主要由B-M近似控制。而H同位素的分馏不仅受B-M近似控制,也明显受非谐效应的影响。在本工作中,我们首先利用第一性原理分子动力学方法(FPMD)来模拟含Br溶液体系在常温下的结构,并从其平衡后的轨迹中截取一定数量的构型作为构型采样。然后将这些采集到的构型同矿物结构一起由周期性方法计算其RPFR值,最终计算获得矿物和溶液间的分馏系数。我们的计算结果与实验值吻合的很好,这证明了我们所使用方法的有效性,并且

该方法也有很好的普适性，可应用于许多其他同位素分馏的理论计算当中。对H同位素分馏的理论计算，我们选取了较为简单的水镁石-水体系作为研究对象。为了解决PIMD方法计算量过大的问题，我们引入了深度势能模型来加速计算。我们首先利用FPMD方法生产水镁石和水的训练数据，并由此训练获得深度势能模型，并将其应用于PIMD的计算当中。我们的计算结果和前人的实验结果吻合，这证明了该方法的有效性，并且得益于深度势能模型的引入，我们所使用的方法同样具有良好的普适性，只要能够通过FPMD训练数据获得体系的精确力场，我们即可通过PIMD方法计算其同位素分馏。此外，我们还将计算获得的同位素分馏数据应用到了实际的地质研究当中。通过我们的计算结果，我们有效的解释了自然样品中Br同位素分馏变化范围过大的问题。在研究过程中我们还发现H同位素分馏对压力的变化十分敏感，这意味着在地球深部矿物脱水过程的H同位素分馏可能和地表情况下有着很大的差别，且由俯冲板片带到地幔深部的水的D/H比值可能并没有前人以为的那么低。总的来说，本工作为计算经典B-M近似下的同位素分馏和受非谐效应影响的同位素分馏提供了精确而有效的计算方法，并且这些方法有着良好的普适性及广泛的应用前景。

第二章 Br 同位素分馏的理论计算

2.1 研究现状

溴(Br)是一种卤族元素,其化学性质与氯(Cl)相似。自然界中溴主要以溴离子(Br^-)的形式存在于现代海水、卤水以及蒸发盐矿物中。在蒸发盐沉积过程中,由于溴在海水中溶解度更高,溴离子通常在沉淀序列的后期以微量元素的形式取代晶格中氯离子的位置而进入蒸发岩矿物(Braitsch, 1962; Hermann et al., 1973; McCaffrey et al., 1987; Siemann and Schramm, 2000)。溴有两种稳定同位素(^{79}Br 和 ^{81}Br),它们的相对丰度分别为50.69%和49.31%。得益于同位素分析技术的发展(e.g., Horst et al., 2011; Du et al., 2013; Eggenkamp and Louvat, 2018),近年来溴同位素研究的工作一直在稳步增加。许多研究工作通过研究地层水和卤水(e.g., Eggenkamp and Coleman, 2000; Shouakar-Stash et al., 2007; Bagheri et al., 2014; Du et al., 2015)、蒸发岩矿物(Hanlon et al., 2017; Ercan et al., 2019; Eggenkamp et al., 2019a, 2019b)以及溴化有机物(e.g., Horst et al., 2014; Woods et al., 2018; Gelman and Dybala-Defratyka., 2020)中的Br同位素组成,并结合Cl同位素数据来获得有关卤素源区的重要信息,为研究古气候以及卤素元素在自然界中的迁移提供重要的证据。这些研究工作表明,Br同位素有成为一种重要的地质示踪剂的潜力。

由于溴在自然界样品中含量一般很低,早期研究只能分析溴含量较高的地层水和卤水的溴同位素组成。比如, Eggenkamp and Coleman (2000)首次研究了油田样品中地层水的Br同位素组成。他们发现地层水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 变化范围为0‰到+1.8‰(相对于标准平均海洋溴化物, SMOB),而其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围为0‰至-5‰(相对于标准平均海洋氯化物, SMOC)。因此他们认为样品中Br和Cl同位素的分馏可能是受不同过程控制的。后来的许多研究工作同样报道了来自不同地点的地层水和卤水的Br同位素组成(Shouakar-Stash et al., 2007; Stotler et al., 2010; Boschetti et al., 2011; Bagheri et al., 2014; Chen et al., 2014; Du et al., 2015; Eissa et al., 2016)。在这些研究中,Br同位素变化范围常与共存的Cl同位素变化范围相当,有时甚至会更大。尽管这些地层水和卤水的来源不同,但 $\delta^{81}\text{Br}$ 的总体变化范围竟然高达4.15‰(即1.5‰到3.35‰)。根据平衡同位素分馏理论(Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947),如果Br和Cl在样品中形成了相似的化合物,那么Br同位素的平衡分

馏应该远小于Cl同位素的分馏，这是因为Br同位素(^{79}Br 和 ^{81}Br)的质量差比Cl同位素(^{35}Cl 和 ^{37}Cl)的质量差小得多(2.53% vs. 5.71%)。Eggenkamp (2015a)提出这可能是由溴离子氧化还原态的变化引起的，因为溴离子在化学反应中比氯离子更容易被氧化，导致在一定的氧化还原条件下Br同位素变化范围较大。然而，这一解释很难证明，因为几乎所有的Br同位素平衡分馏系数都是缺失的。因此，研究者们很难确定自然样品中Br同位素分馏偏大是否是由氧化还原条件的变化引起的。

由于Br同位素分析技术的提高，最近发表的几项研究工作研究了蒸发岩矿物的Br同位素组成。Eggenkamp et al. (2019b)分析测试了来自不同地质时期的数十个岩盐样品的Br和Cl同位素组成，他们发现这些岩盐样品的Br同位素变化范围明显大于Cl同位素。Hanlon et al. (2017)研究了来自美国内布拉斯加州和堪萨斯州六个盐湖的蒸发岩样品的Br和Cl同位素组成，这些蒸发岩与盐湖残留卤水和湖岸线气体(shoreline gases)有着密切的关系。他们发现这些样品中的Br和Cl同位素的分馏显著不同，即相对于伴生流体，蒸发岩富含重的Cl同位素和轻的Br同位素。而湖岸线气体相对蒸发岩则更富集的轻的Br同位素。Eggenkamp et al. (2019a)报道了荷兰Zechstein蒸发岩矿床一个发育完全的沉积盐序列的Br和Cl同位素组成。他们发现随着沉积序列中样品Br/Cl比值的增加，其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值降低，且以岩盐为主的岩层的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值是正的(高达0.05‰)，而以光卤石和水氯镁石为主的岩层的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值是负的(低至-0.55‰)。对于Br同位素，在岩盐为主的岩层中， $\delta^{81}\text{Br}$ 值从+0.2‰下降到-0.5‰，而在以光卤石和水氯镁石为主的岩层中 $\delta^{81}\text{Br}$ 值再次增加(高达-0.1±0.2‰)。他们认为Br和Cl同位素分馏的差异是由于蒸发岩中的Cl被Br取代而引起的，这会导致相对较大的Br同位素分馏。

总的来说，无论是自然界的卤水还是蒸发岩，其Br同位素和Cl同位素的分馏都存在着明显的差异。这样的观测事实与质量依赖同位素分馏不符(即质量差越大，分馏越明显)，同样也和蒸发盐沉积实验的结果是矛盾的(e.g., Eggenkamp et al., 1995, 2016)。盐类沉积过程的同位素分馏实验观测到了明显的Cl同位素分馏，而观察到Br同位素分馏则很有限。因此，如何解释这一问题成为了Br同位素研究的一个重点。到目前为止，学界内还没有关于蒸发岩和共存溶液之间的Br同位素分馏的理论计算工作发表。唯一的理论工作仅计算了溴水化合物和HBr、Br₂气体分子间的同位素分馏(Czarnacki and Halas, 2012)。他们预测的分馏系数相对较小，无法解释天然卤水和蒸发岩矿物中Br同位素的变化范围。因此，学界内需要

相关的同位素平衡分馏数据来解释这一问题。

由于Br同位素是一种典型的非传统稳定同位素，其分馏大小主要由B-M近似（即公式1.1中的 α_0 ）控制，非谐效应、核场位移效应等特殊同位素分馏机理对其影响很小。因此，我们拟通过基于简谐近似的理论计算方法来预测常见的含Br物质间的同位素分馏系数。一方面可以验证我们所使用的计算方法的可靠性，另一方面也为解释自然样品观测事实提供重要的基础数据。我们选取了常见的含Br蒸发岩矿物（如岩盐、钾盐、水氯镁石等）、溶液（ $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ ）以及分子（如 $\text{Br}_{2(\text{g})}$ 、 $\text{HBr}_{(\text{g})}$ 等）作为研究对象，并利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算来预测它们之间的Br同位素分馏。为了评估氧化还原过程中的同位素效应，我们还考虑了不同氧化态的含Br化合物之间的分馏。对于蒸发岩矿物，我们评估了矿物中Br元素含量对同位素分馏的影响，即所谓的元素浓度同位素效应(e.g., Wang et al., 2017a; 2017b; 2019)。在获得了相关的同位素分馏系数之后，我们建立了蒸发岩沉积过程Br同位素组成的演化模型，为研究自然样品中Br同位素分馏提供了重要的基础数据。

2.2 平衡同位素分馏理论

根据经典的平衡同位素分馏理论(Urey, 1947; Bigeleisen and Mayer, 1947)，同位素替换过程会导致物质的振动频率发生改变，进而导致其自由能发生变化。因此，同位素分馏系数可由物质轻重同位素替换前后的振动频率来计算获得。有关平衡同位素分馏理论细节可在前人发表的综述中找到，这里仅作简要介绍(e.g., Richet et al., 1977; Chacko et al., 2001; Schauble, 2004; Liu et al., 2010; Dauphas and Schauble, 2016; Blanchard et al., 2017)。

对于含有同种元素 A 的两个分子 X 和 Y，其约化配分函数(β_X 和 β_Y)代表了这些分子和元素 A 的单原子之间的平衡分馏系数。X 和 Y 之间的平衡分馏系数 α_{X-Y} 可表示为：

$$\alpha_{X-Y} = \frac{\beta_X}{\beta_Y} \quad (2.1)$$

根据 B-M 公式，约化配分函数 β 可表示为轻重同位素替换前后的简谐振动频率的函数：

$$\beta = \prod_i^N \frac{u_i^* \exp\left(-\frac{u_i^*}{2}\right) [1 - \exp(-u_i)]}{u_i \exp\left(-\frac{u_i}{2}\right) [1 - \exp(-u_i^*)]} \quad (2.2)$$

其中， N 代表了分子的振动模式的个数，而带有“*”的参数代表了重同位素的参数。其中 u_i 可表达为：

$$u_i = \frac{h\nu_i}{kT} \quad (2.3)$$

上式中， T 代表了温度，单位是开尔文(K)， h 和 k 分别代表了普朗克常数和玻尔兹曼常数，而 ν_i 则代表了分子第 i 个振动模式的频率。由以上公式可得，我们只要获得轻重同位素替换前后的振动频率即可计算其 β 值，进而获得同位素分馏系数。

以上公式适用于无周期性的分子体系，对于具有周期性的矿物晶体，其约化配分函数 β 可由类似的公式计算：

$$\beta = \left[\prod_i^N \prod_{\{q\}} \frac{u_{q,i}^* \exp\left(-\frac{u_{q,i}^*}{2}\right) [1 - \exp(-u_{q,i})]}{u_{q,i} \exp\left(-\frac{u_{q,i}}{2}\right) [1 - \exp(-u_{q,i}^*)]} \right]^{1/N_q} \quad (2.4)$$

其中， N_q 代表了在计算 β 值的时候布里渊区 q 点采样的个数。在本工作中，我们计算了一系列矿物的 β 值，由于我们使用的超胞足够大，因此，仅使用 γ 点($q = 0$)的频率即可获得收敛的 β 值。此外，在矿物晶体的振动频率中常有 3 个具有很小的值（几个波数），它们代表了晶体振动的平动模式，常被忽略不计。

2.3 计算细节

2.3.1 矿物和气态分子

对于矿物体系同位素分馏的计算，常用的方法主要包括周期性方法(e.g., [Schauble, 2011](#))和分子簇方法(e.g., [Rustad et al., 2010](#); [Gao et al., 2018](#))。其中，周期性方法是目前模拟矿物环境较为严谨的方法。因此，在本工作中我们利用基于密度泛函理论(DFT) ([Hohenberg and Kohn, 1964](#); [Kohn and Sham, 1965](#))的周期性方法来精确计算物质的简谐振动频率。我们使用 VASP 软件([Kresse and Furthmüller, 1996](#))完成了所有的计算。采用投影缀加平面波(PAW)以及局域密度近似下的 PBE 泛函([Perdew et al., 1996](#))来描述电子之间的交换关联项。对于矿物

的计算, 我们首先通过结构弛豫获得优化后的矿物结构, 在此基础上获得超胞并用于矿物振动频率的计算。在所有的计算中, 平面波截断能都设置为 600 eV。我们使用 Monkhorst-Pack 方法来生成布里渊区 k 点网格(表 2.1)。在矿物结构优化过程中, 以体系中每个原子受力小于 $1\text{e-}3\text{eV}/\text{\AA}$ 为收敛标准。在获得优化后的结构之后, 以 PHONOPY 软件 (Togo and Tanaka, 2015)中的密度泛函微扰理论 (DFPT)来计算振动频率。此外, 我们还通过计算 $3\times 3\times 3$ 和 $4\times 4\times 4$ 超胞的含 Br 岩盐和溴银矿物的 β 值来测试尺寸效应。由 $3\times 3\times 3$ 和 $4\times 4\times 4$ 超胞计算获得的 β 值差异不超过 0.004‰, 表明 $3\times 3\times 3$ 的超胞已足够消除尺寸效应。对于气态分子的计算, 我们通过将气态分子放置在一个边长为 15\AA 的正方形盒子中心来模拟单分子, 并采用有限位移法来计算其振动频率。

由于 Br 在盐类矿物中主要以微量元素形式替代 Cl 的位置存在, 为了方便, 本工作以“Br-英文矿物名”的形式来代表含 Br 的矿物, 比如岩盐: Br-halite, 钾盐: Br-sylvite, 水氯镁石: Br-sylvite(表 2.1)。此外, 为了衡量矿物中 Br 的浓度同位素效应(e.g., Wang et al., 2017a; 2017b; 2019), 我们考虑两个端元情况: 1) 矿物晶格中所有的 Cl 原子都被 Br 原子替换, 代表纯的溴化物, 以下标“(p)”来标记。2) 矿物晶格中仅有一个 Cl 原子被替换, 代表 Br 掺杂的氯化物, 由下标“ $1/X$ ”来标记, 下标代表了矿物晶格中 Br 和 Cl 原子个数之比。对于这两种端元情况, 在结构优化的时候所有的晶胞参数都不作任何限制, 并将优化后的结构用于频率计算当中。对于 Br-halite, 我们考虑了两个具有不同 Br/Cl 比值的超胞, 标记为“Br-halite_(1/26)”和“Br-halite_(1/124)”。为了进一步研究浓度同位素效应, 我们还另外计算了一个 Br-halite 的超胞, 在结构优化过程中, 仅离子位置允许变化, 且其晶胞参数的大小保持不变, 与优化后的纯的岩盐(无 Br 替换)的晶胞参数保持相同, 我们将其标记为“Br-halite_(1/124, ISIF=2)”。理论上, 如果我们计算时使用的晶胞足够大, 那么, 由 Br-halite_(1/124)和 Br-halite_(1/124, ISIF=2)这两个晶胞计算获得的 β 值应该收敛到相同的值, 这意味着晶胞中一个 Cl 原子被 Br 原子替代对整个体系的结构影响足够小, 接近 Br 在 Br-halite 矿物中浓度趋近于无限小的情况。因此, 由 Br-halite_(1/124, ISIF=2)晶胞计算获得的 β 值应该是所有 Br-halite_(1/X)晶胞计算获得 β 值的上限。

表 2.1 矿物、溶液和气态分子的计算参数。优化后的晶胞参数和实验值(在括号中)均在

表中列出。对于 Br-halite_(1/X)、Br-sylvite_(1/26)和 Br-bischofite_(1/7)，我们列出 halite、sylvite 和 bischofite 的实验晶胞参数作为对比。

Table 2.1 Computational parameters of minerals, aqueous solutions and gaseous molecules. The relaxed cell parameters are listed to compare with previous experimental results (in brackets). For Br-halite_(1/X), Br-sylvite_(1/26), and Br-bischofite_(1/7), the cell parameters of halite, sylvite and bischofite are listed for comparison.

模型	超胞	化学式	k 点网格	晶胞参数 (Å)
矿物				
Br-halite _(p)	4×4×4	Na ₆₄ Br ₆₄	3×3×3	a = 4.24 (4.22) ^a
	3×3×3	Na ₂₇ Br ₂₇	3×3×3	
Br-halite _(1/26)	3×3×3	Na ₂₇ Cl ₂₆ Br ₁	3×3×3	a = 4.01 (3.99) ^b
Br-halite _(1/124)	5×5×5	Na ₁₂₅ Cl ₁₂₄ Br ₁	1×1×1	a = 4.00 (3.99) ^b
Br-halite _(1/124,ISIF=2)	5×5×5	Na ₁₂₅ Cl ₁₂₄ Br ₁	1×1×1	a = 4.00 (3.99) ^b
Br-sylvite _(p)	3×3×3	K ₂₇ Br ₂₇	3×3×3	a = 4.75 (4.67) ^c
Br-sylvite _(1/26)	3×3×3	K ₂₇ Cl ₂₆ Br ₁	3×3×3	a = 4.53 (4.45) ^b
Bromargyrite	4×4×4	Ag ₆₄ Br ₆₄	3×3×3	a = 4.13 (4.08) ^d
	3×3×3	Ag ₂₇ Br ₂₇	3×3×3	
Br-bischofite _(p)	1×2×1	Mg ₄ Br ₈ (H ₂ O) ₂₄	1×1×1	a = 9.21 b = 7.56 c = 7.21
Br-bischofite _(1/7)	1×2×1	Mg ₄ Cl ₇ Br ₁ (H ₂ O) ₂₄	1×1×1	a = 9.00 (9.86) ^e b = 7.18 (7.11) ^e c = 7.28 (6.07) ^e
NaBrO _{3(c)}	2×2×2	Na ₃₂ Br ₃₂ O ₉₄	1×1×1	a = 6.76 (6.71) ^f
溶液及气态分子				
NaBr _(aq)		NaBr • 60H ₂ O	1×1×1	a = 12.29
KBr _(aq)		KBr • 60H ₂ O	1×1×1	a = 12.29
MgBr _{2(aq)}		MgBr ₂ • 60H ₂ O	1×1×1	a = 12.33
Gaseous molecules		e.g., HBr, Br ₂ ...	1×1×1	a = 15.00

^a Deshpande, 1961.

^b Walker et al., 2004.

^c Wyckoff, 1963.

^d Hull and Keen, 1999.

^e Argon and Busing, 1985.

^f Hamilton, 1939.

2.3.2 溶液体系

溶液体系同位素分馏的计算一直以来是计算地球化学领域的一个难点。早期的工作常用分子簇的方法来模拟溶液体系的局部环境(e.g., Li et al., 2009; 2010; Gao et al., 2018), 但是, 在计算中溶液初始结构的建立较为繁琐, 通过手动添加水分子受人为因素影响大。在另一方法, 也有许多工作利用第一性原理分子动力学(FPMD)的方法来模拟溶液结构, 并将其应用到矿物-溶液同位素分馏的预测当中, 得到了合理的结果(Kowalski and Jahn, 2011; Dupuis et al., 2015; Pinilla et al., 2015; Wang et al., 2019)。在本工作中, 我们采用了 FPMD 的方法来模拟含 Br 的溶液体系的结构。在模拟过程中, 我们采用了正则系综(NVT), 即原子个数(N)、溶液体积(V)和模拟温度(T)在模拟过程中都保持不变。为了加速 FPMD 模拟, 平面波阶段能设置为 400eV, 且 k 点网格设置为 $1 \times 1 \times 1$ 。我们考虑了三种不同的含 Br 溶液体系: $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ (表 2.1), 它们代表了在不同的蒸发盐沉积阶段溶液中 Br 的主要存在形式。我们通过将溶质分子和 60 个水分子随机的装入到一个正方体的盒子当中来建立初始的结构。对于 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 的模拟超胞, 其中 Br 的质量分数分别为 6.76wt%, 6.67wt% 和 12.66wt%, 这个含量明显大于自然界卤水中 Br 的含量($< 10\text{g/L}$)(e.g., Shouakar-Stash et al., 2007; Stotler et al., 2010; Boschetti et al., 2011; Bagheri et al., 2014; Du et al., 2015; Eissa et al., 2016)。由于同位素分馏是一个局部的效应, 虽然这里使用的超胞 Br 含量明显高于自然界卤水的含量, 但是由一个溶质分子和 60 个水分子组成的超胞已经足以模拟 Br 在溶液中的局部结构。我们将晶胞参数设置在一定的值, 以保证模拟压力接近于 0(表 2.1)。对于所有的 FPMD 模拟, 模拟的步长为 1fs, 溶液初始结构先在 300 K 下模拟 20 ps, 使体系达到平衡, 并且在之后继续模拟至少 30 ps 以产生溶液中原子运动轨迹。对于 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液体系, 总的 FPMD 模拟时长达到了 50, 80 和 70 ps (图 2.1)。此后, 我们在平衡后的轨迹中随机选取多个溶液构型用于同位素分馏计算。理论上, 采样构型越多, 越接近于真实溶液体系, 但是由于计算量的限制, 这里仅采样 30 个构型。最后, 我们对这些采样的溶液构型分别进行结构优化(仅原子位置可以改变)和频率计算, 其计算参数与矿物计算类似, 最终获得了溶液体系的 β 值。

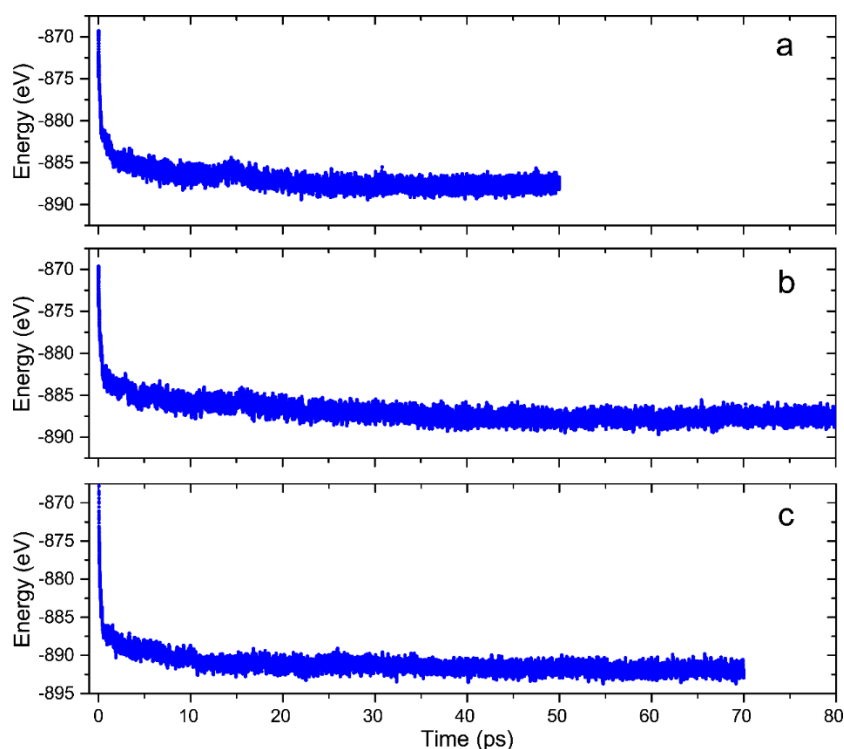


图 2.1 溶液 FPMD 模拟过程中体系能量的变化，由图中可以看出，随着模拟进行，其能量最终收敛到一个固定值。(a) $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$; (b) $\text{KBr}_{(\text{aq})}$; (c) $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$

Figure 2.1 The energies of aqueous solutions during FPMD simulations, which converge to constants as the simulations run. (a) $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$; (b) $\text{KBr}_{(\text{aq})}$; (c) $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$.

2.4 计算结果

2.4.1 结构与振动频率

表 2.1 和表 2.2 中列出了计算获得的晶胞参数和键长等信息，并与实验工作作了对比。总的来说，本工作计算的结果与实验结果吻合的较好，且实验和计算间的差异不超过 5%，这与前人的计算结果吻合(e.g., Méheut et al., 2007)。对于 Br 掺杂的矿物，优化后的晶胞参数相对未掺杂体系的晶胞参数仅有很小的变化，唯一的例外是 $\text{Br-bischofite}_{(1/7)}$ ，计算获得的晶胞参数和实验值有明显的差异，可能与其晶胞中存在很弱的氢键相关，这与 Balan et al. (2019)中对水氯镁石的计算结果相似。纯的溴化物 $\text{Br-halite}_{(\text{p})}$ 中的 Br-Na 键要比 Br 掺杂氯化物 $\text{Br-halite}_{(1/\text{X})}$ 中的 Br-Na 键要长一些，这表明相对于 $\text{Br-halite}_{(1/\text{X})}$ ，轻的 Br 同位素倾向于富集在 $\text{Br-halite}_{(\text{p})}$ 中。同样的结果也存在于 Br-sylvite 和 Br-bischofite 体系。 $\text{Br-halite}_{(1/26)}$ 、 $\text{Br-halite}_{(1/124)}$ 和 $\text{Br-halite}_{(1/124, \text{ISIF}=2)}$ 的平均 Br-Na 键长几乎相等，分别为 2.9067Å，2.9062Å 和 2.9050Å，这表明在 Br/Cl 比值较小的时候，Br 在矿物中的浓度对 Br-

Na 键长影响很小。对于气态分子，Br 在其中主要与其他分子成共价键，其键长比矿物中的离子键短，表明相对于矿物体系，重的 Br 同位素倾向于富集在含 Br 分子中。

对于计算获得的频率，我们的结果与实验同样吻合的较好（表 2.2）。对于值小于 1500 cm^{-1} 的频率，计算结果比实验值小约 5%（图 2.2），这是正常的，因为 PBE 泛函具有高估晶胞参数和低估频率的特点。然而，这里也有一些例外，比如对于溴银矿，计算和实验频率之间的差异达到了 30%。Balan et al. (2019) 在计算 $\text{CsCl}_{(c)}$ 晶体频率时发现了同样的情况，他们利用 PBEsol 泛函来衡量造成的误差，最终发现由频率带来的系统误差大部分会在最终计算分馏系数的时候被抵消掉。在本工作中，所有的计算都使用了相同的方法和泛函，系统误差也将大都被抵消掉。对于值大于 2000 cm^{-1} 的频率，计算获得的频率比实验值大，这与含 Br 分子中 X-H (如 O-H) 键伸缩振动模式的非谐效应有关(Larsen et al., 2007)。总的来说，实验和理论计算频率间的差异是 PBE 泛函本身的缺点，由此带来的误差会在计算同位素分馏系数的时候被抵消。

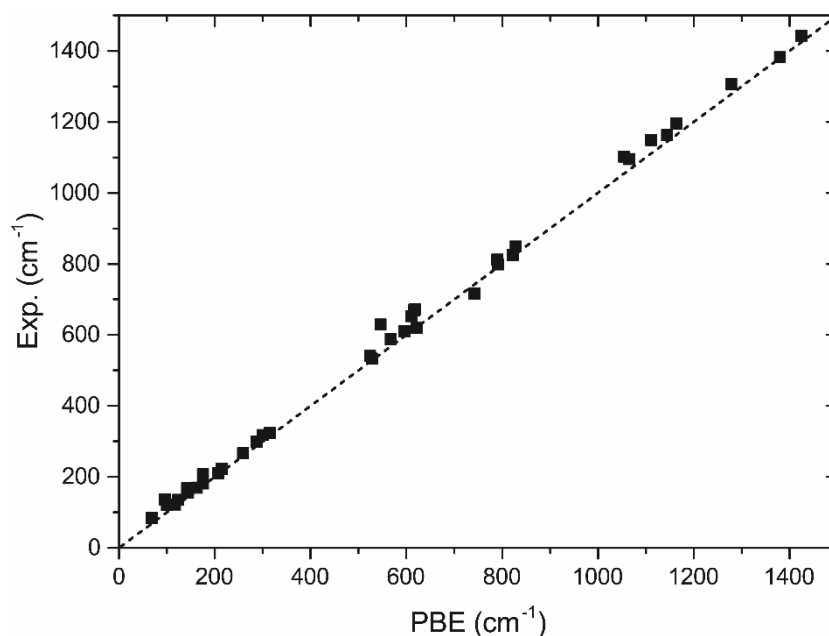


图 2.2 实验 vs.理论计算频率($0 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$)。图中虚线代表 1:1 关系。实验频率参考文献见表 2.2。

Figure 2.2 Calculated vs. experimental frequencies ($0\sim 1500\text{cm}^{-1}$). The dashed line represents the 1:1 correlation. For the references of experimental frequencies, see Table 2.

表 2.2 计算获得的矿物和气态分子的键长和振动频率，实验值列在了括号之中作为对比。

Table 2.2 The predicted bond lengths and vibrational frequencies for minerals and gaseous molecules. The experimental results are listed for comparison (in brackets) *.

模型	键长(Å)	频率(cm ⁻¹)
Br-halite _(p)	Br-Na: 3.00 (2.99) ^a	123 (135) ^b 175 (207) ^b
Br-halite _(1/26)	Br-Na: 2.91	
Br-halite _(1/124)	Br-Na: 2.91	
Br-halite _(1/124,ISIF=2)	Br-Na: 2.91	
Br-sylvite _(p)	Br-K:3.36 (3.30) ^c	100 (120) ^d 142 (168) ^d
Br-sylvite _(1/26)	Br-K: 3.27	
Bromargyrite	Br-Ag: 2.92 (2.89) ^e	68 (84) ^f 96 (137) ^f
Br-bischofite _(p)	Br-H: 2.37	
Br-bischofite _(1/7)	Br-H: 2.33	
NaBrO _{3(c)}	Br-O:2.34 (2.42) ^g	
Br _{2(g)}	Br-Br: 2.30 (2.28)	315 (323)
HBr _(g)	Br-H: 1.43 (1.41)	2577 (2559)
NaBr _(g)	Br-Na: 2.51 (2.50)	287 (299)
KBr _(g)	Br-K: 2.83 (2.82)	208 (211)
Br ₂ O _(g)	Br-O: 1.87 (1.84) ^h	168 528 (533) 546 (629)
BrO _(g)	Br-O: 1.74 (1.72)	742 (716)
BrO _{2(g)}	Br-O: 1.68 (1.65) ⁱ	300 (318) 791 (799) 828 (849)
HBrO _(g)	Br-O: 1.85 (1.83)	622 (620) 1144 (1163) 3698 (3615)
HBrO _{2(g)}	Br-O: 1.68 Br-O: 1.88	234 386 528 822 (825) ^j 1055 (1102) ^j 3663
HBrO _{3(g)}	Br-O: 1.64 Br-O: 1.64 Br-O: 1.89	67 240 289

		351
		505
		854
		900
		1014
		3624
HBrO _{4(g)}	Br-O: 1.63	79
	Br-O: 1.63	268
	Br-O: 1.62	276
	Br-O: 1.85	339
		349
		349
		539
		834
		910
		922
		1092
		3620
CBr _{4(g)}	Br-C: 1.95 (1.94)	259 (267)
		117 (122)
		617 (672)
		175 (182)
CHBr _{3(g)}	Br-C: 1.94 (1.92)	3117 (3042)
	C-H: 1.09 (1.11)	524 (541)
		214 (222)
		1111 (1149)
		615 (669)
		144 (155)
CH ₂ Br _{2(g)}	Br-C: 1.94 (1.93)	3066 (3009)
	C-H: 1.09 (1.10)	1380 (1382)
		567 (588)
		162 (169)
		1069 (1095)
		3156 (3073)
		790 (812)
		1163 (1195)
		611 (653)
CH ₃ Br _(g)	Br-C: 1.95 (1.93)	3022 (2935)
	C-H: 1.09 (1.08)	1278 (1306)
		596 (611)
		3133 (3056)
		1425 (1443)
		932 (955)

*没有特别标记的实验键长和频率取自 NIST 计算化学对比基准数据库 (CCCBDB)

(<http://cccbdb.nist.gov/>), 参考文献也可从中获得。

^a Deshpande, 1961.

^b Cowley et al., 1963.

^c Wyckoff, 1963.

^d Mei et al., 2000.

^e Hull and Keen, 1999.

^f Dorner et al., 1976.

^g Hamilton, 1939.

^h Müller and Cohen, 1997.

ⁱ Müller et al., 1996.

^j Akai et al., 2010.

对于含 Br 的溶液体系, 我们使用 FPMD 模拟它们的结构。经过几十个皮秒的模拟, 我们发现 Br 在溶液中主要通过和 H 原子形成 4~6 个氢键来组成其第一层溶剂壳 (图 2.3)。在 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液中, 由于存在两个 Br 原子, 它们的位置存在差异。其中一个 Br 原子存在于 Mg^{2+} 的第二层溶剂壳, 并与 Mg^{2+} 第一层溶剂壳中的水分子形成氢键, 而另一个 Br 原子和 Mg 原子直接成键, 我们将这两个 Br 原子分别标记为 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^1$ 和 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^2$ 。

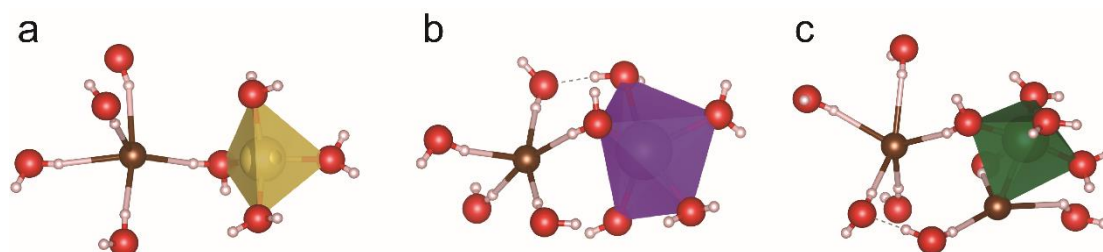


图 2.3 本工作模拟的三种溶液体系第一层溶剂壳的代表结构。(a) $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$. (b) $\text{KBr}_{(\text{aq})}$. (c) $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 。溶液中的阳离子(i.e., Na^+ , K^+ , Mg^{2+})以多面体形式展现。图中 Br 原子为棕色, O 和 H 原子分别为红色和白色。该图是通过 VESTA 软件绘制(Momma and Izumi, 2011)。

Figure 2.3 Representative snapshots of first solvation shells of three solutions. (a) $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$. (b) $\text{KBr}_{(\text{aq})}$. (c) $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$. The structures of cations (i.e., Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) are shown as polyhedrons. The brown atom is Br. Red and white atoms represent O and H, respectively. The images are drawn with VESTA (Momma and Izumi, 2011).

为了进一步研究溶液中 Br 原子所处的局部环境, 我们计算了 Br-X 原子对的径向分布函数(RDF)。Br-X 的 RDF 有明显的第一波峰, 然后其波动幅度逐渐减小并趋于平缓 (图 2.4), 这体现了溶液体系短程有序而长程无序的特征(e.g., Karki, 2010)。对于 Br-Mg 的 RDF, 我们在 $\sim 2.55\text{\AA}$ 和 $\sim 4.65\text{\AA}$ 的位置发现了两个波

峰，第一个波峰尖且高，第二个波峰矮且宽，表明了在 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液中一个 Br 原子与 Mg 原子形成了金属键，而另一个 Br 原子和 Mg 距离较远。对于 Br-Na 和 Br-K 的 RDF，它们的第一波峰要矮短一些，分别位于 $\sim 2.85\text{\AA}$ 和 $\sim 3.55\text{\AA}$ 的位置。对于 Br-H 和 Br-O，非零第一极小点和第二极小点的出现表明了 Br 原子的第一层水壳并没有很明确的形成，这和前人的结果相似(D'Angelo et al., 2010)。三种不同溶液的第一波峰非常接近，表明溶液中阳离子对 Br-H 和 Br-O 键长影响不大。三种溶液($\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$)Br-H RDF 的第一极小点分别位于 $\sim 3.05\text{\AA}$, $\sim 3.05\text{\AA}$ 和 $\sim 2.85\text{\AA}$ ，且其配位数(CN)分别为 4.98, 4.95 和 3.84(图 2.4b)。对于 Br-O RDF，其第一极小点分别位于 3.75\AA ， 3.85\AA 和 3.85\AA ，且其配位数分别是 5.53, 5.67 和 6.52 (图 2.4c)。我们计算获得的配位数在以前两个工作预测值之间(Raugei and Klein, 2002; D'Angelo et al., 2010)。

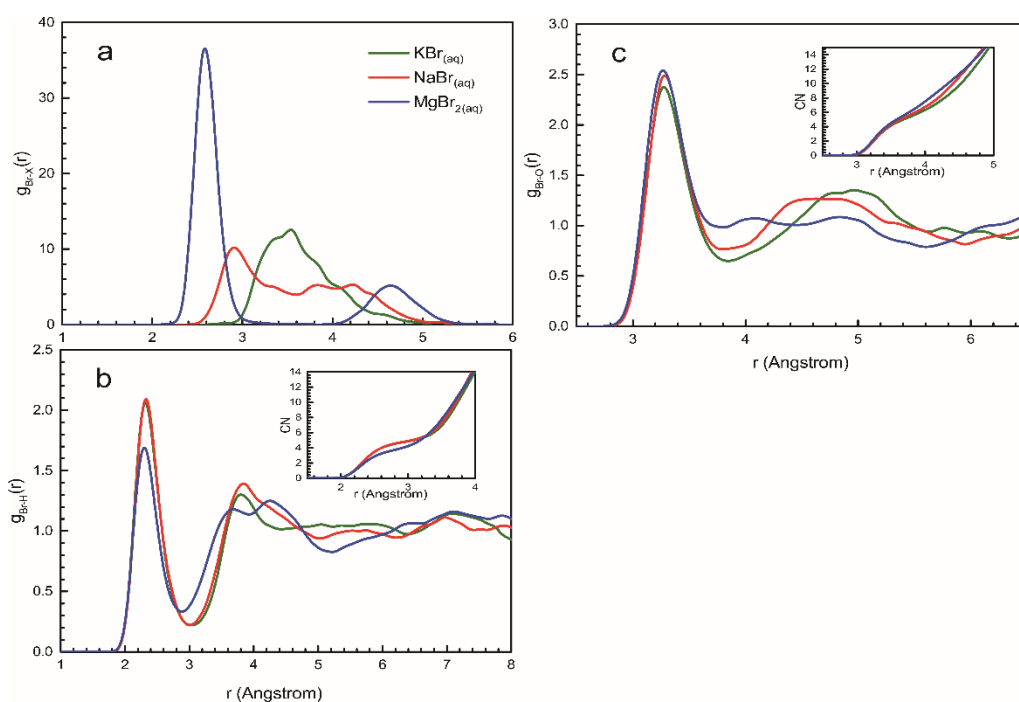


图 2.4 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 三种溶液的径向分布函数(RDF)。(a) Br-X 的 RDF，其中 X 代表 Na, K 和 Mg；(b) Br-H 的 RDF；(c) Br-O 的 RDF。图中的嵌套图代表了配位数 (CN)随距离的变化。

Figure 2.4 Radial distribution functions (RDFs) of three aqueous solutions, $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$, $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ and $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$. (a) RDFs for Br-X pairs, in which X stands for Na, K and Mg. (b) RDFs for Br-H pair. (c) RDFs for Br-O pair. The insets represent the coordination numbers (CNs) varied with the distance r.

经过至少 50ps 的 FPMD 模拟，我们获得了三个溶液体系的平衡轨迹，并分别从中提取了 30 个溶液构型用于计算同位素分馏系数。这些构型经过结构优化后，我们发现 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 和 $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 溶液中的 Br，也包括 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^1$ ，其 Br-H 配位数变化范围为 4~6，其中大部分构型配位数为 5。而对于 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^2$ ，由于这个 Br 原子与 Mg 原子成键，其 Br-H 配位数变化范围为 2~4，大部分构型的配位数为 3。而在键长方面， $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 和 $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 溶液中的 Br 和 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^1$ 的 Br-H 键长较为稳定，变化范围为 2.30~2.50Å。而对于 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}\text{-Br}^2$ ，其 Br-H 键长变化剧烈，变化范围为 2.35~2.90Å，表明这个 Br 原子的第一层水壳并不稳定，且第一层水壳和第二层水壳存在着明显的物质交换。在 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液中两个 Br 原子溶液环境的差异会导致两者的 Br 同位素组成有明显的差异。

2.4.2 β 值

在本工作中，我们利用周期性方法计算了一系列的矿物、溶液和气态分子的 β 值。表 2.3 展示了这些物质在 20°C 下的 β 值，表 2.4 中列出了 β 值随温度变化的多项式拟合参数。图 2.5 展示了这些物质 β 值随温度的变化。总的来说，除了 $\text{NaBr}_{(\text{g})}$ 和 $\text{KBr}_{(\text{g})}$ ，气态分子的 β 值要明显大于矿物和溶液的 β 值，这与前人预测的气态分子和盐类矿物之间的 Cl 同位素分馏非常类似(Schauble et al., 2003; Balan et al., 2019)。此外，物质的 β 值与其中 Br 的氧化态是呈正相关关系的，比如，在 $\text{HBrO}_{4(\text{g})}$ 中，Br 以 +7 价形式存在，因此它有着最大的 β 值（在 20°C 下为 11.730‰）；而在 $\text{KBr}_{(\text{g})}$ 中，Br 以 -1 价形式存在，其 β 值低至 0.351‰ (20°C)。对于具有相同氧化态的物质，它们 β 值的变化范围非常有限 (<1‰)。这表明氧化还原过程对 Br 同位素分馏有着非常明显的影响，然而，如果没有氧化还原反应的参与，Br 同位素的分馏将非常有限。

对于含 Br 的矿物，纯的溴化物的 β 值要略低于 Br 掺杂的氯化物（表 2.3）。该现象可由矿物晶格中 Br 原子所处的局部环境差异来解释：由于 Br^- 的离子半径大于 Cl^- 的离子半径，当 Br^- 替代氯化物中 Cl^- 的晶格位置时， Br^- 与晶格中阳离子成键要比纯的溴化物中成键要短且强（表 2.2），这就造成了其 β 值比纯的溴化物偏高。这个现象也同样说明了含 Br 的矿物的同位素组成和其 Br/Cl 比值相关，这被前人的工作称作“浓度同位素效应” (e.g., Wang et al., 2017a; 2017b; 2019)。

由表 2.3 中可以看出, $\text{Br-halite}_{(1/124)}$ 和 $\text{Br-halite}_{(1/26)}$ 的 β 值非常接近, 表明浓度同位素效应在 Br/Cl 比值小于 $1/26$ 的情况下对 β 值影响很小。对于 $\text{Br-halite}_{(1/124, \text{ISIF}=2)}$, 其晶胞参数固定, 与纯的氯化物晶胞参数相等。理论上, 如果其晶胞足够大, 由 $\text{Br-halite}_{(1/124, \text{ISIF}=2)}$ 模型计算获得的 β 值代表了 Br/Cl 比值无限小的情况。因此, $\text{Br-halite}_{(1/124, \text{ISIF}=2)}$ 的 β 值代表了 $\text{Br-halite}_{(1/X)}$ β 值的上限, 其值仅比 $\text{Br-halite}_{(1/124)}$ 的 β 值大约 0.002‰ (表 2.3), 表明 $\text{Br-halite}_{(1/124)}$ 模型能够很好的模拟 Br 在自然样品中的情形。另一方面, Br-halite , Br-sylvite 和 bromargyrite 的 β 值与其中阳离子的离子半径明显呈负相关, 即 $\beta_{\text{Br-halite}} > \beta_{\text{bromargyrite}} > \beta_{\text{Br-sylvite}}$ 。在所有矿物中, $\text{NaBrO}_3(\text{c})$ 晶体有最大的 β 值, 这是由于 Br 在其中有着最高的氧化态。总的来说, 矿物晶体的 β 值遵从一下顺序: $\text{NaBrO}_3(\text{c}) > \text{Br-halite}_{(1/124)} > \text{Br-bischofite}_{(1/7)} > \text{Br-halite}_{(\text{p})} \geq \text{Br-bischofite}_{(\text{p})} > \text{bromargyrite} > \text{Br-sylvite}_{(1/26)} > \text{Br-sylvite}_{(\text{p})}$ 。

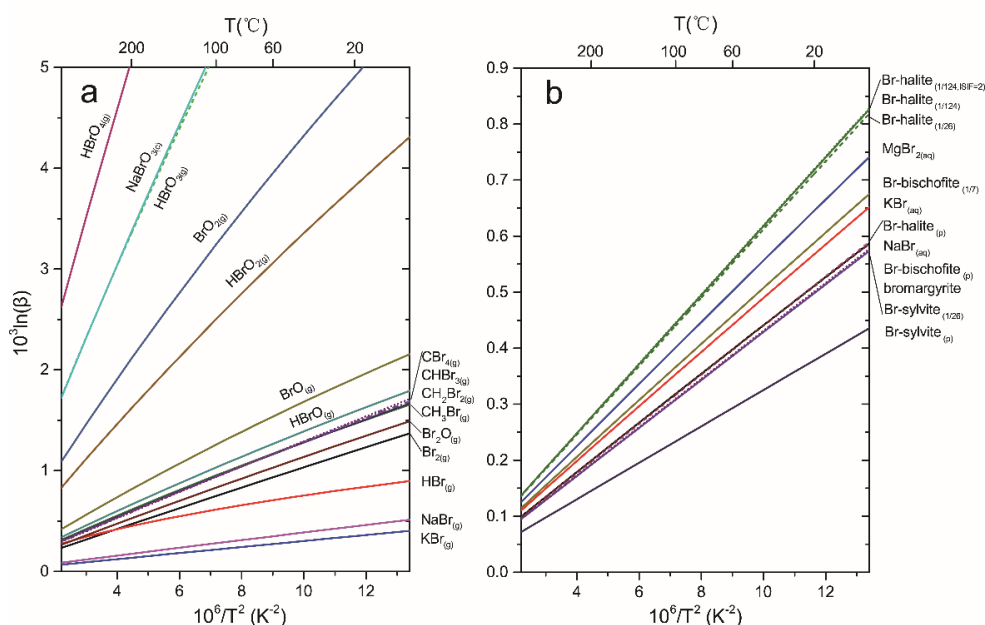


图 2.5 计算获得的矿物、溶液和气态分子 $10^3\ln(\beta)$ 值随温度的变化 ($0\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)。 (a)气态分子。晶体 $\text{NaBrO}_3(\text{c})$ 的 $10^3\ln(\beta)$ 值也显示与该图中作为对比; (b)矿物和溶液。

Figure 2.5 The calculated $10^3\ln(\beta)$ values for gaseous molecules, minerals and aqueous solutions (from 0 to $400\text{ }^\circ\text{C}$). (a) Gaseous molecules. The $10^3\ln(\beta)$ value of $\text{NaBrO}_3(\text{c})$ are also plotted in the figure for comparison; (b) Minerals and aqueous solutions.

我们利用 FPMD 方法模拟了三种含 Br 溶液的环境, 并且通过分别计算 30 个构型 β 值的平均值而获得每种溶液的平均 β 值 (图 2.6)。 $\text{MgBr}_2(\text{aq})$ 溶液的 β 值取

自两个不同位置 Br 原子 β 值的平均。总的来说，溶液不同构型的 β 值有着一定的波动，但是不超过~0.1‰，这从一定程度上证明了计算溶液 β 值时构型采样的重要性。而在另一方面，这 30 个构型 β 值的累积平均值随着采样个数的增加而逐渐趋于稳定，表明最终获得的 β 值能够代表溶液的平均值，这与前人计算的含 Mg 溶液工作类似(Wang et al., 2019)。

表 2.3 矿物、溶液和气态分子在 20°C 下的 $10^3\ln(\beta)$ 值。

Tabel 2.3 The calculated $10^3\ln(\beta)$ values for gaseous molecules, minerals and aqueous solutions at 20 °C.

模型	$10^3\ln(\beta)$ (‰)	模型	$10^3\ln(\beta)$ (‰)
矿物			
Br-halite _(p)	0.513	Br-sylvite _(p)	0.378
Br-halite _(1/26)	0.712	Br-sylvite _(1/26)	0.499
Br-halite _(1/124)	0.718	Br-bischofite _(p)	0.511
Br-halite _(1/124, ISIF=2)	0.720	Br-bischofite _(1/7)	0.589
Bromargyrite	0.501	NaBrO _{3(c)}	8.029
溶液*			
NaBr _(aq)	0.512 ± 0.041	MgBr _{2(aq)} -Br ¹	0.616 ± 0.051
KBr _(aq)	0.568 ± 0.034	MgBr _{2(aq)} -Br ²	0.675 ± 0.029
		MgBr _{2(aq)} -mean	0.646 ± 0.040
气态分子			
CBr _{4(g)}	1.495	CHBr _{3(g)}	1.479
CH ₂ Br _{2(g)}	1.468	CH ₃ Br _(g)	1.465
Br _{2(g)}	1.196	NaBr _(g)	0.448
HBr _(g)	0.825	KBr _(g)	0.351
Br ₂ O _(g)	1.308	BrO _{2(g)}	4.910
BrO _(g)	1.914	HBrO _(g)	1.587
HBrO _{2(g)}	3.823	HBrO _{3(g)}	7.818
HBrO _{4(g)}	11.730		

* 表中同样列出了溶液 $10^3\ln(\beta)$ 值的标准偏差

总的来说，三种溶液 β 值的大小遵从以下顺序： $\text{MgBr}_{2(\text{aq})} > \text{KBr}_{(\text{aq})} > \text{NaBr}_{(\text{aq})}$ (图 2.5b, 图 2.6)。在 20°C 下，其 $10^3\ln(\beta)$ 值分别为 $0.646 \pm 0.040\%$ ， $0.568 \pm 0.034\%$ 和 $0.512 \pm 0.041\%$ (表 2.3)。考虑到 $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 和 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 两个溶液模型中 Br 的质量分数是相等的 (6.76wt%)，它们 β 值之间的差异表明溶液种类对 Br 同位素的分馏有着一定的影响，但是其影响较小。对于 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液，其 β 值大于另外两种

溶液。除了溶液种类的影响， $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液中 Br 含量明显大于另外两种溶液，这也有可能是其 β 值偏大的原因。在于气态分子和矿物相比时，我们发现溶液体系的 β 值明显小于气态分子的 β 值，但是与矿物的 β 值相近。钠盐(Br-halite_(1/124))相对三种溶液都倾向于富集重的 Br 同位素，而钾盐和镁盐(Br-sylvite_(1/26) and Br-bischofite_(1/7))则倾向于富集轻的 Br 同位素。因此，在蒸发盐矿物不同的沉积阶段，矿物和溶液间的轻重 Br 同位素的富集或亏损有着明显的差异。

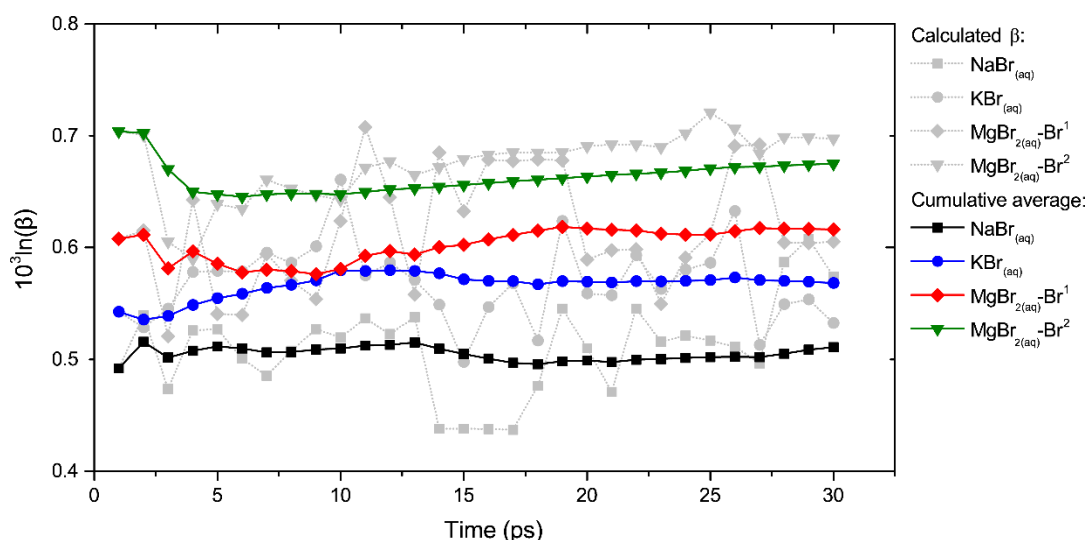


图 2.6 在 20°C 下，三种溶液 30 个构型的 $10^3\ln(\beta)$ 值（灰色点）及其累积平均（彩色点）。

Figure 2.6 The calculated $10^3\ln(\beta)$ values of 30 extracted configurations (Grey points) and their cumulative average values (Colored points) for each solution at 20 °C.

表 2.4 β 值与温度间关系的多项式拟合参数，多项式为 $10^3\ln(\beta) = ax + bx^2 + cx^3$ ，其中 $x = 10^6/T^2$ ，且 T 是温度，其单位是开尔文(273 K to 673 K)。

Table 2.4 Polynomial fit parameters for the calculation of Br isotope fractionation factors as $10^3\ln(\beta) = ax + bx^2 + cx^3$, where $x = 10^6/T^2$ and T is the temperature in Kelvin (273 K to 673 K).

模型	a	b	c
Br-halite _(p)	4.42292×10^{-2}	-1.60086×10^{-5}	1.21297×10^{-8}
Br-halite _(1/26)	6.15511×10^{-2}	-3.41537×10^{-5}	3.76946×10^{-8}
Br-halite _(1/124)	6.21283×10^{-2}	-3.46605×10^{-5}	3.84515×10^{-8}
Br-halite _(1/124, ISIF=2)	6.22797×10^{-2}	-3.49083×10^{-5}	3.88895×10^{-8}
Br-sylvite _(p)	3.26149×10^{-2}	-8.24926×10^{-6}	3.99118×10^{-9}
Br-sylvite _(1/26)	4.30180×10^{-2}	-1.52974×10^{-5}	1.02611×10^{-8}
Br-bischofite _(p)	4.52375×10^{-2}	-1.52618×10^{-4}	3.08941×10^{-6}
Br-bischofite _(1/7)	5.21685×10^{-2}	-1.77551×10^{-4}	3.49891×10^{-6}
Bromargyrite	4.32672×10^{-2}	-1.48194×10^{-5}	8.04025×10^{-9}
NaBrO _{3(c)}	0.80636	-1.22218×10^{-2}	6.36693×10^{-5}

NaBr _(aq)	4.52554×10 ⁻²	-1.43475×10 ⁻⁴	2.75466×10 ⁻⁶
KBr _(aq)	5.01971×10 ⁻²	-1.51408×10 ⁻⁴	2.70377×10 ⁻⁶
MgBr _{2(aq)}	5.68311×10 ⁻²	-1.42041×10 ⁻⁴	2.26224×10 ⁻⁶
CBr _{4(g)}	0.13447	-5.81546×10 ⁻⁴	5.80873×10 ⁻⁶
CHBr _{3(g)}	0.13819	-1.13057×10 ⁻³	1.54795×10 ⁻⁵
CH ₂ Br _{2(g)}	0.14212	-1.66058×10 ⁻³	2.44721×10 ⁻⁵
CH ₃ Br _(g)	0.14664	-2.17377×10 ⁻³	3.33283×10 ⁻⁵
Br _{2(g)}	0.10682	-3.65806×10 ⁻⁴	1.58684×10 ⁻⁶
HBr _(g)	0.13900	-9.58614×10 ⁻³	3.17532×10 ⁻⁴
NaBr _(g)	3.97436×10 ⁻²	-1.12753×10 ⁻⁴	4.13026×10 ⁻⁷
KBr _(g)	3.06786×10 ⁻²	-4.58983×10 ⁻⁵	9.28198×10 ⁻⁸
Br ₂ O _(g)	0.12205	-9.35197×10 ⁻⁴	9.34349×10 ⁻⁶
BrO _(g)	0.19717	-3.43441×10 ⁻³	5.37745×10 ⁻⁵
BrO _{2(g)}	0.51460	-9.97614×10 ⁻³	1.72356×10 ⁻⁴
HBrO _(g)	0.15869	-2.32640×10 ⁻³	3.47770×10 ⁻⁵
HBrO _{2(g)}	0.39045	-6.59558×10 ⁻³	1.09090×10 ⁻⁴
HBrO _{3(g)}	0.81795	-1.59613×10 ⁻²	2.91671×10 ⁻⁴
HBrO _{4(g)}	1.24241	-2.58459×10 ⁻²	4.87901×10 ⁻⁴

2.5 讨论

2.5.1 β 值的误差

前人的许多工作已经讨论过利用周期性方法来计算 β 值的误差(e.g., Méheut et al., 2007; 2009; Schauble, 2011; Dupuis et al., 2015)。在本工作中, β 值的误差可能来自以下几个方面: 1) 来自简谐频率的误差; 2) 忽略了非谐效应的误差; 3) 溶液体系压力非零的误差。简谐频率的计算误差主要与所用的平面波截断能的大小, k 点网格和布里渊区 q 点采样的选择, 超胞的大小以及 PBE 近似的精度相关。对于平面波截断能和 k 点网格的选择, 我们通过小心地选取不同参数来测试其能量的变化, 直到其能量随参数的变化小于 10^{-3} eV/atom 为止。对于 q 点采样的选择, 由于我们使用的超胞普遍都比较大, 我们发现仅使用 γ 点的频率即可获得足够精确的 β 值。此外, 对于超胞大小的选择, 我们测试了更大的超胞, 发现本工作中所使用的超胞已经足够消除尺寸效应的影响(见 2.3.1)。在计算中使用 PBE 泛函常造成获得的简谐频率比实验频率小约 5%, 但是这一部分误差在计算同位素分馏系数的时候大部分都将被抵消掉。因此, 对最终的分馏系数的影响很小(Méheut et al., 2007; 2009; Dupuis et al., 2015)。为了消除这一部分误差, 研

究者们也经常引入一个通用的校正因子来校正简谐频率。但是，本工作中并没有使用校正因子，这是因为在 B-M 公式中所需要的频率是简谐频率，人为的通过校正因子将其值校正到和实验频率相近的行为可能造成额外的误差(Liu et al., 2010)。此外，本工作涉及到的体系包括了矿物、溶液以及气态分子，很难找到一个同时适用于这些体系的校正因子。

对于非谐效应，其对同位素分馏的影响主要体现在含轻元素的体系，对较重的元素，如 Br，其影响可能非常小。另外，对于一些低温非对称体系，非谐效应可能也有明显的影响(Méheut et al., 2009)。在本工作所涉及的体系中， $\text{HBr}_{(g)}$ 很有可能受非谐效应的影响。Czarnacki and Hałas (2012)利用实验基频来计算 $\text{HBr}_{(g)}$ 的 β 值，他们计算的结果与本工作结果几乎相等 (0.830‰ vs. 0.825‰)。因此，我们认为非谐效应对 Br 同位素分馏的影响可以忽略。对于溶液体系，由于在模拟其环境的时候，我们固定了其超胞体积的大小，其压力虽然很接近于零，但是却有着一些偏差，这可能对最终计算的 β 值有着一定的影响。Dupuis et al. (2015)用实验的体积计算了溶液中 Si 的 β 值，他们发现了 0.3‰ 的误差。在本工作中，三种溶液的 30 个构型的平均压力分别为 2.4kbar, 0.12kbar 和 -2.1kbar。为了定量的评估其误差，我们选取了一个优化后压力为 -2.5kbar 的构型，通过减小其晶胞参数，然后再优化计算频率，其优化后的压力为 -0.76 kba，最终计算获得的 β 值仅比原来的值小约 0.01‰。考虑到三种溶液体系的平均静水压均很小，我们认为由非零压力带来的误差不超过 0.02‰，这在溶液 β 值误差范围内的。

2.5.2 溶液种类和 Br 含量对溶液 β 值的影响

前人的工作发现溶液中离子的存在形式对沉积过程同位素分馏有着明显的影响(Schott et al., 2016; Gao et al., 2018)。在本工作中，我们研究了三种不同的含 Br 溶液模型，即 $\text{NaBr}_{(aq)}$ ， $\text{KBr}_{(aq)}$ 和 $\text{MgBr}_{2(aq)}$ 。 Br^- 在这三种溶液模型中的成键环境虽然类似，但并不完全相同 (图 2.3)。由计算获得的 β 值可知，溶液中 Br^- 的存在形式对同位素分馏的影响不大，基本和溶液 β 值的统计误差相当 (~0.05‰)。因此，在研究蒸发盐沉积过程同位素分馏的时候，有必要考虑溶液中离子的存在形式对分馏的影响。此外， $\text{MgBr}_{2(aq)}$ 溶液模型中，Br 的质量分数明显大于另外两种溶液。因此，Br 的浓度同位素效应有可能是造成 $\text{MgBr}_{2(aq)}$ 的 β 值比另外两种溶

液 β 值偏大的原因。然而，定量的去研究溶液中 Br 的浓度同位素效应已超过本工作的研究范围。基于我们的计算，在 20°C 下， $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ 和 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 溶液相对于 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液的 Br 同位素分馏为 $0.06\pm 0.037\text{‰}$ 和 $0.13\pm 0.041\text{‰}$ 。由此可知，在含溴的盐类沉积过程中，溶液中 Br^- 离子的存在形式可能对 Br 同位素组成有着一定的影响。

2.5.3 气态分子和溶液体系间的 Br 同位素分馏

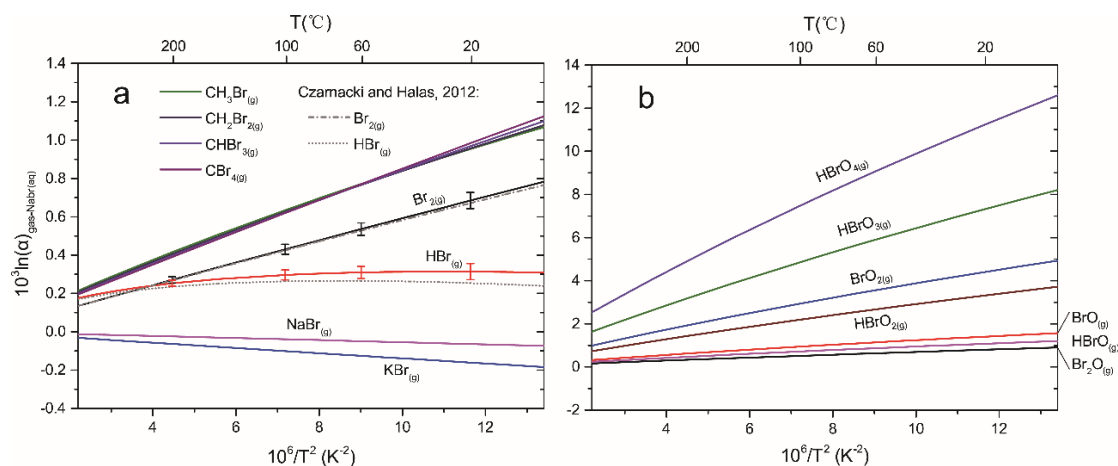


图 2.7 气态分子和 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液间 Br 同位素分馏随温度的变化。(a)低氧化态的分子；图中的误差范围来自 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液的统计误差。(b)高氧化态的分子；图中同样展示了前人理论计算的结果以作为对比(Czarnacki and Halas, 2012)。

Figure 2.7 Calculated Br isotope fractionations between gaseous molecules and $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$. (a) Molecules with low Br oxidation states. The error bars are estimated as the statistical errors of $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$. (b) Molecules with high Br oxidation states. Previous theoretical results (Czarnacki and Halas, 2012) are shown for comparison.

图 2.7 中展示了溶液和气态分子间的 Br 同位素分馏随温度的变化。总体上，成共价键的含 Br 分子与溶液体系间的同位素分馏为正值，而成离子键的含 Br 分子与溶液体系间的同位素分馏为负值。在 20°C 下， $\text{HBrO}_{4(\text{g})}$ 分子和 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液间的 Br 同位素分馏达到了 11.22‰。而随着气态分子中 Br 氧化态的降低，它们与溶液体系间的同位素分馏也逐渐减小。对于具有相同 Br 氧化态的分子(如 CH_3Br ， Br_2O 和 HBrO)，它们与 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液间的分馏非常相近。Czarnacki and Halas (2012) 理论计算了 $\text{Br}_{2(\text{g})}$ 和 $\text{HBr}_{(\text{g})}$ 分子和含 Br^- 溶液间的 Br 同位素分馏，它们的计算结果和本工作的结果吻合的很好(图 2.7a)。不过对于 $\text{HBr}_{(\text{g})}$ 分子和含 Br^- 溶液间分馏的预测上有着较小的差异(约 0.06‰)，这很可能与他们使用的是实验基频来

计算同位素分馏系数而本工作使用的是计算获得的简谐频率相关。

溴甲烷(CH_3Br)是平流层中 Br 的主要来源,它对臭氧层的破坏占了所有卤素元素对臭氧层破坏的~15%(Butler, 2000)。近年来的研究工作发现大气中的 CH_3Br 循环是不平衡的, Br 在大气中的汇远远的超过了其来源(Yvon-Lewis et al., 2009)。因此,研究 CH_3Br 和含 Br 溶液间的同位素分馏可以为研究大气溴的循环提供重要的证据。Horst et al. (2019)通过实验研究了 CH_3Br 在水解反应和卤素交换过程中的 Br 同位素富集因子(ϵ)(Mariotti et al., 1981)。他们发现基底 CH_3Br 和含 Br^- 离子溶液间的同位素分馏为 $1.16\pm 0.42\text{‰}$ 和 $1.22\pm 0.23\text{‰}$ 。在 20°C 下,本工作计算的同位素分馏为 $0.95\pm 0.041\text{‰}$,和他们实验观测值很接近。此外,Horst et al. (2013)测量了来自空气和土壤的 CH_3Br 气体的 Br 同位素组成,其 $\delta^{81}\text{Br}$ 值在 $-0.049\pm 0.28\text{‰}$ 到 $1.759 \pm 0.12\text{‰}$ 之间。如果不考虑这些样品中 Br 的来源,其 Br 同位素组成明显的比现代海水更富集重的 Br 同位素,这和本工作的计算结果吻合。另一个工作测量了来自植物燃烧的 CH_3Br 的同位素组成(Horst et al., 2014)。他们发现 CH_3Br 与溶于植物汁液中的 Br 或与果胶分子成键的 Br 之间的同位素分馏为 -2.00‰ 。这个结果与之前的实验研究以及本工作的计算结果相反。这可能是由于动力学分馏效应造成的,因为在植物燃烧过程中,由于温度很高,植物燃烧反应可能伴随着激烈的动力学同位素分馏,使得轻的同位素更容易进入气态物质,造成了 CH_3Br 中 Br 同位素组成比理论平衡值偏轻。

Hanlon et al. (2017)研究了来自美国内布拉斯加州和堪萨斯州六个盐湖的蒸发岩、卤水及湖岸气体的 Br 同位素组成。他们发现蒸发岩矿物和卤水都富集重的 Br 同位素,而湖岸气体富集轻的 Br 同位素。如果湖岸气体和卤水之间的 Br 同位素分馏达到了平衡,那么他们的结果和我们理论计算的结果是相反的(图 2.7)。可惜的是,他们没有报道采集的湖岸气体样品的具体成分,即使他们采集到的所有气体都是 $\text{NaBr}_{(\text{g})}$ 和 $\text{KBr}_{(\text{g})}$ 气体,气体分子和溶液间的同位素分馏($< 0.2\text{‰}$)都不足以解释他们观测到的 Br 同位素组成。此外,如果湖岸气体的释放是由光化学反应或微生物反应控制,卤水中 Br 的氧化会导致湖岸气体中富集重的 Br 同位素。因此,我们可以认为湖岸气体和卤水之间并未达到同位素平衡,卤水的去气过程很有可能受动力学分馏效应的控制,使得轻的同位素倾向于富集在气体分子当中。

2.5.4 矿物间的同位素分馏

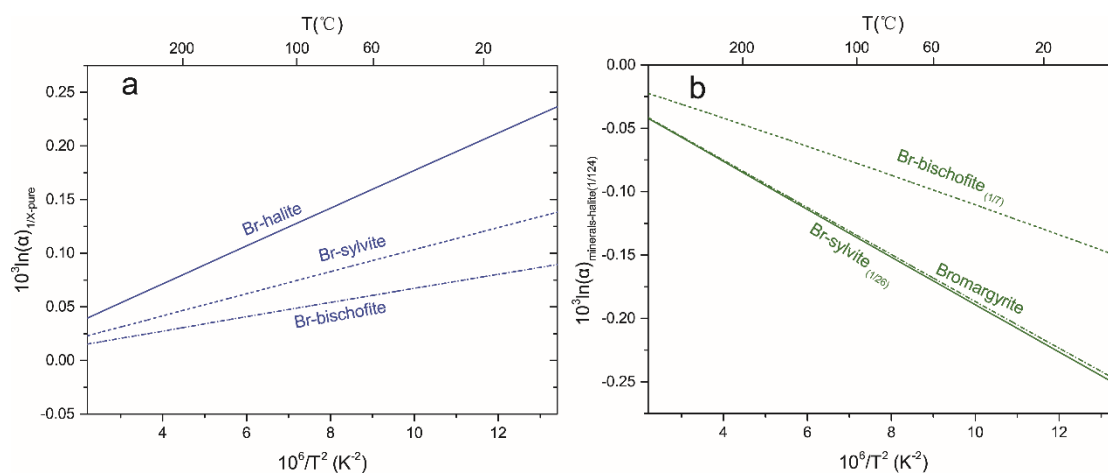


图 2.8 矿物间的 Br 同位素分馏随温度的变化。(a) Br 掺杂氯化物和纯的溴化物之间的 Br 同位素分馏；(b) 矿物和 Br-halite_(1/124)间的分馏。

Figure 2.8 The calculated Br isotope fractionations among minerals. (a) The fractionations between the Br-doped chlorides and pure bromides for Br-halite, Br-sylvite and Br-bischofite. (b) The fractionations between minerals and Br-halite_(1/124).

自然界中溴化物很少形成矿物，Br 经常是以微量元素的形式存在于氯化物中。即使 Br 和 Cl 有着非常相似的化学性质，Br 取代 Cl 的位置进入矿物晶格也会改变其结构性质（如键长等）（表 2.2），并进一步影响其同位素组成。在本工作中，我们预测了 Br 掺杂氯化物和纯的溴化物之间的 Br 同位素分馏。在 20°C 下，Br-halite_(1/124)和 Br-halite_(p)，Br-sylvite_(1/26)和 Br-sylvite_(p)，Br-bischofite_(1/7)和 Br-bischofite_(p)之间的分馏分别为 0.205‰，0.121‰和 0.078‰（图 2.8）。这些分馏比较明显，且现阶段同位素分析技术是能够检测出来的，这表明矿物中 Br 的同位素组成和 Br/Cl 比值是相关的，即浓度同位素效应。Eggenkamp et al. (2019a) 分析了一个发育完全的沉积序列中盐类矿物的 Br 同位素组成，他们发现矿物中的 Br 同位素组成和 Br/Cl 比值呈明显相关关系，这和本工作中的理论计算结果是吻合的。在 20°C 下，Br-halite_(1/26)和 Br-halite_(p)，Br-halite_(1/124)和 Br-halite_(p)这两组矿物间的分馏非常接近，分别为 0.199‰和 0.205‰，表明浓度同位素效应在 Br/Cl 比值很小的情况下已经被削弱。Br-halite_(1/124, ISIF=2)模型和 Br-halite_(p)间的同位素分馏为 0.207‰，我们认为这个值是 Br-halite_(1/x)和 Br-halite_(p)分馏值的上限。

目前，仅有少量的几个工作报道了蒸发盐类矿物的 Br 同位素组成(Hanlon et

al., 2017; Eggenkamp et al., 2019a; 2019b; Ercan et al., 2019), 且不同矿物之间的 Br 同位素分馏还没有系统的研究。不同盐类矿物晶体结构和环境的不同可能会导致它们之间有着明显的同位素分馏。由于纯的溴化物在自然界几乎没有, 这里仅考虑 Br 掺杂的氯化物矿物之间的分馏。总体上, 钠盐要比钾盐和镁盐更富集重的 Br 同位素。Br-sylvite_(1/26), Br-bischofite_(1/7)及 bromargyrite 相对于 Br-halite_(1/124)的分馏较为明显, 在 20°C 下分别为-0.219‰, -0.129‰和-0.217‰ (图 2.8b)。因此, 在研究盐类矿物 Br 同位素的时候, 最好能够区分出矿物的种类, 因为这样能够为研究矿物沉积过程提供更多的信息。NaBrO_{3(c)}晶体与盐类矿物之间的 Br 分馏超过了 7.0‰ (表 2.3), 这与 NaBrO_{3(c)}中 Br 的氧化态很高相关。

2.5.5 矿物和溶液间的 Br 同位素分馏

矿物和溶液间的 Br 同位素分馏数据是重建古海水同位素组成的重要参数 (e.g., Eggenkamp et al., 2019b)。前人的实验工作发现在盐类沉积过程中 Br 同位素的分馏很小, 无法解释自然界样品中观测到的 Br 同位素组成 (Eggenkamp et al., 1995, 2016)。在本工作中, 我们通过理论计算预测了纯的溴化物, Br 掺杂的氯化物以及含 Br 溶液间的同位素分馏。我们假设在盐类矿物沉积的时候, 溶液中占主导地位的溶质与沉积的盐类矿物成分相同。比如, 在钠盐沉积的时候, 溶液中 NaBr 和 NaCl 占主要成分。在这样的假设下, 我们发现钠盐、钾盐和镁盐在沉积过程中其同位素分馏有着明显的差异 (图 2.9)。对于钠盐, 在 20°C 下 Br-halite_(1/124)和 NaBr_(aq)的分馏为正值(0.206±0.041‰), 这与前人的自然样品观测工作一致 (Eggenkamp et al., 2019a; 2019b)。但是在分馏的大小上, Eggenkamp et al. (2019a) 提出含 Br 矿物和溶液间的分馏达到了 1.3‰, 这明显比我们预测的值大。在另一方面, Eggenkamp et al. (2019b) 认为不太可能存在 1.3‰这么大的分馏, 并提出了一个低一些的分馏范围(0.3‰~0.7‰)。对于 Br-sylvite_(1/26)和 Br-bischofite_(1/7), 它们相对溶液的分馏为负值, 表明在沉积过程中重的 Br 同位素倾向于富集在溶液中, 这和 Eggenkamp et al. (2019a) 的实验结果一致。但是, 在常温下它们的分馏很接近于 0‰(-0.069±0.034‰和-0.057 ± 0.040‰), 比实验预测的值(-0.9‰)明显小了很多。这可能是由于本工作没有考虑光卤石(carnallite)沉积造成的影响, 因为光卤石和水氯镁石(bischofite)是蒸发岩沉积后期的主要产物。

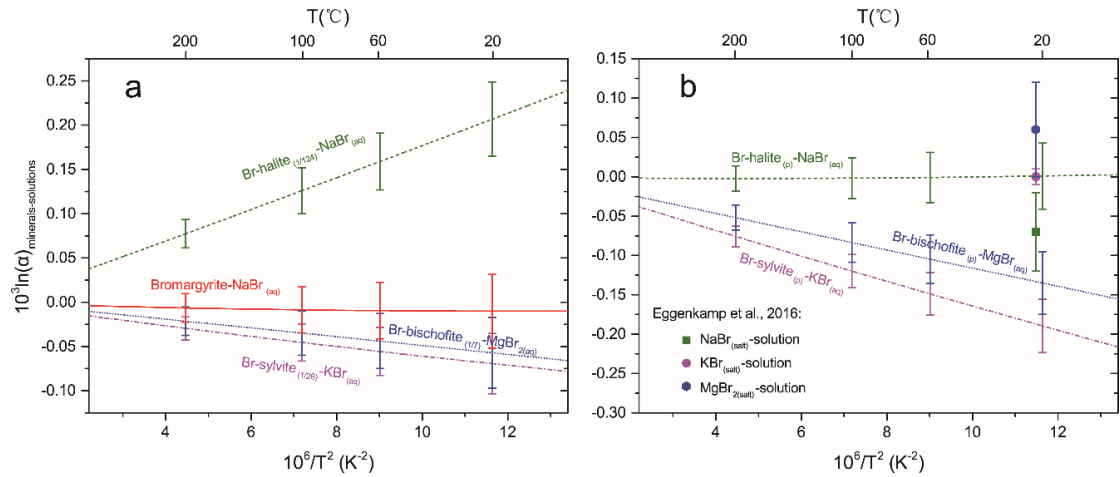


图 2.9 理论预测的矿物和溶液之间的 Br 同位素分馏随温度的变化。(a)Br 掺杂矿物和对应溶液之间的分馏；(b)纯的溴化物和对应溶液之间的分馏。实验数据来自(Eggenkamp et al., 2016)。图中的误差范围来自溶液的统计误差。

Figure 2.9 Calculated Br isotope fractionations between minerals and aqueous solutions. (a) The fractionations between Br-doped minerals and corresponding solutions. (b) The fractionations between pure bromides and solutions. Data from previous experiments (Eggenkamp et al., 2016) are compared with present results. The error bars are estimated as the statistical errors of the aqueous solutions.

根据我们的理论预测，溴银矿(bromargyrite)和 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 溶液间的 Br 同位素分馏接近于 0‰ (图 2.9a)。这意味着溴银矿的 Br 同位素组成可以代表其源区的 Br 同位素组成，前提是溴银矿沉积过程同位素分馏达到了平衡。图 2.9b 展示了纯的溴化物和溶液体系间的分馏随温度的变化。 $\text{Br-halite}_{(\text{p})}$ 和 $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ 间的同位素分馏接近于 0‰，实验获得的分馏值在其误差范围以内(Eggenkamp et al., 2016)。对于 $\text{Br-sylvite}_{(\text{p})}$ 和 $\text{KBr}_{(\text{aq})}$ ，在常温下其分馏为 $-0.19 \pm 0.034\text{‰}$ ，与实验测定值($\sim 0\text{‰}$)存在着一定的差异。对于镁盐， $\text{Br-bischofite}_{(\text{p})}$ 和 $\text{MgBr}_{2(\text{aq})}$ 间的分馏值为 $0.13 \pm 0.04\text{‰}$ (20°C)，与实验值方向相反。

2.5.6 沉积过程中 Br 同位素组成的演化

模拟蒸发岩矿物沉积过程的 Br 同位素演化能够为研究古代卤水提供重要的信息。前人的工作模拟了矿物在沉积过程中的 Cl 同位素的演化(Eggenkamp et al., 1995; 2015b; 2019b; Luo et al., 2014)。在本工作中，我们利用计算所得的同位素分馏数据结合瑞利分馏模型模拟了含 Br 氯化物在不同沉积阶段的 Br 同位素演

化。

盐类矿物不断地从卤水中结晶沉淀过程同位素分馏可以看成是一个瑞利分馏的过程。在这个过程中，矿物和溶液的分馏系数是一个常数，即 α 。残余溶液的同位素比值可以表达为：

$$\frac{R_b}{R_{b,0}} = f^{(\alpha-1)} \quad (2.5)$$

其中， R_b 是残余溶液的同位素比值， $R_{b,0}$ 是溶液的初始同位素比值。 f 是存在于溶液的盐的比例。 α 是盐类矿物和溶液的平衡分馏系数。如果用 δ 来表示，公式 2.5 可转化为：

$$\delta_b = (\delta_{b,0} + 1000)f^{(\alpha-1)} - 1000 \quad (2.6)$$

δ_b 和 $\delta_{b,0}$ 是残余溶液和初始溶液的 δ 值。因此，如果我们已经有了矿物-溶液的分馏系数，我们即可通过上式来模拟溶液中同位素的演化。

由于 Br 在盐类矿物中主要以微量元素形式存在，这里我们使用 Br 掺杂体系和溶液之间的分馏系数。氯化物在卤水中的沉积过程主要分为四个阶段：岩盐 (halite) 沉积阶段，红铜矿 (kainite) 沉积阶段，光卤石 (carnallite) 沉积阶段以及水氯卤石 (bischofite) 沉积阶段。由于红铜矿和光卤石晶胞参数很大，很难计算其简谐频率，所以这里我们使用 Br-sylvite_(1/26) 和 Br-bischofite_(1/7) 来代替钾盐和镁盐。在卤水沉积初期，岩盐是第一个从卤水中析出的矿物，当卤水中 82.5% 的氯化物沉淀之后，红铜矿开始沉淀；当 86.9% 的氯化物沉淀之后，光卤石开始结晶；最后，在 88.9% 的氯化物离开卤水之后，水氯镁石开始沉积 (Braitsch, 1962)。在红铜矿、光卤石和水氯镁石沉积阶段，沉积物是几种盐类矿物的混合。因此，在模拟过程中，这三个沉积阶段所使用的分馏值是钾盐、钠盐、镁盐和溶液间分馏值的加权平均值，其权重来自 Braitsch (1962) (见 Eggenkamp et al., 1995 中的表 2)。由此，我们获得了在氯化物沉积的四个阶段矿物和溶液间的 Br 同位素分馏系数，分别为 0.206‰，0.103‰，0.015‰ 和 -0.055‰ (20°C)。由于同位素分馏和温度密切相关，在本工作中我们分别模拟了 0°C，20°C 和 40°C 下 Br 同位素的演化，且卤水初始的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值设置为 0‰。在红铜矿，光卤石和水氯镁石开始沉积的时候，卤水的初始 $\delta^{81}\text{Br}$ 值等于卤水在上个沉积阶段最后的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值。

图 2.10 中展示模型模拟的结果。总的来说，沉积的盐类矿物和残余卤水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值在岩盐、红铜矿和光卤石沉积阶段在逐渐的降低，在水氯镁石沉积阶段

又逐渐回升。我们模型模拟的结果和前人模拟 Cl 同位素演化的结果非常类似(e.g., Eggenkamp et al., 1995; Luo et al., 2014)。在岩盐沉积阶段, 大约有 82.5% 的氯化物进入到沉积物中。在常温下, 沉积物和残余卤水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值变化范围分别为 $-0.15\text{‰} \sim +0.21\text{‰}$ 和 $-0.36\text{‰} \sim 0\text{‰}$ 。在后续的三个沉积阶段中, 矿物和卤水间的分馏系数明显减小。在整个沉积过程中, 沉积物和残余卤水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值变化范围分别为 $-0.45\text{‰} \sim +0.21\text{‰}$ 和 $-0.39\text{‰} \sim 0\text{‰}$ 。无论是沉积物还是卤水, 其 $\delta^{81}\text{Br}$ 值变化都非常有限, 不超过 0.7‰ 。

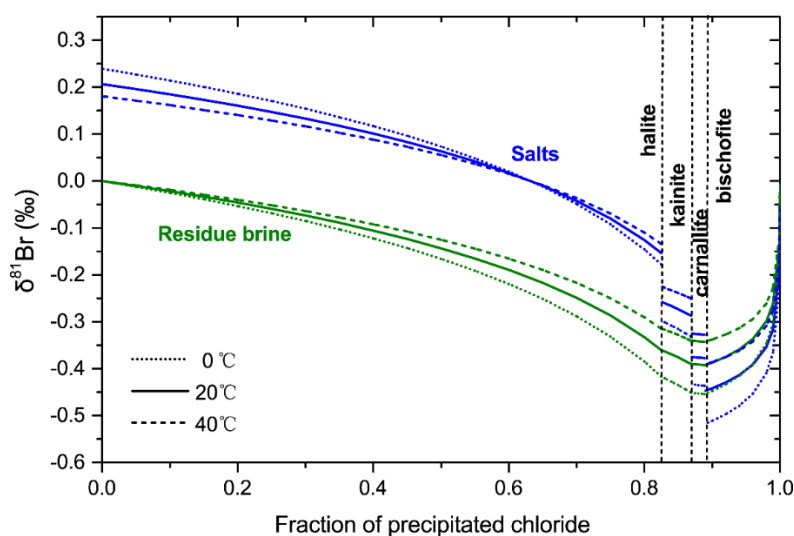


图 2.10 氯化物沉积不同阶段的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值演化。垂直的虚线代表了四个不同沉积阶段的边界。在水氯镁石沉积的最后阶段, 我们假设约 99.99% 的氯化物都进入了沉积物。沉积矿物和溶液间的分馏系数在每个沉积阶段都保持不变。

Figure 2.10 The evolution of $\delta^{81}\text{Br}$ of salts and residue brines during the halite, kainite, carnallite and bischofite precipitation stages. The vertical dashed black lines denote the boundaries of the four precipitation stages. At the end of bischofite stage, the figure is plot to the point that 99.99% of chloride are precipitated. The fractionation factors between salts and brines are assumed to be constant during each stage.

我们也分别模拟了 0°C 和 40°C 情况下 Br 同位素组成的演化。在这两个温度下, 沉积物和残余卤水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值的变化范围分别为 $-0.52\text{‰} \sim +0.24\text{‰}$ 和 $-0.45\text{‰} \sim 0\text{‰}$ (0°C) 及 $-0.39\text{‰} \sim +0.18\text{‰}$ 和 $-0.34\text{‰} \sim 0\text{‰}$ (40°C), 表明 $\delta^{81}\text{Br}$ 值的变化范围随着温度的升高而降低。当温度从 0°C 上升到 40°C 时, 沉积物 $\delta^{81}\text{Br}$ 值的变化范围从 0.76‰ 下降到 0.57‰ , 而残余卤水 $\delta^{81}\text{Br}$ 值的变化范围 0.45‰ 下降到 0.34‰ 。由此可得, 温度对 $\delta^{81}\text{Br}$ 值的影响并不太大, 但是不能忽略。

本工作中模拟的 Br 同位素在盐类矿物沉积过程中的演化和前人观测的完整盐类沉积序列的 Br 同位素变化非常相似(Eggenkamp et al., 2019a)。两个工作都发现了首先沉积的岩盐的 $\delta^{81}\text{Br}$ 在约 0.20‰, 且随着岩盐的沉积, $\delta^{81}\text{Br}$ 值在逐渐下降, 而在水氯镁石沉积阶段, $\delta^{81}\text{Br}$ 值又逐渐回升。沉积物中 Br 同位素组成总的变化范围为-0.45‰ ~ +0.21‰, 和 Eggenkamp et al. (2019a)观测到的样品 Br 同位素变化范围基本一样(-0.50‰ ~ +0.20‰)。然而, 本工作和 Eggenkamp et al. (2019a)的结果还是有一些细微的差异。在我们的模型中, 岩盐沉积的最后阶段沉积物的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值为-0.15‰。但是在 Eggenkamp et al. (2019a)中, 沉积物的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值低至-0.50‰。由于在同一岩盐样品中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值仅为-0.26‰, 我们很难解释为什么样品中 Br 同位素组成会如此之低。可能残余卤水的 Br 同位素组成受别的一些过程(如氧化还原过程)的影响发生了改变, 导致沉积物中 Br/Cl 比值和 $\delta^{81}\text{Br}$ 值偏低, 且仍处于岩盐沉积阶段。

2.5.7 对自然样品 Br 同位素变化的启示

基于我们的 Br 同位素演化模型, 自然界中盐类矿物沉积过程中样品的 Br 同位素变化范围不超过 1‰ (在 0°C, 20°C 和 40°C 下, 分别为 0.76‰, 0.66‰和 0.57‰), 这明显的小于自然样品中实际观测到的 Br 同位素的变化。比如, Hanlon et al. (2017)报道了盐类矿物和共存卤水的 $\delta^{81}\text{Br}$ 值变化范围为-1.03‰ ~ +1.47‰。Ercan et al. (2019)发现他们的岩盐样品中 $\delta^{81}\text{Br}$ 值在-0.80‰ ~ +1.28‰区间内。Eggenkamp et al. (2019b)分析测试了几十个岩盐样品, 发现其 $\delta^{81}\text{Br}$ 值变化范围同样超过 1‰ (-0.24‰ ~ +1.08‰)。此外, 前人的工作报道的自然界地层水和卤水的 Br 同位素组成变化范围超过了 4‰ (Shouakar-Stash et al., 2007; Stotler et al., 2010; Boschetti et al., 2011; Bagheri et al., 2014; Chen et al., 2014; Du et al., 2015; Eissa et al., 2016)。无论是盐类矿物还是卤水样品, 其 Br 同位素的分馏都明显的超过了本工作中的模型模拟结果, 这表明盐类矿物沉积过程的同位素分馏不能解释自然样品的观测值。扩散过程的同位素效应也许可以造成很大的 Br 同位素分馏, 但是这不能解释为什么在同一样品中 Br 同位素和 Cl 同位素的分馏几乎相当, 甚至有时 Br 同位素的分馏还要更大。

自然样品中 Br 同位素的分馏可能和光化学反应或微生物反应过程中的氧化还原过程有关。Kuntze et al. (2016)研究了二溴乙烷在氧化还原过程中的 Br 同位

素组成变化，他们发现其同位素富集因子变化范围为 $-0.60\text{‰} \sim -3.90\text{‰}$ 。Zakon et al. (2013)发现溴酚光解过程中其同位素富集因子高达 5.10‰ 。而 Wood et al. (2018)发现在溴化乙烯的还原脱卤过程中有明显的 Br 同位素分馏。在本工作中，我们计算了一系列含 Br 的化合物的 β 值 (图 2.11)。总的来说，盐类矿物和溶液 (Br 的价态为 -1) 之间的 Br 同位素分馏不超过 0.5‰ (图 2.11 内嵌图)。然而，随着氧化态的增加，物质间的 Br 同位素分馏可超过 10‰ 。这和前人预测的不同氧化态含 Cl 物质间的 Cl 同位素分馏非常类似(Schauble, 2003; Balan et al., 2019)。虽然自然界中高氧化态的含溴物质很少见，但是，在大气圈中高氧化态的含溴自由基和有机物 (Br 的价态为 $+1$) 很常见。此外，在土壤、大气圈和海水中的 Br^- 离子非常容易被酶催化或无机过程氧化到 $+1$ 价的物质 (如 HBrO) (e.g., Keppler et al., 2000; Liu et al., 2001; Simpson et al., 2007; Leri et al., 2010; 2014)。另外，也有研究工作在北极对流层和火山气流中发现了一氧化溴(BrO)，Br 在其中为 $+2$ 价，且 BrO 是臭氧层破坏的罪魁祸首之一(McElroy et al., 1999; Bobrowski et al., 2003)。在常温下， $\text{BrO}_{(g)}$ 和 $\text{NaBr}_{(aq)}$ 间 Br 同位素分馏为 $+1.40\text{‰}$ ，比矿物和溶液间的分馏大的多。

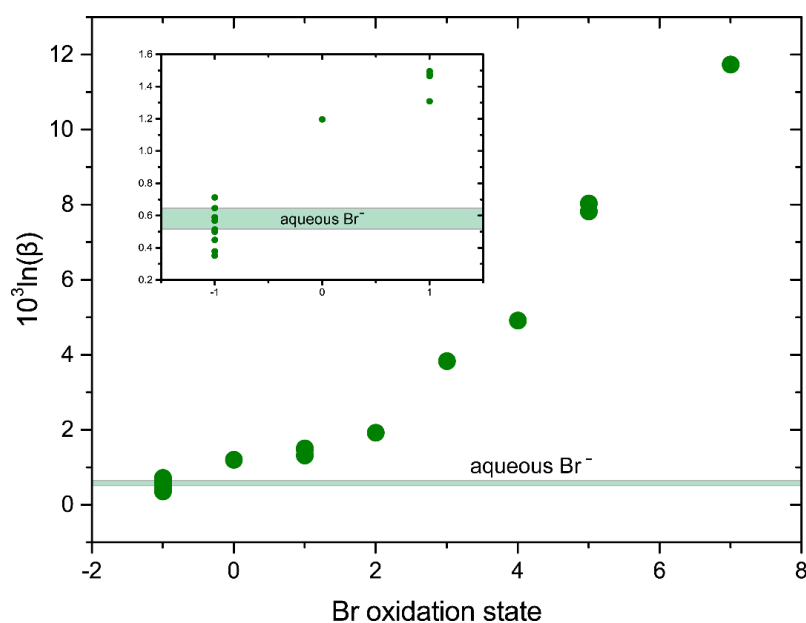


图 2.11 在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，含溴物质的 $10^3\ln(\beta)$ (%) vs. Br 的氧化态。内嵌图是低氧化态部分的放大图。图中浅蓝色区域代表了溶液 $10^3\ln(\beta)$ 值的变化范围。

Figure 2.11 The $10^3\ln(\beta)$ (%) values vs. Br oxidation states of the substances studied in this work (at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). The inset is the enlargement of the low oxidation states data. The light blue area represents the β variation range of the aqueous Br^- .

实际上,在大部分的自然样品中,Br 同位素组成的变化范围都不超过 2.0‰(见 Eggenkamp, 2014 中的图 10.4),只有一小部分卤水样品有很重的 Br 同位素组成(Shouakar-Stash et al., 2007)。此外,对于那些 Br 同位素变化范围很大的样品,其 Br 同位素组成相对现代海水都是偏重的,这与本工作中预测的高氧化态物质和溶液间的 Br 同位素分馏是一致的。因此,从这个方面来看,自然样品中 Br 同位素偏大的分馏很可能是由氧化还原过程造成的。

Br 和 Cl 有着非常相似的化学性质,理论上不同氧化态含 Cl 物质间的 Cl 同位素分馏要明显大于 Br 同位素的分馏(Schauble, 2003; Balan et al., 2019)。但是,为什么自然样品中 Br 同位素分馏的大小常常和同一样品中的 Cl 同位素分馏相当,甚至更大呢?这可能与 Br⁻和 Cl⁻氧化还原性质相关。存在于海水中的 Br⁻和 Cl⁻在低 pH 下易被氧化为 Br₂和 Cl₂,而海水中的 Br₂和 Cl₂又会通过歧化反应生成 HBrO 和 HClO。HClO 比 HBrO 有着更强的氧化性,HClO 的出现又会导致 Br⁻离子的氧化和 HBrO 的生成(Debiemme-Chouvy et al., 2011)。由此可知,Br⁻比 Cl⁻更容易被氧化,因此可能造成同一环境中 Br⁻和 Cl⁻氧化态的分离,进而造成 Br 和 Cl 同位素分馏的解耦。这一机理可以解释前人工作中的数据,比如,Shouakar-Stash et al. (2007)报道的 Br 同位素数据可能是目前已有数据中变化范围最大的。他们样品中的 Br 同位素和 Cl 同位素数据是正相关的,表明样品中 Br 同位素和 Cl 同位素受同一反应过程控制。但是,同样的样品中 Br 同位素的变化范围明显大于 Cl 同位素的变化范围。这很可能是由样品中 Br⁻明显受氧化还原反应影响,而 Cl⁻离子受氧化还原反应影响较小造成的。此外,Eggenkamp (2015a)提出了同样的机理来解释 Br 同位素分馏偏大的问题,但是他们指出溴化甲烷在大气圈中的存在时间太短,无法将其同位素信息保存下来。然而,溴化甲烷除了进入大气圈,同样也可以通过溴化有机物的反应进入海洋沉积物中(Leri et al., 2010; 2014)。这一过程涉及到了 Br⁻的氧化,可能会造成明显的 Br 同位素分馏,然后被保存在海洋沉积物中。海水中的 Cl⁻可能也会发生同样的反应(Leri et al., 2015),但是 Cl⁻比 Br⁻更难被氧化,因此造成了同样样品中 Cl 同位素的变化范围与 Br 同位素相当,甚至更小。值得注意的是,以上这些推论都是基于本工作中计算的一系列物质 β 值的大小得出的,需要有更多的工作来验证这一推论。

2.6 小结

本工作利用了第一性原理的周期性计算方法计算一系列含 Br 的矿物、溶液以及气态分子之间的 Br 同位素分馏。我们发现 Br 同位素分馏的大小明显受氧化还原态的影响，且重的同位素倾向于富集在高氧化态的物质当中，轻的同位素倾向于富集在低氧化态的物质当中。此外，我们还发现矿物中的 Br/Cl 比值对 Br 同位素分馏也有着一定的影响，不过这种影响在 Br/Cl 比值 $< 1/26$ 的情况下就几乎可以忽略了。在常温下，Br-halite_(1/124)和 NaBr_(aq)溶液间的分馏系数为 $0.206\pm 0.041\%$ ，这表明岩盐在沉积过程中相对卤水体系会富集重的 Br 同位素。另一方面，钾盐和镁盐在沉积过程中会倾向于富集轻的 Br 同位素(常温下分馏值为 $-0.069\pm 0.034\%$ 和 $-0.057\pm 0.040\%$)。根据本工作的模型，盐类矿物在沉积过程中造成的 Br 同位素分馏很有限($< 1\%$)，无法解释自然样品中观测到的分馏系数。基于本工作中的计算，我们推断自然样品中的 Br 同位素分馏很可能受到了氧化还原过程的影响，如此即可很容易的解释自然样品中的 Br 同位素组成。

总的来说，在本工作中我们为了验证计算同位素分馏方法的可靠性，我们选取 Br 同位素体系作为研究对象。我们的计算结果与前人实验、理论计算以及样品观测工作都吻合的较好，这证明了该方法的可靠性。除了 Br 同位素之外，本工作所使用的计算方法适用于常见的传统以及非传统稳定同位素分馏的计算，前提是该同位素体系不受特殊同位素效应的影响，或者其影响可忽略。因此，该计算方法有着广泛的应用前景。

相关研究成果已发表在 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 上(Gao and Liu, 2021)。

第三章 水镁石和水间同位素分馏的理论计算

3.1 研究现状

水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)是自然界中常见的一种含水矿物, 主要以次生矿物形式存在于蚀变超基性岩的蛇纹石带(e.g., Hostetler et al., 1966; Page, 1967; Neal and Stanger, 1984; D'Antonio and Kristensen, 2004)以及白云岩和灰岩当中(e.g., Tilley, 1947; Alabaster, 1977; Nakajima et al., 1992; Bowles et al., 2011)。它具有层状的矿物结构, 结构非常简单, 在很多研究中常被作为含镁的层状硅酸盐代替物。研究水岩相互作用过程中水镁石和水之间的同位素分馏能够为超基性岩的蚀变以及含水矿物脱水过程的研究提供重要的基础数据。因此, 近年来很多研究者报道了关于水镁石-水体系的同位素分馏预测工作。

对于水镁石和水之间的 Mg 同位素分馏, 由于 Mg 是一种常见的非传统稳定同位素, 其分馏主要由 B-M 近似控制, 不同方法预测的分馏值吻合的很好(Colla et al., 2018; Gao et al., 2018)。然而, 对 H 同位素分馏的预测则存在明显的争议。在实验方面, 一系列的研究工作报道了水镁石和水在不同温度和压力下的 H 同位素分馏(e.g., Satake and Matsuo, 1984; Saccocia et al., 1998; Xu and Zheng, 1999; Horita et al., 1999; 2002; 2018), 但是他们预测的分馏值存在明显的差异。比如, Satake and Matsuo (1984)利用同位素部分交换实验(partial exchange method, Northrop and Clayton, 1966)测定了水镁石和水在 100–510°C 温度下的 H 同位素分馏, 并报道了一个相对较窄的同位素分馏范围(-26.9‰ ~ -33.9‰)。后来的几项实验研究工作同样报道了类似的结果(Saccocia et al., 1998; Horita et al., 2002; 2018)。然而, Xu and Zheng (1999)利用水镁石的合成实验测定了水镁石和水在 25–100°C 温度区间的 H 同位素分馏, 他们的结果(-57 ‰ to -78‰)明显的低于其他工作报道的实验值。虽然前人工作发现水镁石和水间 H 同位素分馏和水中 NaCl 的含量相关(Saccocia et al., 1998; Horita et al., 1999; 2002; 2018), 但是盐含量对同位素分馏的影响不足以解释这些实验在 100°C 左右的巨大差异。对于 O 同位素, Saccocia et al. (1998)实验测定了水镁石和 NaCl 溶液在 250–450°C 下的同位素分馏, 他们发现重的 O 同位素倾向于富集在溶液中。但是, Xu and Zheng (1999)发现在低温下(<60°C) 重的 O 同位素倾向于富集在水镁石中, 这意味着水镁石和溶液间的 O

同位素分馏存在分馏反转的现象。此外, [Saccocia et al. \(2015\)](#) 基于前人实验结果, 拟合出了一条光滑 $10^3 \ln(\alpha_O) - T$ 关系曲线, 其适用温度区间为 15–450 °C。

除了实验工作之外, 也有一系列的力, 理论计算工作计算了水镁石和水体系间的 H 和 O 同位素分馏, 但是计算工作很少重复出实验的结果。究其原因, 主要还是水镁石和水体系中的 H 和 O 同位素分馏明显的受非谐效应的影响。针对一问题, 这些工作添加了额外的校正, 这些校正对解决实验和理论计算之间的差异有一定的帮助, 但是其效果却差强人意, 且不具备普适性。比如, [Reynard and Caracas \(2009\)](#) 理论计算了水镁石的 β 值, 并将其和实验水分子的 β 值 ([Richet et al., 1977](#)) 以及实验的液态水-水分子的分馏值 ([Horita and Wesolowski, 1994](#)) 相结合来求水镁石和水之间的 H 同位素分馏。他们考虑了非谐校正 (e.g., [Richet et al., 1977](#)) 以及压力校正 ([Polyakov et al., 2006](#)), 校正后的结果在高温下更接近于实验值, 但是在低温下与实验值的差异却更大。[Méheut et al. \(2010\)](#) 用了类似的方式, 他们理论计算了水镁石和水分子之间的同位素分馏, 并与实验的液态水-水分子的分馏值 ([Horita and Wesolowski, 1994](#)) 相结合来求水镁石和水之间的 H 同位素分馏。他们在考虑压力校正之后, 还考虑了额外的一项经验校正, 这项经验校正通过拟合理论计算和实验预测的水镁石-水分子间同位素分馏的差异而获得的 (见 [Méheut et al. 2010](#) 的公式 6)。他们校正后的结果和部分的实验值吻合, 并且该方法被进一步的应用于别的含水矿物和水之间 H 同位素分馏的预测当中。[Colla et al. \(2019\)](#) 利用分子簇的方法理论计算了水镁石和水之间的 O 同位素分馏。他们的结果和实验值相差很大, 通过增加与 [Méheut et al. \(2010\)](#) 类似的经验校正, 使得最终结果和实验值和半经验增量法预测的结果 ([Zheng, 1998](#)) 吻合。总的来说, 前人理论计算工作中所使用的校正方法能有效的减小计算结果和实验值的差异。但是这些校正的应用受很多条件限制 (比如需要知道实验的同位素分馏等), 这些限制条件使得这些校正不具备普适性, 很难推广到别的体系。

前人理论计算工作的表现表明计算水镁石和水之间的 H 和 O 同位素分馏需要一种能够精确衡量非谐效应的方法。前人在计算别的一些体系中的 H 同位素分馏时通过对 B-M 近似添加高阶校正来考虑非谐效应的影响 (e.g., [Richet et al., 1977](#); [Liu et al., 2010](#); [Zhang and Liu, 2018](#))。但是, 这些高阶校正项的计算非常繁琐, 且计算量很大, 很难应用于如矿物、溶液等凝聚态物质。近些年来, 路径积分的方法在理论计算 H 同位素分馏的工作中逐渐崭露头角 (e.g., [Markland and](#)

Berne, 2012; Pinilla et al., 2014; Dupuis et al., 2017; Turner et al., 2021)。该方法把量子粒子看成是一个由“P”个珠子组成的环形聚合物，不同珠子之间由一个谐振子相连(e.g., Tuckerman, 2010)，当珠子的个数“P”趋近于无限大的时候，该体系接近于真实的量子体系。路径积分方法的特点是能够有效的考虑含轻元素体系中存在的量子效应以及非谐效应(Ceriotti et al., 2016; Markland and Ceriotti, 2018)，这表明该方法非常适合用于计算轻元素的同位素分馏。在利用路径积分方法计算同位素分馏时，由于同位素分馏和同位素替换反应的自由能改变相关，因此，可以通过计算兴趣原子的平均动能相对于同位素质量的热力学积分来计算同位素分馏系数(e.g., Vanicek and Miller, 2007; Zimmermann and Vanicek, 2009)。但是，通过这一方式来计算同位素分馏系数需要一系列的路径积分分子动力学(path-integral molecular dynamics, PIMD)模拟来完成积分计算。比如，Pinilla et al. (2014) 为了计算一个给定温度下的 β 值，他们开展了 11 个 PIMD 模拟计算，这样的计算方式计算量太大。此外，也有很多工作改进了利用 PIMD 计算同位素分馏的方式(Ceriotti and Markland, 2013; Cheng and Ceriotti, 2014; Marsalek et al., 2014; Karandashev and Vanicek, 2017)，这些改进有效的提高了计算的效率，并减少了计算误差。这使得近年来路径积分的方法被广泛的应用到轻元素(H, O, C, Mg 及 Li)的同位素分馏计算当中(e.g., Markland and Berne, 2012; Pinilla et al., 2014; 2015; Dupuis et al., 2017; Webb and Miller, 2014; Wang et al., 2014; 2020; Webb et al., 2017; Eldridge et al., 2019; Turner et al., 2021)。然而，这些工作研究对象往往都局限于小分子体系或简单的、具有精确力场的体系，这是由于路径积分方法所需计算量非常大，这大大的阻碍了该方法的应用。

幸运的是，近年来机器学习力场的发展使得我们能够获得几乎任何体系的精确力场，且其精度能够达到密度泛函理论(DFT)的精度。早期的工作 Behler and Parrinello (2007)提出了一种基于神经网络的势能模型，这个模型使用对称函数为输入，并用神经网络为拟合函数。他们的模型预测的能量和原子受力达到了 DFT 的精度，并且比传统的 DFT 计算快了几个级别。后来的工作也提出了许多力场模型，比如高斯近似模型(GAP, Bartók et al., 2010)，光谱领域分析势能模型(SNAP, Trott et al., 2014)，深度张量神经网络模型(DTNN, Schütt et al., 2017)，梯度域机器学习模型(GDML, Chmiela et al., 2017)以及深度势能模型(DPMD, Zhang et al., 2018; Wang et al., 2018)。在这些势能模型中，DPMD 通过为体系中每个原子分配

一个局部参考系和局部环境来保持模型的对称不变的属性。在近些年来的工作中，DPMD 势能模型已经被应用到液态水(Ko et al., 2019; Zhang et al., 2021)，熔融的碱金属氯化物(Liang et al., 2021)以及合金材料(e.g., Zhang et al., 2019; Xu et al., 2020)等体系的研究当中。在地学研究中，DPMD 也被应用到扩散同位素效应(Luo et al., 2021a; 2021b)，和硅酸盐熔体的电导率和粘度(Luo et al., 2021c)的研究当中。这些研究工作表明 DPMD 能够产生有效且高效的势能模型。

在本工作中，我们结合 DPMD 势能模型和 PIMD 模拟精确地计算了水镁石和水之间同位素分馏。为了定量的研究非谐效应对同位素分馏的影响，我们同样也利用 B-M 近似计算了水镁石和水之间同位素分馏。我们将计算所得的结果系统地与前人理论计算和实验模拟结果相互对比，最终发现本工作所使用的方法能够有效的考虑非谐效应，且能够计算许多前人无法计算的凝聚态体系间的同位素分馏，使得该方法具有非常广泛的应用前景。

3.2 理论

在早期的工作中，利用 PIMD 方法计算同位素分馏系数的时候需要进行大量的 PIMD 模拟来离散化动能相对质量的积分，这大大地增加了计算量，也严重的阻碍了 PIMD 方法的应用。鉴于此，一系列研究工作通过不同的方式改进了 PIMD 计算同位素分馏的方法(Ceriotti and Markland, 2013; Cheng and Ceriotti, 2014; Marsalek et al., 2014; Karandashev and Vanicek, 2017)。下面我们将简要的介绍本工作中使用的方法，具体的细节见(Cheng and Ceriotti, 2014)。

考虑一个体积为 V ，由 N 个粒子组成的体系，在温度 T 下，其配分函数的路径积分表示形式为(e.g., Tuckerman, 2010):

$$Q(N, V, T) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{m_i P}{2\pi\beta_T \hbar^2} \right)^{3P/2} \int \prod_{i=1}^N dr_i^1 dr_i^2 \dots dr_i^P \exp \left\{ - \sum_{j=1}^P \left[\sum_{i=1}^N \frac{m_i P}{2\beta_T \hbar^2} (r_i^j - r_i^{j+1})^2 + \frac{\beta_T}{P} U(r_1^j, \dots, r_N^j) \right] \right\} \quad (3.1)$$

在上式中，体系中每个粒子都由一个由 P 个珠子组成的环形聚合物代替，珠子之间由振动频率为 $P^{1/2}/\beta_T \hbar$ 的谐振子连接。理论上，当珠子的数目 P 趋近于无限大时，接近于真实体系。在式中 β_T 为是逆温度($1/k_B T$)， m_i 是第 i 个原子的质量。

$U(r_1^j, \dots, r_N^j)$ 代表体系的势能， r_i^j 代表了第 i 个原子的第 j 个珠子的坐标。

考虑两相 AX 和 X 之间的同位素交换反应，在 AX 中，仅有一个原子被重同位素 X* 替换。AX 和 AX* 的配分函数之比 Q_{AX^*}/Q_{AX} 可写为：

$$\frac{Q_{AX^*}}{Q_{AX}} = \left\langle \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3P/2} \exp \left\{ \frac{P}{2\beta_T \hbar^2} (m - m^*) \sum_{j=1}^P (r^j - r^{j+1})^2 \right\} \right\rangle \quad (3.2)$$

式中 $\langle \dots \rangle$ 代表了模拟性质的系综平均。 r 代表了替换原子的坐标，而 “*” 代表了重同位素。式中的指数项即为 Cheng and Ceriotti (2014) 提出的计算同位素分馏的热力学公式 (Z^{TD})。然而这个公式的值在 PIMD 模拟过程中波动很大，会随着 P 值的增大而增大。这使得这个公式不适合用于计算具有较大同位素质量差的体系 (如 D/H, T/H) 以及低于室温的情况。为了减小统计误差，可以将体系中物质的坐标由以下公式替换：

$$r^j \leftarrow r^{(C)} + \sqrt{\frac{m^*}{m}} (r^j - r^{(C)}) \quad (3.3)$$

其中， $r^{(C)} = \sum_j r^j / P$ 代表每个环形聚合物的质心 (centroid)，通过相似的办法可以获得一个新的公式 (Z^{SC})：

$$Z^{SC} = \exp \left[-\frac{\beta_T}{P} \sum_{j=1}^P U(r_1^{*j}, \dots, r_N^j) - U(r_1^j, \dots, r_N^j) \right] \quad (3.4)$$

利用这个公式计算同位素分馏系数需要计算原子间的势能，因此计算起来要比公式热力学公式 Z^{TD} 要慢，但是其统计误差要小的多，更适合于具有较大同位素质量差的体系以及低于室温的情况。

利用类似的方式，同样也可以获得含有轻重同位素的 X 的配分函数之比 Q_{X^*}/Q_X 的表达式。因此，AX 和 X 间同位素分馏系数可以表示为：

$$\alpha_{AX-X}^{TD} = \frac{Q_{AX^*} Q_X}{Q_{AX} Q_{X^*}} = \frac{\langle Z^{TD} \rangle_{AX}}{\langle Z^{TD} \rangle_X} \quad (3.5)$$

$$\alpha_{AX-X}^{SC} = \frac{Q_{AX^*} Q_X}{Q_{AX} Q_{X^*}} = \frac{\langle Z^{SC} \rangle_{AX}}{\langle Z^{SC} \rangle_X} \quad (3.6)$$

在本工作中，我们利用公式 3.6 来计算水镁石和水之间的同位素分馏。值得注意的是公式 3.6 是约化配分函数的路径积分表达形式，为了和基于 B-M 近似的约化配分函数 (RPFR) 区别，我们仍用 “ Z^{SC} ” 标记。

为了定量的衡量非谐效应的影响，我们也利用基于简谐近似的 B-M 公式计

算了水镁石和水之间的分馏系数，其理论在 2.2 部分已经介绍过，这里则不再赘述。

3.3 计算细节

3.3.1 训练数据的准备

在本工作中，我们利用 FPMD 模拟来产生训练数据。在理论上，我们训练出的模型能够重现训练数据的精度。Wang et al. (2014)利用基于几种不同的泛函(如 PBE, PBE0, BLYP 和 B3LYP)的 FP-PIMD 模拟计算了液态水和水分子间的 H 同位素分馏，他们发现泛函的选择对同位素分馏有着明显的影响。在这里我们采用两种泛函，来产生训练数据，即基于广义梯度近似的 PBE-D3 泛函(Perdew et al., 1996)和杂化泛函 PBE0(Adamo and Barone, 1999)。在 FPMD 模拟过程中，我们使用基于正则系综的(NVT) Nose 恒温器控制体系温度，平面波截断能设置为 600eV，k 点网格设置为 $1\times 1\times 1$ 来加速计算，模拟步长为 0.25fs。对于水镁石，我们使用 $3\times 3\times 2$ 的超胞，体系中包含 90 个原子。而对于液态水，我们使用包含 32 个水分子的超胞。初始的晶胞参数设置为常温下的实验值。为了使得训练数据更好的覆盖构型空间，我们分别利用不同的体积来模拟水镁石和水，且在模拟前，每个构型的原子都经过了略微的调整。我们分别在不同的温度下开展 FPMD 模拟，即 273K, 300K, 350K, 400K, 500K, 600K。在采用 PBE-D3 泛函的模拟之中，每个模拟至少要运行 80000 步，且将模拟轨迹最后的 40000 步作为训练数据。对于 PBE0 泛函的模拟，所有初始的结构是来自平衡后的 PBE 模拟，模拟步数为 12000，我们将每个模拟轨迹最后的 8000 步挑选为训练数据。最后，我们所使用的训练集至少包含 70000 帧数据，验证集包含 6000 帧数据。在本工作，所有的 FPMD 模拟都使用 VASP 软件完成(Kresse and Furthmüller, 1996)。

3.3.2 势能模型的训练

在本工作中，我们利用 DeePMD-kit 软件(Wang et al., 2018)来训练势能模型，并且使用深度神经网络(Goodfellow et al., 2016)来拟合原子位置和能量及原子受力之间的关系。在势能模型中，体系的总能量被表示为所有原子能量之和，每个

原子的能量由一个截断半径为 R_c (一般为 6 \AA 左右) 的局部环境来确定。为了保证体系的平移, 旋转和排列对称性, 我们首先将原始原子坐标转化为一个“描述符” (Wang et al., 2018; Zhang et al., 2018), 然后再将这个“描述符”作为深度神经网络的输入, 而体系对应的能量和原子受力为输出。通过使用足够的训练数据, 我们即可获得体系的势能模型。

对于本工作中训练的四个模型 (基于 PBE 和 PBE0 两种泛函的水镁石和水的模型), 模型中的嵌入函数和拟合函数大小分别为 {25, 50, 100} 和 {240, 240, 240} (Zhang et al., 2021)。初始的学习效率和衰减步数分别为 0.001 和 5000。损失函数是通过结合训练数据和 DPMD 预测之间的能量和力差异来定义的 (Wang et al., 2018; Zhang et al., 2018), 损失函数中能量和受力的初始可调参数分别设置为 0.02 和 1000, 这样的参数设置可以保证原子受力的快速收敛。每个模型的训练过程不少于 1500000 步。最终, 能量和受力的均方根误差分别达到了 $1 \times 10^{-4} \text{ eV/原子}$ 和 $1 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 级别 (表 3.1)。在模型训练之后, 为了提高模型的计算速度, 所有的模型都通过深度压缩软件 (Lu et al., 2022) 来减少其参数。

表 3.1 势能模型预测的能量和受力的均方根误差。训练集, 验证集和测试集的均方根误差都已列出。

Table 3.1 The root-mean-square errors (RMSEs) of the energies and forces of the DP models evaluated with the training, validation, and test sets.

模型	能量 (meV/atom)			原子受力 (meV/\AA)		
	训练集	验证集	测试集	训练集	验证集	测试集
水镁石(PBE)	0.13	0.17	0.11	13.48	14.95	10.78
水镁石(PBE0)	0.11	0.13	0.14	11.98	11.25	9.22
水(PBE)	0.44	0.47	0.69	37.00	35.70	38.63
水(PBE0)	0.48	0.57	0.46	33.53	37.21	34.80

3.3.3 PIMD 模拟

在本工作中, 我们使用公式 3.6 来计算水镁石和水之间的分馏系数。PIMD 模拟是用 i-PI 软件完成的 (Ceriotti et al., 2014), 并且结合 LAMMPS 软件 (Plimpton,

1995)和深度势能模型来计算能量和原子受力。为了考虑分馏系数和温度之间的关系，我们分别计算了 273K, 300K, 350K, 400K, 500K 和 600 K 下的同位素分馏。首先，我们利用 NPT 模拟来确定水和水镁石在不同温度下的平衡体积，模拟时间为 8×10^4 步（即 20ps），体积确定为 NPT 后 10ps 轨迹的平均。然后，平衡的体积被用于 NVT 的模拟之中，经过 $6 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 步(150~200ps)的模拟来计算同位素分馏系数，其中前 20ps 是平衡过程所使用的模拟。在模拟过程中，我们使用 32 个珠子组成环形聚合物来代替体系中每一个原子，这个数目的珠子已经能够计算得到足够精确的 Z^{SC} 值。我们使用白噪声 Langevin 恒温器来调节模拟过程中的温度(Ceriotti et al., 2010)，且每 10 步计算一次 Z^{SC} 值，最终获得的 Z^{SC} 值是所有 Z^{SC} 值的平均。Pinilla et al. (2014)发现模拟体系的大小对同位素分馏的影响很小，32 个水分子组成的模拟盒子已经能够给出足够精确的结果。因此，在本工作中，我们分别使用包含 90 和 96 个原子的晶胞来模拟水镁石和水体系。这里需要注意的是，本工作使用了基于 PBE 和 PBE0 泛函的模型来计算同位素分馏系数，这里我们分别使用“PIMD-PBE”和“PIMD-PBE0”来标记这两类计算结果。

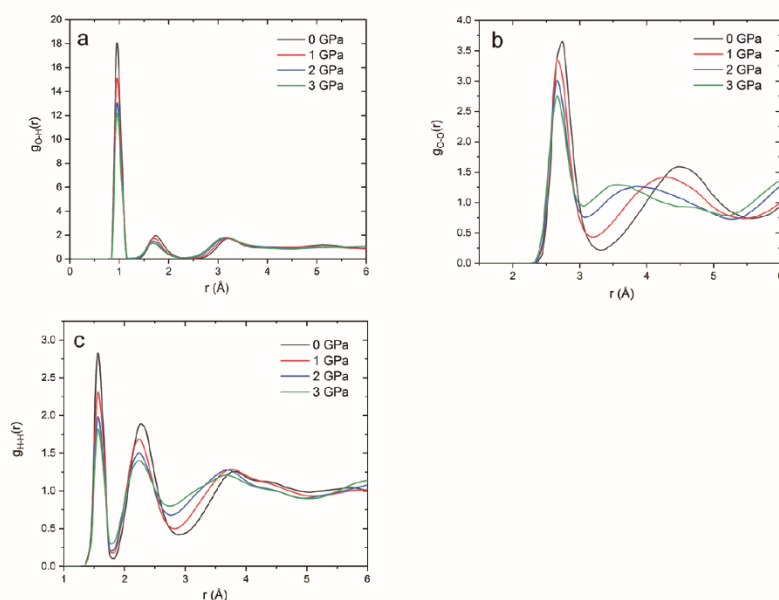


图 3.1 水在 0GPa, 1GPa, 2GPa 和 3GPa 下 O-H, O-O 和 H-H 的 RDF。这些 RDF 来自 PIMD-PBE0 模拟。(a) O-H; (b) O-O; (c) H-H。

Figure 3.1 The O-H, O-O, and H-H radial distribution functions (RDFs) of water under 0 GPa, 1 GPa, 2 GPa, and 3 GPa. The RDFs are generated from the PIMD-PBE0 with the centroid trajectories. (a) O-H; (b) O-O; (c) H-H.

前人的工作发现 H 同位素的分馏对压力的变化十分敏感(Polyakov and Kharlashina, 1994; Polyakov et al., 2006; Horita et al., 1999; 2002; 2018)。系统的研究 H 同位素分馏的压力效应需要大量的 PIMD 模拟计算, 已经超过了本工作的研究范围。为了简单的测试压力效应, 我们分别计算了 1Gpa, 2GPa 和 3GPa 下水镁石和水之间的 H 同位素分馏。值得注意的是, 水在常温及大于 1Gpa 的情况下会转变为固态冰(如 ice VI) (e.g., Wagner et al., 2011; Zhang et al., 2021)。我们通过计算不同压力下的径向分布函数(RDF)(图 3.1), 发现即使在高压下, 我们所模拟的液态水也表现出了短程有序而长程无序的液态特点。因此, 很有可能我们所模拟的体系还处于液态。不管怎样, 本工作所计算的分馏值是高压下理论上的值, 仅用于研究 H 同位素分馏的压力效应。

3.3.4 B-M 近似下 RPFR 值的计算

为了定量的研究非谐效应对同位素分馏的影响, 我们同样用 B-M 公式计算了简谐近似下水镁石和水之间的同位素分馏。我们使用了本论文第二章中所使用的周期性方法来计算水镁石和水的 RPFR 值。为了保证计算所得的 RPFR 值和 PIMD 方法所计算的 Z^{SC} 值能够相互比较, 我们使用了 PBE0 泛函。在计算过程中, 平面波截断能同样设置为 600 eV。对于水镁石, 我们首先优化了其单胞的晶胞参数和原子位置, 所使用的 k 点网格为 $9 \times 9 \times 7$, 原子受力收敛精度为 $1e-3$ eV/Å。在优化完成之后, 我们使用 $4 \times 4 \times 2$ 的超胞来计算其简谐频率, 频率计算方法为有限位移法。

对于液态水, 我们首先使用基于 Langevin 恒温器的 FPMD(NPT)来模拟常温常压下水的结构, 模拟的超胞包含同样包含 32 个水分子。模拟时间为 20ps, 步长为 0.25fs。平衡的体积取为 NPT 模拟中后 10ps 体积的平均值。为了尽量多的考虑溶液中原子的局部构型(e.g., Pinilla et al., 2015; Dupuis et al., 2015), 我们从 10ps 的轨迹中挑选了 5 个构型用于计算 RPFR 值。在优化过程中, 仅有原子位置被优化, 其晶胞参数保持不变。力收敛标准与水镁石计算相同, k 点网格选取为 $1 \times 1 \times 1$, 最终计算获得了这 5 个构型的简谐振动频率。值得注意的是, 在每个水盒子中, 一共包含 32 个 O 原子和 64 个 H 原子。为了全面的考虑原子所处的局部环境, 我们分别将所有的原子看成是兴趣原子, 最终计算获得了 5×32 个

RPFR_O 值和 5×64 个 RPFR_H 值，最后的 RPFR 值取自这些值的平均。最后我们将这些 RPFR 值和 PIMD 计算所得的 Z^{SC} 值相比来研究非谐效应对同位素分馏的影响。

3.4 计算结果

3.4.1 势能模型的精度

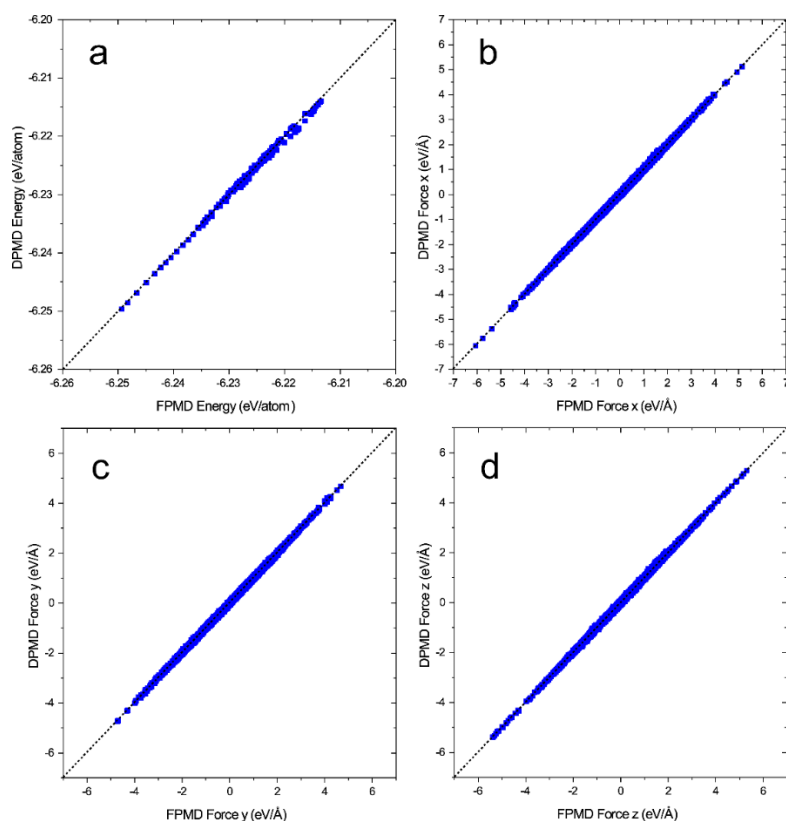


图 3.2 DPMD 势能模型预测的水的能量和原子受力与 FPMD 计算数据相比(PBE0 泛函)。图中包含 200 帧的数据。在 (b), (c), (d) 中是每个原子在 (x, y, z) 三个方向上的受力。图中虚线代表 1:1 相关关系。

Figure 3.2 Comparison of water energies and forces predicted by DPMD and FPMD (PBE0 functional). 200 frames of data are plotted in the figure. The forces of three orientations (x, y, z) acting on each atom are compared. The dotted lines represent the 1:1 correlation.

我们用训练集，验证集和测试集计算了 DPMD 势能模型预测的能量和原子受力的 RMSE(表 3.1)。在训练过程中，训练集和验证集初始的能量和原子受力的 RMSE 很大，但是随着训练的进行，RMSE 逐渐减小并最终收敛稳定。所有势能模型能量的平均 RMSE 小于 1 meV/atom，原子受力的平均 RMSE 不超过 40 meV/Å。这么小的 RMSE 表明我们所训练的势能模型和 FPMD 的计算吻合的很

好。这样的精度已经足够用于计算同位素分馏系数，因为其 RMSE 已经远小于同位素替换过程中造成的能量变化。我们同样也以一个包含 200 帧数据的测试集来测试势能模型的精度，势能模型预测能量和原子受力与 FPMD 数据吻合的很好（图 3.2；图 3.3）。在表 3.1 中，训练集，验证集和测试集的 RMSE 都非常相近，表明我们训练所得的模型未受过拟合效应的影响(overfitting effect)。

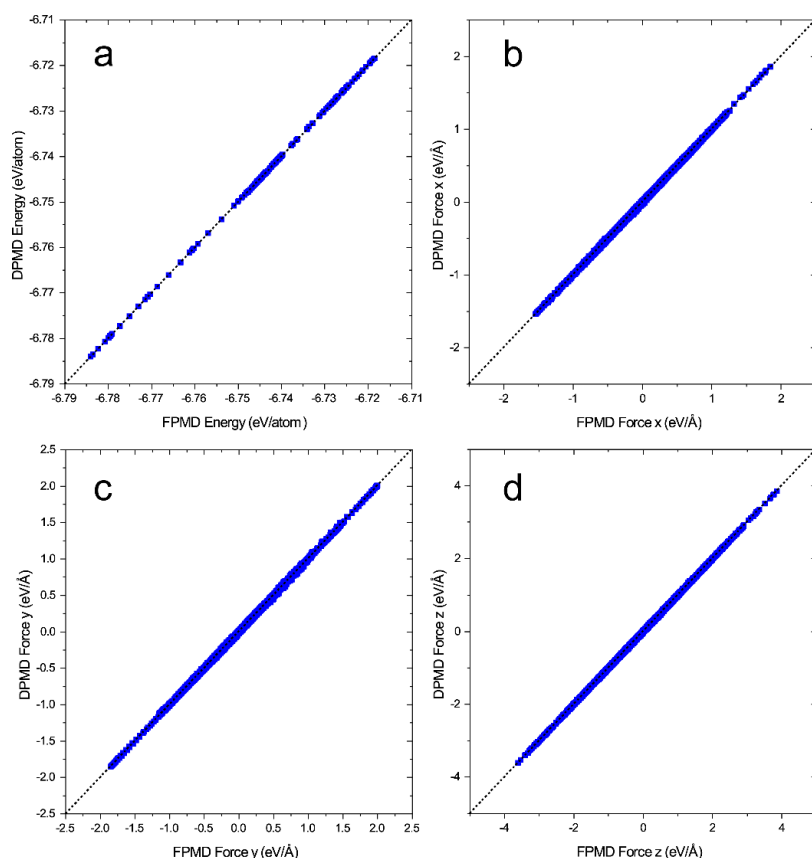


图 3.3 DPMD 势能模型预测的水镁石的能量和原子受力与 FPMD 计算数据相比(PBE0 泛函)。图中包含 200 帧的数据。(a)中为体系能量，而在(b), (c), (d)中是每个原子在(x, y, z)三个方向上的受力。图中虚线代表 1:1 相关关系。

Figure 3.3 Comparison of brucite energies and forces predicted by DPMD and FPMD (PBE0 functional). 200 frames of data are plotted in the figure. The forces of three orientations (x, y, z) acting on each atom are compared. The dotted lines represent the 1:1 correlation.

为了进一步评估 DPMD 势能模型的精度，我们分别利用 FPMD，DPMD 和 PIMD 计算了水中不同原子之间的 RDF 和配位数(CN)（图 3.4）。总体上，DPMD 和 FPMD 所预测的 RDF 和 CN 几乎重合，表明我们训练的势能模型在重现水的结构性质方面达到了第一性原理计算的精度。而由 PIMD 预测的 RDF 和 CN 虽然也和 DPMD 和 FPMD 的结果非常接近，但是也存在有一些小的差异。比如，

PIMD 计算所得的 O-O 的 RDF 具有较低的第一低谷和第二波峰，这和前人报道的量子与经典 RDFs 的差异非常相似(Marsalek and Markland, 2015; Gasparotto et al., 2016; Ceriotti et al., 2016); 而 PIMD 所预测的 CN 值在较大的距离(> 2.5 ~ 3 Å)上要比 FPMD 和 DPMD 预测的值偏低。这些微小的差异可能代表了非谐效应对水结构性质的影响。在另一方面,理论计算获得的 RDF 的形状与实验测得的 RDF 的形状基本相似(Soper, 2000), 但是,理论计算的 RDF 要更高更陡一些,这表明基于 DFT 的分子动力学模拟预测的水的结构要比实验测得的要更紧密一些。

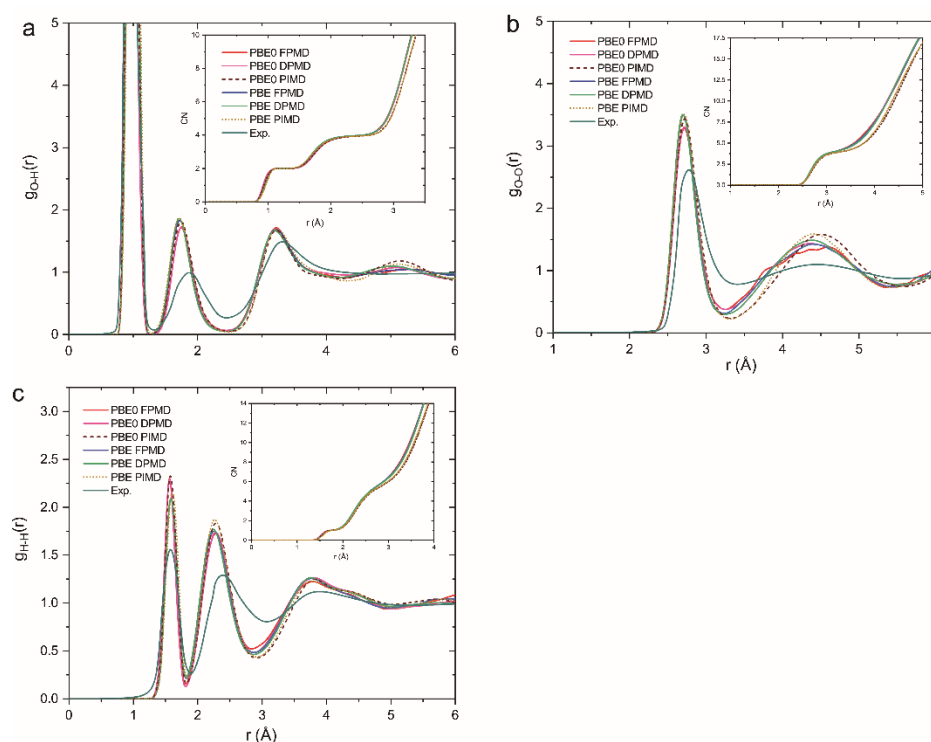


图 3.4 水中 O-H, O-O 和 H-H 原子对在 300K 下的 RDF。图中分别列出来 FPMD, DPMD 和 PIMD 的计算结果。PIMD 计算的 RDF 是由模拟中 centroid 坐标计算出来的。实验 RDF 来自(Soper, 2000), 图中的嵌套图展示了 CN 值随距离的变化。(a) O-H; (b) O-O; (c) H-H。

Figure 3.4 The O-H, O-O, and H-H radial distribution functions (RDFs) of water at 300 K. They are generated from the FPMD, DPMD, and PIMD simulations. For PIMD, the RDFs are calculated with the centroid coordinates. The experimental RDFs are also given for comparison (Soper, 2000). The insets represent the coordination numbers (CNs) varied with the distance r . (a) O-H; (b) O-O; (c) H-H.

3.4.2 水镁石和水在不同温度下的体积

本工作利用基于 FPMD 数据的势能模型来计算水镁石和水之间的同位素分

馏。为了获得纯理论下的结果，我们利用等温-等压(NPT)的 PIMD 模拟来计算水镁石和水在不同温度下的体积，其结果已在图 3.5 中展示。总体上，水镁石和水的体积都随着温度的升高而升高，且水的体积对温度更为敏感。在 300K 下，PIMD-PBE 和 PIMD-PBE0 模拟所预测的水的体积比实验值大约 8%，这与前人使用 PBE 泛函的计算结果类似(e.g., Méheut et al., 2007)。对于水镁石，PIMD-PBE 模拟所预测的体积比实验值大约 5%，而 PIMD-PBE0 模拟所预测的体积和实验值吻合的非常好。为进一步确认预测体积的准确度，我们用基于 NPT 的 FPMD 模拟同样预测了水镁石和水在常温下的体积（基于 PBE0 泛函）。对于水镁石，FPMD 模拟的结果和 PIMD-PBE0 的结果完美的吻合(即 $8.22\pm 0.11\text{\AA}^3/\text{atom}$ 和 $8.22\pm 0.09\text{\AA}^3/\text{atom}$)。而对于水，FPMD 模拟的结果比 PIMD-PBE0 的结果小约 1.9%(即 $10.62\pm 0.26\text{\AA}^3/\text{atom}$ 和 $10.83\pm 0.30\text{\AA}^3/\text{atom}$)，但是它们的值在相互的误差范围之内。

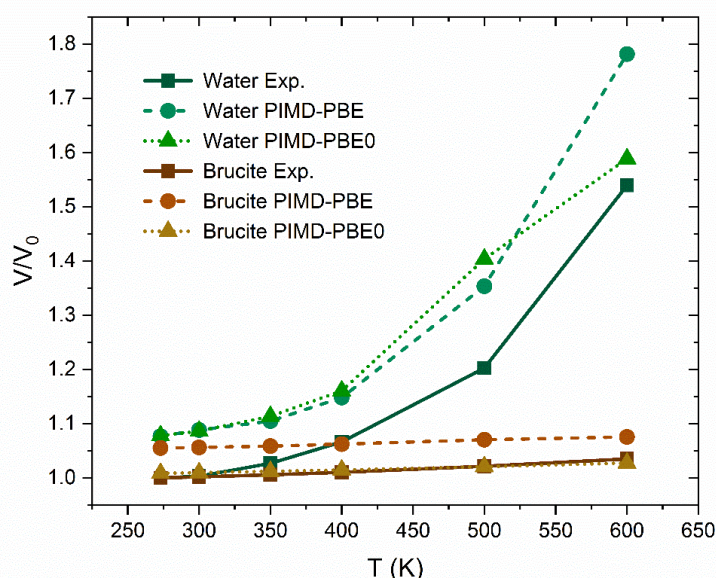


图 3.5 水镁石和水在不同温度下的平衡体积，这些体积得自基于 NPT 的 PIMD 模拟轨迹。实验数据来自 Redfern and Wood (1992)和 Wagner and Pruß (2002)。图中 V_0 代表了 273K 下的实验体积， V 代表了别的温度下的体积。

Figure 3.5 The equilibrium volumes of brucite and water at different temperatures averaged from PIMD NPT trajectories. The experimental data are presented for comparison (Redfern and Wood, 1992; Wagner and Pruß, 2002). V_0 represents the experimental volumes at 273 K and V represents the volumes at elevated temperatures.

3.4.3 体系中 H 和 O 的动能

同位素交换反应会导致体系的自由能发生改变, 这个改变的大小可以通过计算替换原子的动能相对同位素质量的积分而计算获得(e.g., Vanicek and Miller, 2007; Zimmermann and Vanicek, 2009)。研究体系中不同同位素的动能可以为研究同位素分馏提供重要的信息。对于量子体系中的粒子, 其动能主要包括两部分: 一是经典的动能, 其大小和周围粒子的影响无关, 仅和温度相关; 另一部分是量子动能, 其大小取决于周围粒子对兴趣粒子的作用。如果这一部分等于零, 那么体系则不存在同位素分馏。因此, 同位素分馏是一种纯的量子化学效应(e.g., Markland and Berne, 2012; Ceriotti and Markland, 2013)。

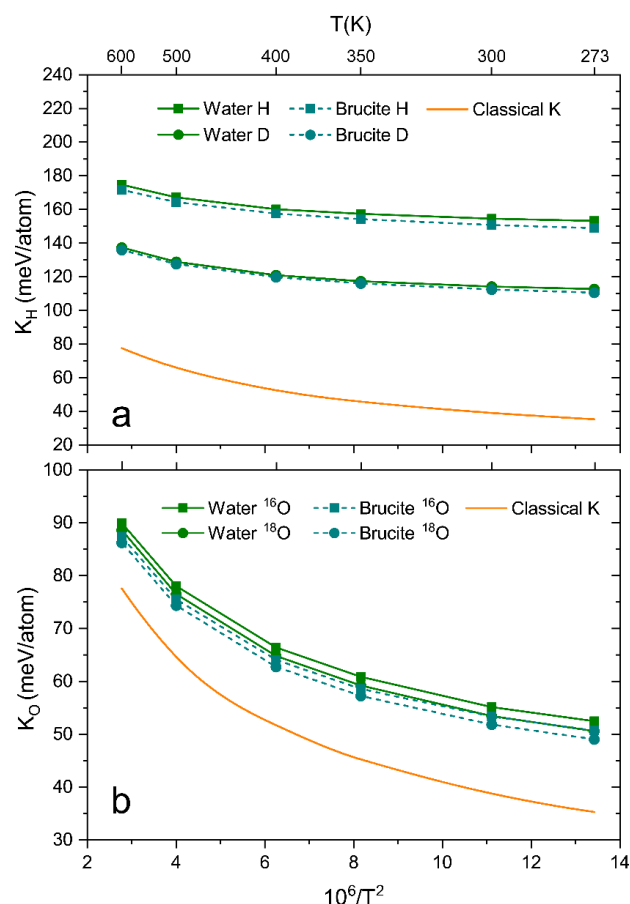


图 3.6 水和水镁石中 H 和 O 同位素在不同温度下的动能(K_H 和 K_O)。动能的误差小于 1×10^{-2} meV/atom。经典的动能(每个原子的动能为 $3k_B T/2$)同样展示在图中。(a) H 的动能; (b) O 的动能。

Figure 3.6 Calculated H (K_H) and O (K_O) quantum kinetic energies with different isotopic masses in water and brucite as a function of temperature. The standard errors are at the order of 1×10^{-2} meV/atom, so the error bars are omitted. The classical kinetic energies ($3k_B T/2$ per atom) are also presented for comparison. (a) The kinetic energies of H; (b) The kinetic energies of O.

在本工作中，我们利用 PIMD-PBE0 模拟计算了水和水镁石中不同质量的同位素的量子动能(H vs. D 和 ^{16}O vs. ^{18}O)。图 3.6 中展示了这些动能和温度的关系，经典的动能也画在图中作为对比。总体上，所有的动能都随着温度的升高为升高。无论是水镁石还是水，其 H 和 O 的量子动能对总动能的贡献非常大，这表明水镁石和水中的 H 和 O 同位素分馏都明显受非谐效应的影响。随着温度的升高，量子动能项对总动能的占比逐渐减小，总动能逐渐趋向经典动能。H 的动能明显的大于 O 的动能，表明 H 同位素的分馏明显比 O 更受非谐效应的影响。当水镁石和水中的 H 和 O 被重同位素替代，会使得 H 和 O 重同位素的动能(K_H 和 K_O)减小。对于 H 元素，D 的动能比 H 的动能小~26%，而 ^{18}O 的动能比 ^{16}O 的动能仅小约 3%(在 300K 下)，这与 Pinilla et al., (2014)模拟的液态水动能相似。当对比水镁石和水的动能，我们发现水中 H 和 O 的动能在所有的温度下都比水镁石的大，表明非谐效应对水的影响比对水镁石更强些。这也表明在同位素替换过程中，水的自由能改变比水镁石的自由能改变大，预示着相对于水镁石，水中倾向于富集重的同位素。

在本工作中，我们也研究了水和水镁石同位素分馏的压力效应。我们计算了水镁石和水中 H 和 O 在 1GPa 和 300K 下的动能，并将其和 0GPa 下的动能对比。总体上，1GPa 下的动能比 0GPa 下的要大（约 0.2~0.4 meV/atom），这表明压力的增大会导致同位素替换过程中自由能变化的增大，从而导致体系的 Z^{SC} 值增大。然而，水中的 H 却是一个例外，其在 1GPa 下的动能竟比 0GPa 下的小（约 0.5~0.7 meV/atom），与水镁石中的 H 的情况完全相反。这表明在 1GPa 下同位素替换过程的自由能改变比 0GPa 下小，这会导致水的 Z^{SC} 值减小。而水镁石中 H 的 Z^{SC} 值会随着压力的增大而增大，这表明水和水镁石之间的分馏值会随着压力的增加而明显减小。

3.4.4 Z^{SC} 值

PIMD 模拟使用一个含 P 个珠子的环形聚合物来代替体系中的每一个原子。理论上，当珠子的个数 P 趋近于无穷大时，模拟的体系趋近于真实的体系。然而，在实际模拟过程中，由于计算条件的限制，常使用有限个数的珠子来进行模拟。因此，在模拟之前需要对体系的性质相对珠子的个数 P 进行收敛测试。在这里，

我们对水镁石和水中 H 和 O 的 Z^{SC} 值进行了收敛测试。我们发现无论是 Z_{H}^{SC} 还是 Z_{O}^{SC} 值，它们收敛时珠子的个数基本都为 32（图 3.7）。在另一方面，水镁石和水之间的 H 和 O 的分馏系数在 $P = 32$ 和 $P = 40$ 时的差异不超过 2.5‰和 1.5‰，这表明使用 32 个珠子的 PIMD 模拟已经能够产生收敛的结果。前人在计算液态水和水分子之间的分馏系数时，同样发现 $P = 32$ 能够产生收敛的分馏系数，与本工作的测试结果相同(Markland and Berne, 2012; Pinilla et al., 2014)。此外，Cerioti and Markland (2013)提出 PIMD 模拟所需使用的珠子个数 P 与 $\beta\hbar\nu_{\text{max}}$ 成正比。其中， ν_{max} 是所研究体系的最大频率值。对于水镁石和水，其最大的频率值不超过 3700 cm^{-1} ，对应的珠子个数则在 32 个左右。因此，本工作中所有的 PIMD 模拟都使用 32 个珠子。

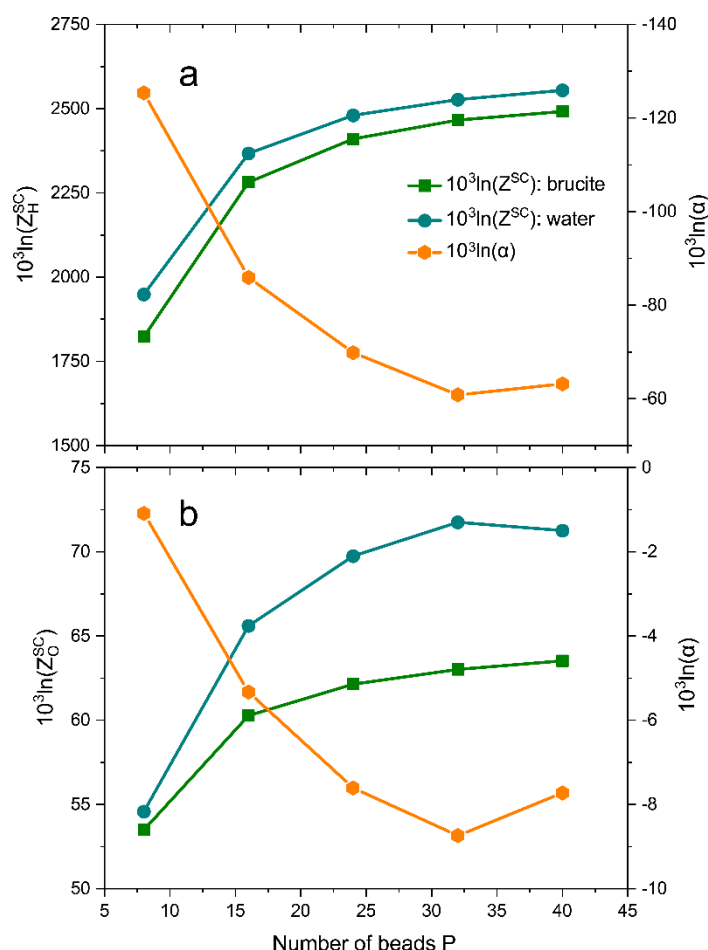


图 3.7 $10^3 \ln(Z^{\text{SC}})$ 和 $10^3 \ln(\alpha)$ (%) 值相对珠子个数 P 的变化，图中展示的是 PIMD-PBE0 在 300K 下的结果。图中小方块和圆球代表了水镁石和水的 $10^3 \ln(Z^{\text{SC}})$ 值，而橙色的正六边形代表了水镁石和水在同一 P 值下的分馏系数。(a) H 同位素；(b) O 同位素。

Figure 3.7 The variations of $10^3 \ln(Z^{\text{SC}})$ and $10^3 \ln(\alpha)$ (%) with the number of beads (PIMD-PBE0 at 300 K). The squares and circles represent the $10^3 \ln(Z^{\text{SC}})$ values of brucite and water, and the

hexagons denote the corresponding isotope fractionations. (a) H isotope; (b) O isotope.

水镁石和水最终的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值取自 PIMD 模拟过程中计算的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的平均。在图 3.8 中我们分别展示了模拟过程中水镁石和水的 $10^3\ln(Z_H^{SC})$ 和 $10^3\ln(Z_O^{SC})$ 值以及它们的累积平均。由图可知，在 PIMD 模拟过程中， $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的波动非常大，对于 H 和 O， $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的标准偏差分别超过了 $\pm 170\%$ 和 $\pm 14\%$ 。然而，其累积平均值则随着模拟的进行而逐渐趋于稳定，在 20ps 之后逐渐收敛，这使得水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值能够明显的区分开来。最终，我们模拟获得的水镁石和水在 300K 下的 $10^3\ln(Z_H^{SC})$ 值分别为 $2466.1 \pm 0.73\%$ 和 $2527.0 \pm 0.61\%$ ， $10^3\ln(Z_O^{SC})$ 值分别为 $63.0 \pm 0.04\%$ 和 $71.7 \pm 0.05\%$ 。 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的标准差都不超过 1‰，这保证了我们计算的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的精度。

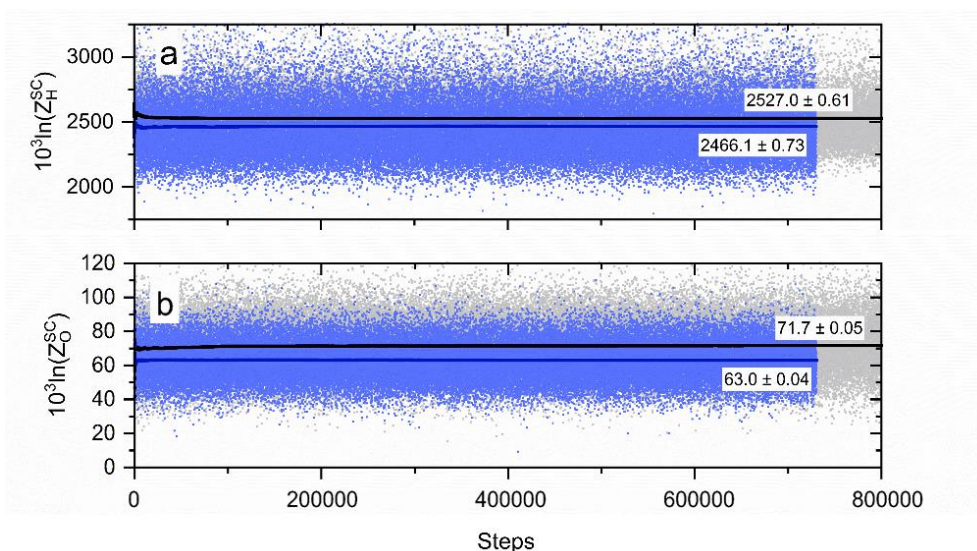


图 3.8 水镁石和水的 $10^3\ln(Z_H^{SC})$ 和 $10^3\ln(Z_O^{SC})$ 值以及它们的累积平均。图中展示的是 PIMD-PBE0 模拟在 300K 下的结果。(a) $10^3\ln(Z_H^{SC})$ ；(b) $10^3\ln(Z_O^{SC})$ 。水镁石和水 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值的标准差都不超过 1‰。图中灰色的点为水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值，黑色点为它们的累积平均；而浅蓝色的点为水镁石的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值，蓝色点为它们的累积平均。

Figure 3.8 The variations of the calculated $10^3\ln(Z_H^{SC})$ and $10^3\ln(Z_O^{SC})$ values for brucite and water with the PIMD simulation steps (PIMD-PBE0 at 300 K). (a) $10^3\ln(Z_H^{SC})$; (b) $10^3\ln(Z_O^{SC})$. The estimated $10^3\ln(Z_H^{SC})$ and $10^3\ln(Z_O^{SC})$ values for brucite and water are shown in the figure with their standard errors smaller than 1‰. Grey dots: $10^3\ln(Z^{SC})$ values of water; Black dots: The accumulative average of $10^3\ln(Z^{SC})$ values of water; Light blue dots: $10^3\ln(Z^{SC})$ values of brucite; Blue dots: The accumulative average of $10^3\ln(Z^{SC})$ values of brucite.

在表 3.2 和图 3.9 中我们展示了水镁石和水在 273K~600K 下的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值。总体上， $10^3\ln(Z^{SC})$ 值随着温度的升高而降低，且基于两种不同泛函(PIMD-PBE0

和 PIMD-PBE)计算的结果有着明显的差异。对 H 同位素, 我们的计算结果表明水相对水镁石会富集重的 H 同位素, 这与前人实验和理论计算结果相同(Satake and Matsuo, 1984; Xu and Zheng, 1999; Saccocia et al., 1998; Horita et al., 1999; 2002; 2018; Reynard and Caracas, 2009; Méheut et al., 2010)。而对于 O 同位素, 我们的结果表明水相对水镁石同样会富集重的 O 同位素。通过对比水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值, 即可获得它们之间的同位素分馏系数 (表 3.2)。

表 3.2 水镁石和水在 273K~600K 下的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值和分馏值。两种不同泛函的计算结果都列于表中(PIMD-PBE0 和 PIMD-PBE)。在 PIMD 模拟过程中, 其平均压力并不是绝对的零压, 为了消除压力对同位素分馏的影响, 这里同样列出了在 300K 下校正后的

$10^3\ln(Z^{SC})_{Corrected}$ 值 (在括号中)。

Table 3.2 The predicted $10^3\ln(Z^{SC})$ (‰) of brucite and water at different temperatures (PIMD-PBE0 and PIMD-PBE). The H and O isotope fractionation factors (‰) between brucite and water at different temperatures are also presented. Note that the pressures of the PIMD simulations are not strictly zero. The values in the brackets are the $10^3\ln(Z^{SC})_{Corrected}$ values at zero pressure and 300 K.

温度(K)	水镁石		水		水镁石 vs. 水	
	$10^3\ln(Z_H^{SC})$	$10^3\ln(Z_O^{SC})$	$10^3\ln(Z_H^{SC})$	$10^3\ln(Z_O^{SC})$	$10^3\ln(\alpha_H)$	$10^3\ln(\alpha_O)$
PIMD-PBE0						
273	2757.0	73.0	2835.4	81.2	-78.3	-8.2
300	2466.1 (2466.3)	63.0 (63.0)	2527.0 (2529.9)	71.8 (71.7)	-60.9 (-63.7)	-8.7 (-8.6)
350	2045.3	49.6	2087.0	57.4	-41.7	-7.9
400	1730.8	40.2	1761.7	47.6	-30.9	-7.4
500	1295.0	28.2	1322.2	34.6	-27.2	-6.4
600	1009.6	21.1	1036.1	26.8	-26.6	-5.7
PIMD-PBE						
273	2618.6	67.4	2677.7	78.2	-59.1	-10.8
300	2339.3	58.3	2379.8	69.4	-40.5	-11.1
350	1936.1	45.8	1959.1	55.6	-23.0	-9.8
400	1635.6	37.1	1648.5	45.7	-12.9	-8.6
500	1220.3	26.1	1235.5	32.9	-15.2	-6.8
600	948.5	19.5	968.7	25.1	-20.2	-5.6

我们通过计算水镁石和水在 300K 下和不同压力下的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值来探究 H 和 O 同位素的压力效应。图 3.9 和表 3.3 展示了不同压力下的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值。对

于 H 同位素，水镁石的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值随着压力的升高而增大，而水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值则正好相反，其大小随着压力的升高明显减小。这表明水和水镁石之间的 H 同位素分馏会随着压力的升高而减小，这与前人的研究结果相似(Polyakov and Kharlashina, 1994; Horita et al. 2002)。水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值在 3GPa 下很接近，这表明如果压力进一步升高，水和水镁石之间的同位素分馏将发生反转。对于 O 同位素，水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值都随着压力的升高而增大。因此，它们之间的 O 同位素分馏随压力的变化相对 H 同位素而言很小。

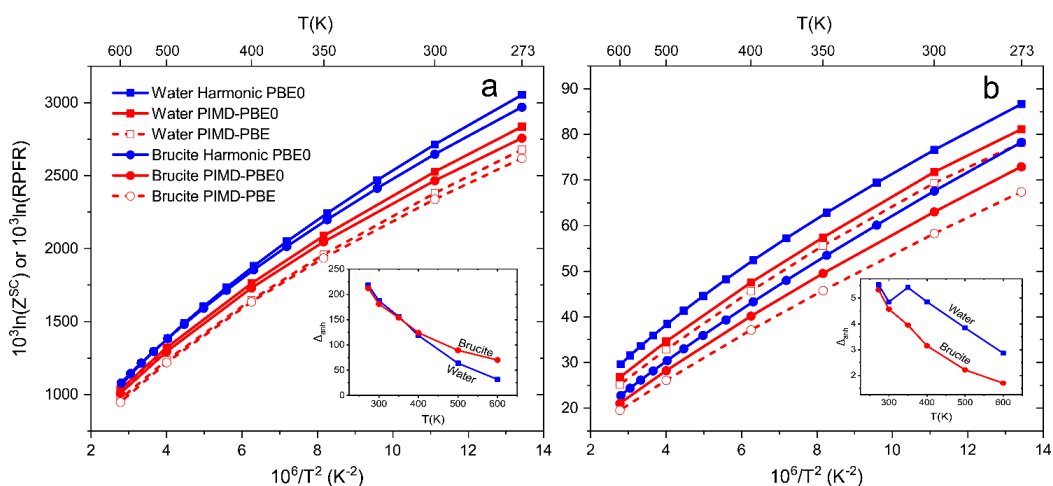


图 3.9 水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ (%) 值随温度的变化，PIMD-PBE0 和 PIMD-PBE 的结果都在图中画出。图中加入了 B-M 近似下的 $10^3\ln RPFR$ 值作为对比。嵌入图中展示的是 $10^3\ln(Z^{SC})$ 和 $10^3\ln RPFR$ 之差随温度的变化，代表了非谐效应对同位素分馏的影响。(a) H 同位素；(b) O 同位素。

Figure 3.9 The temperature dependence of $10^3\ln(Z^{SC})$ (%) of brucite and water (PIMD-PBE0 and PIMD-PBE). The harmonic RPFs in ‰ are presented for comparison. The insets represent the differences (Δ_{anh} in ‰) between harmonic RPFs and the Z^{SC} at different temperatures. (a) H isotope; (b) O isotope.

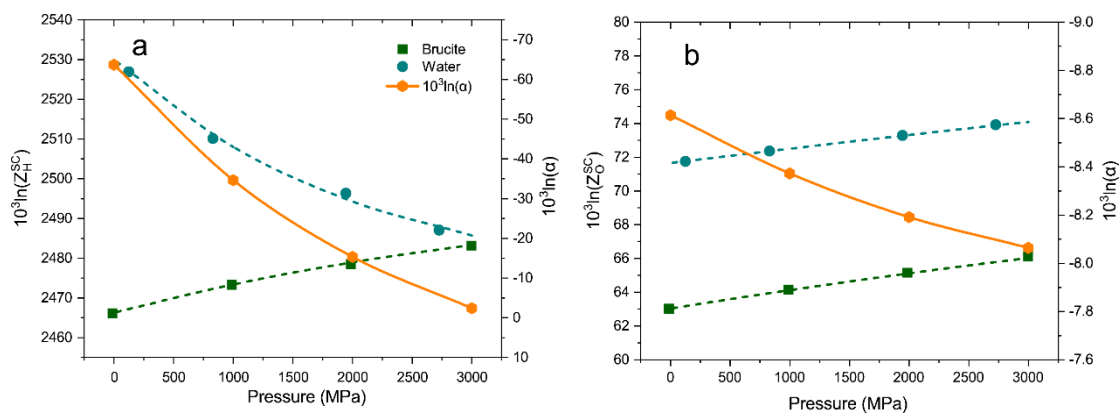


图 3.10 300 K 下水镁石和水的 $10^3\ln(Z^{SC})$ (%) 值以及不同压力下的分馏值 ($10^3\ln\alpha$) (0–3 GPa, PIMD-PBE0)。虚线代表了 $10^3\ln(Z^{SC})$ 和压力关系的拟合线。(a) H 同位素；(b) O 同位素。

Figure 3.10 The pressure dependence of $10^3\ln(Z^{SC})$ (%) of brucite and water at 300 K (0–3 GPa, PIMD-PBE0).

PIMD-PBE0). The dashed lines represent the fitting curves of the $10^3\ln(Z^{SC})$ values. The isotope fractionations at different pressures are also presented. (a) H isotope; (b) O isotope.

在图 3.10 中，水镁石和水的压力来自 PIMD 模拟，其值与我们预设的压力（即 0GPa, 1GPa, 2GPa,和 3GPa）并不完全相等，而液态水的压力与预设值差距尤为明显（表 3.3）。通过拟合 $10^3\ln(Z^{SC})$ 和压力 p 之间的关系，我们很容易地就能够将计算所得 $10^3\ln(Z^{SC})$ 值校正到预设压力下的值（表 3.3）。在校正之后，水在零压下的 $10^3\ln(Z_H^{SC})_{Corrected}$ 值为 2529.9‰，比未校正前的值(2527.0‰)大约 3‰（表 3.2）。在别的压力下，校正前后的 $10^3\ln(Z_H^{SC})$ 值相差约 2‰。对于水镁石，校正前后的 $10^3\ln(Z_H^{SC})$ 值几乎没有差异。这是因为 PIMD 压力和预设压力之间几乎没有差异。对于 O 同位素，所有的校正值都不超过 0.2‰，这表明 O 同位素的分馏对压力的变化并没有 H 同位素那么敏感。

表 3.3 300K 下水镁石和水在不同压力下的 $10^3\ln(Z^{SC})$ (‰)值。PIMD 的压力来自模拟过程中体系压力的平均，它们和预设压力值并不完全相等。 $10^3\ln(Z^{SC})_{Predicted}$ 是 PIMD 模拟所得值，而 $10^3\ln(Z^{SC})_{Corrected}$ 是通过 $10^3\ln(Z^{SC})$ 和压力 p 之间的关系*校正到预设压力的值。

Table 3.3 The calculated $10^3\ln(Z^{SC})$ values (‰) of brucite and water at different pressures (300 K, PIMD-PBE0). The PIMD pressures are estimated as the average of the pressures during the PIMD simulations, they are not strictly equal to the expected pressures. The $10^3\ln(Z^{SC})_{Predicted}$ values are obtained from PIMD simulations and the $10^3\ln(Z^{SC})_{Corrected}$ values represent the values at the expected pressures, which are estimated by the nonlinear fit of the $10^3\ln(Z^{SC})$ –pressure relations*.

压力 p (MPa)		$10^3\ln(Z^{SC})_{Predicted}$		$10^3\ln(Z^{SC})_{Corrected}$	
PIMD 压力	预设 压力	$10^3\ln(Z_H^{SC})$	$10^3\ln(Z_O^{SC})$	$10^3\ln(Z_H^{SC})$	$10^3\ln(Z_O^{SC})$
水镁石					
-12.74	0	2466.12	63.02	2466.26	63.03
988.67	1000	2473.32	64.14	2473.34	64.12
1985.25	2000	2478.51	65.16	2478.92	65.12
2995.95	3000	2483.16	66.11	2483.30	66.02
水					
125.25	0	2526.97	71.75	2529.94	71.65
829.19	1000	2510.15	72.37	2507.98	72.49
1943.83	2000	2496.35	73.30	2494.26	73.31
2725.34	3000	2487.11	73.93	2485.68	74.09

* $10^3\ln(Z^{SC})$ 和压力 p 之间的非线性拟合关系（图 3.10）为:

$$10^3\ln(Z_H^{SC})(Brucite) = 2499.467(\pm 4.47) - 33.210(\pm 4.39) \times (0.99976)^p \quad (3.7)$$

$$10^3\ln(Z_H^{SC})(Water) = 2471.390(\pm 12.56) + 58.555(\pm 11.43) \times (0.99953)^p \quad (3.8)$$

$$10^3 \ln(Z_0^{SC})(Brucite) = 93.244(\pm 5.22) - 21.598(\pm 5.21) \times (0.99996)^p \quad (3.9)$$

$$10^3 \ln(Z_0^{SC})(Water) = 75.677(\pm 0.41) - 12.645(\pm 0.41) \times (0.99991)^p \quad (3.10)$$

式中 p 代表了单位为 MPa 的压力。由于拟合的点较少，这些公式的误差较大。

3.4.5 B-M 近似下的 RPFR

表 3.4 利用 PBE0 泛函计算的水镁石的结构参数和简谐频率，前人实验和理论计算结果同样列于表中作为对比。

Table 3.4 The calculated structural parameters and vibrational frequencies for brucite compared with the experiments and previous calculations.

结构参数 (Å)	本工作(PBE0)	前人实验 ^a	前人计算(PBE) ^b
a	3.1403	3.14098	3.1917, 3.116
c	4.7165	4.7270	4.8237, 4.823
O-H	0.9600	0.9650	0.975, 0.964
Mg-O	2.0885	2.0874	2.118
频率(cm^{-1})			
Eg	284	280	264, 268
Eu	372	361	345, 349
Eu	430	416	416, 422
A1g	458	443	433, 449
A2u	494	461	470, 487
Eg	825	725	770, 767
A1g	3891	3652	3641, 3686
A2u	3933	3688	3683, 3727

^a 实验结构参数来自 [Chakoumakos et al. \(1997\)](#)；实验频率来自 [Dawson et al. \(1973\)](#)。

^b 前者来自 [Méheut et al. \(2010\)](#)，后者来自 [Reynard and Caracas \(2009\)](#)。

为了定量的评估非谐效应对同位素分馏的影响，我们利用同样的泛函(PBE0)计算了 B-M 近似下水镁石和水的 RPFR。在表 3.4 中列出了本工作计算的水镁石结构参数以及其简谐频率，前人实验结果([Chakoumakos et al., 1997](#); [Dawson et al., 1973](#))和计算结果([Méheut et al., 2010](#); [Reynard and Caracas, 2009](#))也列于表中作为对比。从表中可以看出，基于 PBE0 泛函预测的结构参数与实验值吻合的非常好。对于简谐频率，PBE0 泛函预测频率明显大于实验值。其中，与 O-H 键伸缩振动相关的两个频率和实验值相差巨大($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$)，这可能是由于非谐效应造成的。表 3.5 和图 3.9 展示了基于这些简谐频率计算的 RPFR 值。总体上，无论是 H 同位素还是 O 同位素，水的 RPFR 值都要大于水镁石的 RPFR 值，表明水相对于

水镁石更富集重的同位素。当与 PIMD-PBE0 预测的 Z^{SC} 值相比较时，我们发现 RPF_R 值明显偏大，这表明非谐效应对水镁石和水的分馏值有着明显的影响。当温度升高时，RPF_R 值逐渐趋近于 Z^{SC} 值，这和量子动能随温度的变化（图 3.6）非常相似，表明在高温下非谐效应的影响会逐渐减小。

表 3.5 不同温度下水镁石和水的 RPF_R 值。表中也列出了 H 和 O 的同位素分馏系数。对于水，其 RPF_{RH} 和 RPF_{RO} 值分别是 5×64 和 5×32 个 RPF_R 值的平均。表中分馏系数的误差来自水 RPF_R 值的标准偏差。

Table 3.5 The harmonic RPF_Rs (‰) of brucite and water at different temperatures. The H and O isotope fractionations (‰) are also presented. For water, the values of RPF_{RH} and RPF_{RO} are taken as the average of 5×64 and 5×32 RPF_R values, respectively. The errors of the isotope fractionations are taken as the standard deviations of the RPF_Rs of water.

T (K)	Brucite		Water		Brucite vs. Water	
	$10^3\ln$ (RPF _{RH})	$10^3\ln$ (RPF _{RO})	$10^3\ln$ (RPF _{RH})	$10^3\ln$ (RPF _{RO})	$10^3\ln(\alpha_H)$	$10^3\ln(\alpha_O)$
273	2969.3	78.3	3053.8	86.7	-84.5±17.0	-8.4±2.5
300	2646.9	67.6	2714.4	76.6	-67.5±14.9	-9.0±2.1
323	2414.0	60.2	2469.2	69.4	-55.2±13.9	-9.3±1.8
348	2199.2	53.5	2242.9	62.8	-43.7±13.3	-9.3±1.5
373	2014.8	48.0	2048.7	57.2	-33.9±13.1	-9.3±1.3
398	1854.9	43.3	1880.3	52.4	-25.4±13.2	-9.1±1.1
423	1714.9	39.4	1733.1	48.2	-18.1±13.4	-8.9±1.0
448	1591.6	36.0	1603.4	44.6	-11.8±13.6	-8.6±0.9
473	1482.1	33.0	1488.4	41.3	-6.3±13.8	-8.3±0.8
498	1384.2	30.4	1385.8	38.5	-1.6±13.9	-8.0±0.7
523	1296.4	28.2	1293.8	35.9	2.6±14.1	-7.7±0.6
548	1217.0	26.2	1210.9	33.6	6.1±14.1	-7.4±0.6
573	1145.1	24.4	1135.9	31.5	9.2±14.2	-7.1±0.5
598	1079.6	22.8	1067.7	29.6	11.9±14.2	-6.9±0.5
623	1019.7	21.3	1005.6	27.9	14.2±14.1	-6.6±0.4

3.5 讨论

3.5.1 H 同位素的压力效应

许多前人的实验和理论工作都研究过压力效应对水镁石和水之间 H 同位素分馏的影响(Polyakov and Kharlashina, 1994; Polyakov et al., 2006; Horita et al., 1999;

2002; 2010; 2018)。其中，实验工作研究的情况主要集中在 200–600 °C 和 0–800 MPa 的条件下。同位素分馏的压力效应主要通过一定压力(p_g)下的 RPF_R 值和参考压力(p_{ref})下的 RPF_R 之比来衡量，即 $10^3 \ln\left(\frac{RPF_{R_{p_g}}}{RPF_{R_{p_{ref}}}}\right)$ 。在本工作中，我们仅考虑了 300K 下 0–3 GPa 的情况（表 3.3；图 3.10）。对于水镁石和水的 $10^3 \ln(Z_H^{SC})$ 值，我们发现除了水的 $10^3 \ln(Z_H^{SC})$ 值随着压力的升高而降低外，别的 $10^3 \ln(Z_H^{SC})$ 值都随着压力的升高而增大。这与液态水中 H₂O 的摩尔体积(V)比 D₂O 的摩尔体积小有关，因为这会导致 RPF_R 相对于压力的偏微分小于 0，即 $\left(\frac{\partial \ln(RPF_R)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nRT} < 0$ （其中 $\Delta V = V^* - V$ ，代表 D₂O 和 H₂O 摩尔体积之差）(Clayton et al., 1975; Polyakov, 1998)。然而，对于别的大多数情况而言， $\left(\frac{\partial \ln(RPF_R)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nRT}$ 的值一般是大于 0 的，这也就解释了为什么水的 $10^3 \ln(Z_H^{SC})$ 值会随着压力的升高而降低。前人的研究工作同样也发现了水 $10^3 \ln(Z_H^{SC})$ 值的特殊情况 (Polyakov and Kharlashina, 1994; Horita et al. 2002)。

Horita et al. (2002) 用理论计算的方法研究了水镁石的 RPF_R 随压力的变化，他们发现当压力从 0MPa 增加到 800MPa 时，水镁石的 $10^3 \ln(RPF_R)$ 值增加了 12.58‰（即在 300K 下， $10^3 \ln\left(\frac{RPF_{R_{p=800}}}{RPF_{R_{p=0}}}\right) = 12.58\text{‰}$ ）。Zhu et al. (2019) 报道了类似的研究工作，并且他们还考虑了非谐效应对压力效应的影响，他们预测的压力效应和 Horita et al. (2002) 的结果非常相似 ($10^3 \ln\left(\frac{RPF_{R_{p=800}}}{RPF_{R_{p=0}}}\right) = 12.17\text{‰}$)。Reynard and Caracas (2009) 利用准简谐近似研究了水镁石中 H 同位素的压力效应，他们计算得 $10^3 \ln\left(\frac{RPF_{R_{p=800}}}{RPF_{R_{p=0}}}\right) = 10.39\text{‰}$ 。在本工作中，我们利用 PIMD 模拟计算得 $10^3 \ln\left(\frac{Z_{H,p=800}^{SC}}{Z_{H,p=0}^{SC}}\right) = 5.8 \pm 4.5\text{‰}$ ，压力效应对同位素分馏的影响和前人的预测在同一方向，但是其值要明显小一些。对于液态水，Polyakov et al. (2006) 基于水的状态方程并用理论方法预测了水中 H 同位素的压力效应 (0–100 MPa)。他们发现水的 $10^3 \ln\left(\frac{RPF_{R_{p=100}}}{RPF_{R_{p=0}}}\right)$ 值在 30°C 下为 -0.9‰，而在 10°C 下为 -1.4‰（见 Polyakov et al., 2006 中的 Fig. 6）。在本工作中，我们预测的 $10^3 \ln\left(\frac{Z_{H,p=100}^{SC}}{Z_{H,p=0}^{SC}}\right)$ 值在 300K 下为 $-2.7 \pm 12.6\text{‰}$ ，这与前人的结果相近。图 3.10 中同样也展示了水镁石和水间同位

素分馏随压力的变化。水镁石和水之间的 H 同位素分馏从 0GPa 下的-63.7‰增加到了 3GPa 下的-2.4‰。随着压力的进一步升高，水镁石和水之间的 H 同位素分馏很可能发生反转，这个趋势和 Horita et al. (2010)的研究结果相似，表明水镁石和水之间的 H 同位素分馏在高压下和常压下会有明显的不同。

前人的工作同样研究了矿物-水体系之间 O 同位素分馏的压力效应，他们发现在 400–700°C 和 0–2.2GPa 的情况下，O 同位素分馏的压力效应几乎可以忽略 (e.g., Clayton et al., 1975; Matsuhisa et al., 1979; Matthews et al., 1983a; 1983b)。然而，Polyakov and Kharlashina (1994)和 Polyakov (1998)发现矿物中的 O 同位素分馏存在可检测到的压力效应。在本工作中，PIMD 计算的水镁石和水的 $10^3\ln(Z_{\text{O}}^{\text{SC}})$ 值会随着压力的升高而增大 (图 3.10; 表 3.3)。在 300K 下，我们预测的水镁石和水的 $10^3\ln\left(\frac{Z_{\text{O},p=3000}^{\text{SC}}}{Z_{\text{O},p=0}^{\text{SC}}}\right)$ 值分别为 2.99‰和 2.44‰，这明显的小于 H 同位素的压力效应，表明 O 同位素分馏对压力的变化并没有 H 同位素那么敏感。并且，由于水镁石和水的 $10^3\ln\left(\frac{Z_{\text{O},p=3000}^{\text{SC}}}{Z_{\text{O},p=0}^{\text{SC}}}\right)$ 值非常接近，这使得它们之间 O 同位素分馏随压力的变化非常小，当压力从 0GPa 上升到 3GPa 时，O 同位素的分馏从-8.62‰ 增加到-8.07‰。在高温情况下，O 同位素分馏的压力效应可能会更小，这可能就是前人工作没有发现 O 同位素分馏存在压力效应的的原因。

3.5.2 非谐效应对同位素分馏的影响

在本工作中，我们分别利用 PIMD 方法和基于 B-M 近似的方法计算了水镁石和水之间的 H 和 O 同位素分馏。两种方法都使用了 PBE0 泛函，这使得我们计算得到的 Z^{SC} 和 RPFR 可以相互比较。如图 3.9 中所示，考虑了非谐效应之后，会导致水镁石和水的 RPFR 值都有明显的下降，这表明这两种物质中的 H 和 O 同位素分馏都明显受非谐效应的影响。这与 Dupuis et al. (2017)对 Li 同位素分馏的研究结果不同，他们发现溶液中的 Li^+ 的 RPFR 值明显受非谐效应的影响，而 Li_2O 晶体的 RPFR 值受非谐效应影响很小。

在这里，我们使用和 Dupuis et al. (2017) 类似的方法来研究非谐效应对同位素分馏的影响，其大小可以通过计算 Z^{SC} 和 RPFR 之差来量化，即 $\Delta_{\text{anh}} = 10^3\ln(\text{RPFR}) - 10^3\ln(Z^{\text{SC}})$ 。 Δ_{anh} 的值随温度的变化可以在图 3.9 嵌套图中找到。对

于 H 同位素, 水的 Δ_{anh} 的值从 273K 下的~218‰下降到 600K 下的~32‰。水镁石的 Δ_{anh} 值在温度低于 400K 的情况下和水的非常接近, 这表明在这个温度区间计算同位素分馏的时候, 非谐效应的影响大部分将被抵消(Méheut et al., 2010; Webb and Miller, 2014)。然而, 在温度大于 400K 的情况下, 水镁石和水的 Δ_{anh} 值出现明显的差异, 这会导致高温下非谐效应的影响仅有部分能被抵消。对于 O 同位素, 非谐效应对 RPF_R 的影响同样明显。对于水, 其 Δ_{anh} 值在 273K 为 5.5‰, 而在 600K 下为 2.9‰。水镁石的 Δ_{anh} 值在温度小于 300K 的情况下和水的非常相似, 但是随着温度的升高, 二者的 Δ_{anh} 值出现明显差异, 这和 H 同位素的情况非常相似, 表明非谐效应对 O 同位素分馏的影响在低温下会被抵消, 而在高温下仅部分被抵消。然而, 值得注意的是, 我们在计算 RPF_R 时所用的结构都是常温下的结构, 忽略了温度的升高对体积的影响。如图 3.5 中所示, 温度对水镁石和水的体积都有着明显的影响。其中, 温度对液态水体积的影响尤为明显。由于压力效应的影响(图 3.10), 这将会导致我们计算的水在高温下的 RPF_H 会被低估, 而其 RPF_O 和水镁石的 RPF_R 值会被高估。因此, 水镁石和水的 Δ_{anh} 值在高温下不同很可能是由这个原因造成的。鉴于此, 我们认为非谐效应对水镁石和水的 RPF_R 值的影响很可能是相近的, 在计算同位素分馏的时候, 其影响大部分将被抵消(Méheut et al., 2010)。其中的重点是需要考虑物质的热膨胀对 RPF_R 值的影响。总的来说, 由于水镁石和水在低温下 Δ_{anh} 值相近, 会使得在这个温度范围内 PIMD 计算的分馏系数和基于 B-M 的分馏系数相近。

为了进一步研究非谐效应的影响, 我们利用 DPMD 和 PIMD 模拟数据计算了水镁石和水中的 H 原子在常温下的振动态密度(PVDOS)(图 3.11)。我们使用 *nMoldyn* 软件(Róg et al., 2003)来计算 H 原子的 PVDOS。对于水中的 H 原子, 其 PVDOS 主要有三个波段(图 3.11a), 它们分别代表了液态水中 H₂O 分子间的振动(intermolecular vibration)和分子内的剪式振动(bending vibration)和伸缩振动(stretching vibration)。这些波峰的位置和前人经典分子动力学的模拟结果一致(Praprotnik et al., 2004)。对于水镁石中的 H, 其 PVDOS 同样包含三个波段(图 3.11b)。与水的 PVDOS 相比, 其对应伸缩振动的波峰在更高频率波段, 表明水镁石中 O-H 共价键比水中的更强, 所以有较高频率。而其剪式振动波峰则在更低频率波段, 这是因为水镁石中的 O 与 H 和 3 个 Mg 原子形成了四个共价键, 使得剪式振动比液态水中弱。同样的由于水镁石中结构比液态水稳定, 导致水镁

石中 H 的分子间振动的波峰在更低频率波段。

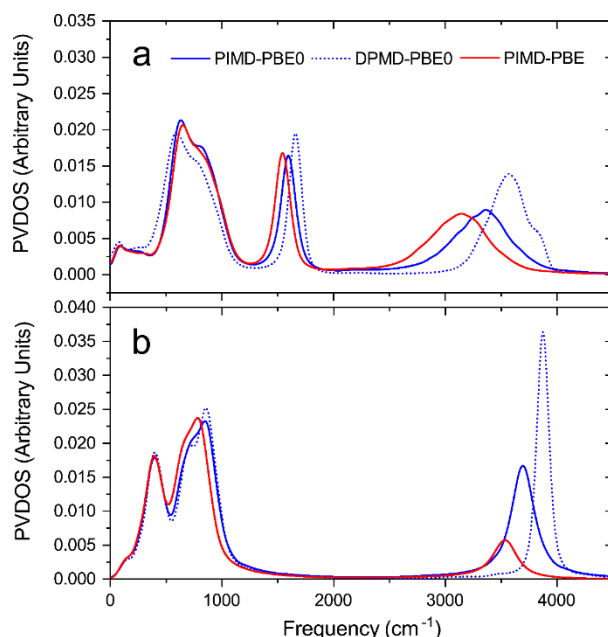


图 3.11 水镁石和水中 H 原子在 300K 下的振动态密度(PVDOS)。PIMD-PBE0, DPMD-PBE0 和 PIMD-PBE 的结果均画入了图中作为对比。(a) 水; (b) 水镁石。

Figure 3.11 The PVDOS of the H atoms in water and brucite at 300 K. The curves generated from PIMD-PBE0, DPMD-PBE0, and PIMD-PBE trajectories are presented for comparison. (a) Water; (b) Brucite.

我们可以通过对比图 3.11 中 PIMD-PBE0 和 DPMD-PBE0 的 PVDOS 的差异来研究非谐效应对两种物质中振动性质的影响。对于液态水, 考虑了非谐效应会导致剪式振动和伸缩振动的减弱, 以及分子间振动的增强。这表明非谐效应会削弱水中的 O-H 共价键, 而增强水分子间的氢键(O...H) (e.g., Wang et al., 2014; Ceriotti et al., 2016)。同样的, 非谐效应对水镁石中 H 原子的振动也有着明显的影响。非谐效应会削弱水镁石中的 O-H 共价键, 进而导致伸缩振动频率减小。但是在低频率波段, PIMD 和 DPMD 的 PVDOS 基本重合, 仅在波峰高度有着一些小的差异。通过这些对比我们发现非谐效应会削弱伸缩振动和剪式振动, 由于这两种振动模式和同位素分馏息息相关, 最终导致 PIMD 计算所得的 Z^{SC} 值明显比基于 B-M 近似的 RPF 值偏小 (图 3.9)。

3.5.3 水镁石和水间的 H 同位素分馏

在图 3.12 中, 我们对比了本工作计算所得的 H 同位素分馏和前人实验和理

论计算的结果。由图可知，PIMD-PBE 和 PIMD-PBE0 计算的分馏系数有着明显的差异，其中 PIMD-PBE0 的结果明显更接近于实验值。前人的 FP-PIMD 工作 (Wang et al., 2014) 也发现了使用杂化泛函能够有效的提高 PIMD 计算的同位素精度，这与本工作的结果相似。此外，Wang et al. (2014) 还发现了使用 PBE 泛函会过高的估计体系中质子(H)的迁移概率，从而造成其预测的 O-H 共价键振动频率偏低，最终导致 PBE 泛函预测的同位素分馏系数与实验值完全相反。在本工作中，我们同时使用了 PIMD-PBE 和 PIMD-PBE0 计算了水镁石和水中 H 原子的 PVDOS(图 3.11)。从图中可知，PIMD-PBE 预测的伸缩振动和剪式振动频率明显的小于 PIMD-PBE0 预测的频率，这表明 PIMD-PBE 高估了水镁石和水中质子的迁移概率，最终计算获得了偏小的 Z^{SC} 值(图 3.9; 表 3.2)。

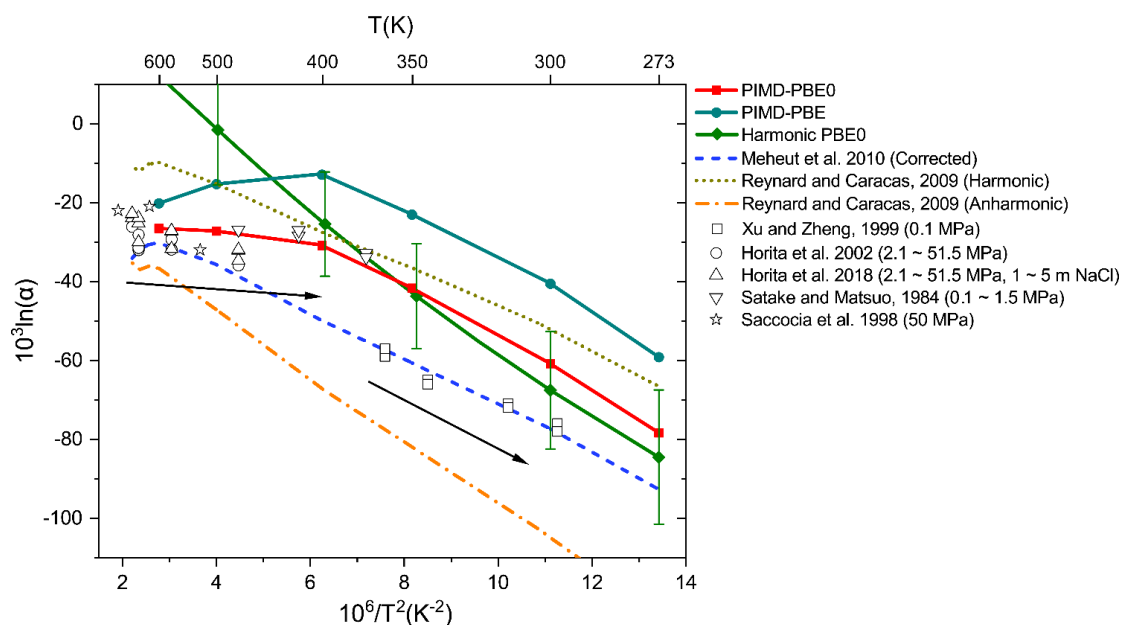


图 3.12 水镁石和水间的 H 同位素分馏(‰)。基于 PIMD 和 B-M 近似下的结果均列于图中作为对比。图中同样包括了前人实验(Satake and Matsuo, 1984; Saccocia et al., 1998; Xu and Zheng, 1999; Horita et al., 2002; 2018)和理论计算(Reynard and Caracas, 2009; Méheut et al., 2010)的结果。对于实验结果，图中仅加入了低压下(≤ 51.5 MPa)的结果。图中黑色的箭头代表了水镁石和水间分馏系数在高温和低温情况下的趋势。

Figure 3.12 The PIMD and harmonic H isotope fractionation factors (‰) between brucite and water. Previous experimental (Satake and Matsuo, 1984; Saccocia et al., 1998; Xu and Zheng, 1999; Horita et al., 2002; 2018) and theoretical (Reynard and Caracas, 2009; Méheut et al., 2010) results are presented for comparison. For experiments, only the low-pressure (≤ 51.5 MPa) data are presented. The black arrows denote the two-part $10^3 \ln(\alpha)$ -temperature relations for the D/H isotope fractionation.

在低温下(<400K), PIMD-PBE0 计算的 H 同位素分馏和基于 B-M 近似的结果相近(图 3.12), 这是由于在低温下水镁石和水的 Δ_{anh} 值相近, 在计算同位素分馏系数的时候, 非谐效应的影响基本都被抵消掉了(图 3.9)。在高温下, PIMD-PBE0 的结果比基于 B-M 近似的结果偏负, 这是由于非谐效应的影响仅部分被抵消。如 3.5.2 中所述, 在所有的温度下, 非谐效应对水镁石和水的 RPFR 值的影响可能是相似的, 如果在计算高温下 RPFR 值时考虑了热膨胀效应, 非谐效应对 RPFR 值的影响很可能被抵消掉, 那么基于 B-M 近似的同位素分馏和 PIMD 的结果可能会很接近。无论如何, 通过以上的对比, 我们发现基于 B-M 近似的同位素分馏的精度取决于水镁石和水的 Δ_{anh} 值大小是否相近, 如果相近, 非谐效应的影响则会被抵消掉。

前人的一系列实验工作已经测定了水镁石和水在不同温度和压力下的 H 同位素分馏(Satake and Matsuo, 1984; Saccocia et al., 1998; Xu and Zheng, 1999; Horita et al., 1999; 2002; 2018)。根据这些实验数据, 水镁石和水间 H 同位素分馏系数与温度的关系可分为两部分(图 3.12): 1) 在低温下(< 100°C), H 同位素分馏明显受温度的影响, 温度越高分馏系数绝对值越小。2) 在高温下(> 100°C), 分馏系数随温度的变化相对低温情况明显减弱。在本工作中, 基于 B-M 近似下的同位素分馏系数在低温下和实验值(Xu and Zheng, 1999)相近, 这是由于低温下非谐效应的影响都被抵消掉了。在高温下, 由于非谐效应的影响仅部分被抵消, 所以基于 B-M 近似下的同位素分馏系数明显偏离实验值。而 PIMD-PBE0 模拟的结果则成功的预测了同位素分馏系数和温度之间的关系, 且在高温下和实验结果吻合的很好(> 100 °C) (Satake and Matsuo, 1984; Saccocia et al., 1998; Horita et al., 2002; 2018)。然而, 在常温下, PIMD-PBE0 的结果和实验值之间的偏差超过了 10‰(-63.7‰ vs. -77‰)。这一偏差可能和 PIMD 模拟过程中的误差有关。

在本工作, PIMD 模拟的误差可能和压力效应相关, 因为这些模拟其平均压力并不是严格的零压。比如, 在 300K 下我们预测的水镁石和水之间的分馏系数为-60.9‰(表 3.2), 它们对应的水镁石和水 PIMD 模拟的平均压力为-12.74MPa 和 125.25MPa。我们利用同位素分馏系数和压力之间的关系(表 3.3) 将分馏值校正到零压下, 得到的分馏系数为-63.7‰(表 3.2), 这表明 PIMD 模拟平均压力不为零对同位素分馏的影响在 *permil* 级别, 但是这样的影响不足以解释 PIMD-PBE0 结果和 Xu and Zheng (1999)结果超过 10 *permil* 的差异。此外, 大部分 PIMD

模拟的平均压力都小于 65MPa (除了液态水在 273K 和 300K 的压力超过了 200MPa), 这样小的压力差对同位素分馏的影响更小, 表明实验和理论计算误差不是由 PIMD 模拟的平均压力不为零造成的。

PIMD 模拟另一项潜在的误差可能来自波恩-奥本海默近似的应用, 该近似使得我们在模拟量子体系的时候可以把原子核和电子分开来模拟。在本工作, 我们使用 FPMD 方法来产生训练数据, 而 FPMD 是基于波恩-奥本海默近似的, 并且在训练 DPMD 势能模型的时候, 我们假设不同的同位素异数体(isotopologue)的势能是相同的。这在大多数情况下是没有问题的, 然而, 对于一些含轻元素(如 H)的体系, 忽略同位素异数体间势能的差异会为同位素分馏系数的预测带来明显的误差(Zhang and Liu, 2018; Turner et al., 2021)。在这里我们计算了水镁石和水分子簇的对角波恩-奥本海默校正(diagonal Born-Oppenheimer corrections) (Born and Huang, 1956), 我们发现对角波恩-奥本海默校正同样没办法解释实验和理论计算结果在常温下的差异 (具体见 Gao et al., 2023), 这表明实验和理论计算的差异并不是由波恩-奥本海默近似造成的。

前人在研究液态水和水分子之间 H 同位素分馏的时候, 发现水和水分子之间总的同位素分馏是水分子中三个不同方向的分馏之和(Markland and Berne, 2012; Wang et al., 2014), 即平行于 O-H 共价键方向和另外两个垂直于 O-H 共价键方向。平行于 O-H 共价键方向的分馏是负值, 而垂直于 O-H 共价键方向的两个分馏值是正的。在本工作中, 水镁石和水之间的 H 同位素分馏同样可以分为两个不同方向分馏之和, 即平行于 O-H 共价键方向和垂直于 O-H 共价键方向。平行于 O-H 共价键方向的分馏和 O-H 键的伸缩振动密切相关, 而垂直于 O-H 共价键方向的分馏和分子间的振动及剪式振动密切相关。通过研究水镁石和水中 H 的 PVDOS (图 3.11), 我们发现水镁石中的 O-H 共价键比水中的更强, 而氢键则比水中的弱, 这表明平行于 O-H 共价键方向的水镁石-水同位素分馏为正值, 而垂直于 O-H 共价键方向的分馏是负值。但是由于负值的绝对值更大, 两者相互抵消, 最终造成总的 H 同位素分馏为负值。Wang et al. (2014)利用几个不同的泛函(PBE, BLYP, PBE0 和 B3LYP)预测了液态水和水分子之间的 H 同位素分馏, 他们发现在常温下不泛函预测分馏值差别非常大(-17‰ ~ 102‰)。他们认为 PIMD 预测的分馏值的精度取决于 DFT 泛函预测质子位置的精度。PBE 泛函过分的高估了体系中 H 的迁移概率, 而别的几个泛函预测的相对要准确一些。

他们 PBE0 泛函预测的结果和实验值相差约 17%，和本工作中 PIMD-PBE0 预测结果和实验值的差异很像。因此，我们认为本工作和 Xu and Zheng (1999) 预测的分馏系数在低温下的差异很可能和 PBE0 泛函中的近似相关，也许只有使用更精确的泛函或者更高级的理论方法来计算才能消除这一部分误差。然而，由于计算条件的限制，目前这些泛函很难应用到凝聚态物质的 FPMD 的模拟当中。

3.5.4 水镁石和水间的 O 同位素分馏

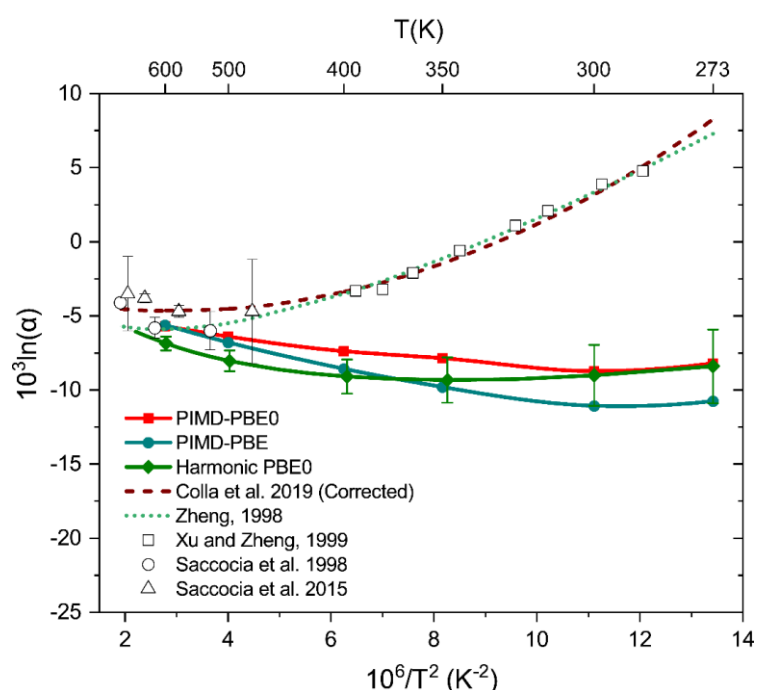


图 3.13 水镁石和水之间的 O 同位素分馏(‰)。PIMD 和基于 B-M 近似的结果以及前人实验 (Saccocia et al., 1998; 2015; Xu and Zheng, 1999) 和理论计算 (Zheng, 1998; Colla et al., 2019) 结果都加入了图中作为对比。

Figure 3.13 The PIMD and harmonic $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope fractionation factors (‰) between brucite and water. Previous experimental (Saccocia et al., 1998; 2015; Xu and Zheng, 1999) and theoretical (Zheng, 1998; Colla et al., 2019) results are presented for comparison.

在本工作中，我们同样使用 PIMD 方法和基于 B-M 近似的方法预测了的水镁石和水之间的 O 同位素分馏（图 3.13）。与 H 同位素分馏相似，PIMD-PBE 预测的分馏值和 PIMD-PBE0 预测的有着明显的差异，且 PIMD-PBE0 预测的分馏值更接近于实验值。在低于 300K 的情况下，基于 B-M 近似的分馏值和 PIMD-PBE0 预测的结果基本相同，然而在高温下却有着明显的差异。这是因为低温下非谐效应的影响基本都被抵消了，而高温下仅部分被抵消。当与实验值对比时

(Saccocia et al., 1998; 2015; Xu and Zheng, 1999), 我们发现 PIMD-PBE0 的结果在高于 200°C 下时和实验值基本吻合, 但是和低温下的实验值有着明显的差异。在常温下, 本工作预测的分馏值和前人实验值(Xu and Zheng, 1999)相差超过了 10‰。PIMD 模拟过程中非零的平均压力对同位素分馏系数的影响不超过 0.1‰(表 3.3)。而在本工作研究的温度范围内(273K ~ 600K), 由波恩-奥本海默近似带来的误差不会超过 0.3‰(见 Gao et al., 2023), 这些误差都不足以解释低温试验和本工作结果之间的差异。和 H 同位素相似, 这些差异很有可能和 DFT 泛函中存在的近似有关。无论如何, 本工作的计算结果在高温下和实验值吻合的很好, 这表明本工作所使用的方法有着广泛的应用前景。

3.5.5 对俯冲带中 H 同位素分馏的启示

H 同位素分馏常被应用于示踪俯冲带中地表水和深部水的循环过程(e.g., Shaw et al., 2008; 2012; Alt et al., 2012; Walowski et al., 2015; Dixon et al., 2017; Kuritani et al., 2021)。在俯冲过程中, 存在于深海沉积物以及蛇纹石化洋壳中的水会随着压力的升高而脱离俯冲板片。根据已有的含水矿物和水的实验分馏数据(e.g., Suzuoki and Epstein, 1976; Sakai and Tatsumi, 1978; Graham et al., 1980; 1984; Saccocia et al., 2009), 目前许多工作都认为俯冲板片中含水矿物的脱水过程会带走 D/H 比值偏大的水, 而残留在俯冲板片中并被带到地幔深部的水的 D/H 比值会很小。然而, 这些工作都忽略了 H 同位素分馏的压力效应。比如, Walowski et al. (2015)通过模拟俯冲过程中释放的水的 D/H 比值来解释来自 Cascade 岛弧的熔融包裹体的 H 同位素组成。他们使用了前人在低压下的实验分馏系数, 且忽略了压力对分馏系数的影响。在本工作中, 我们发现 H 同位素的分馏对压力的变化极为敏感, 在常温和 0GPa 下, 水镁石和水之间的 H 同位素分馏系数为 -63.7‰, 而在 3GPa 下, 分馏系数增加到-2.4‰ (图 3.10)。同样的, Horita et al., (2002)发现水镁石和水间的 H 同位素分馏在 2.1MPa 和 800MPa 压力下的差异超过了 15‰(温度为 380°C)。俯冲板片中常见的含水矿物, 如角闪石, 蛇纹石, 绿帘石等, H 在其中都是以羟基形式存在, 和水镁石中的 H 非常相似, 这些矿物在脱水过程中的 H 同位素分馏很可能也与压力密切相关, 这表明在研究过程中如果仅用低压下的分馏数据可能会带来巨大的误差。因此, 在脱水过程中释放的水的 D/H 比值, 以及由俯冲板片带到地幔深部的水的 D/H 比值可能和前人工作模

拟的值完全不同。本工作仅研究了常温下，水镁石和水间 H 同位素分馏的压力效应(300 K, 0–3 GPa)，学界内需要有更全面的工作来系统的研究含水矿物和水之间 H 同位素分馏的压力效应,为研究地表和地幔水循环提供重要的基础数据。

3.6 小结

本工作利用 PIMD 的方法预测了水镁石和水之间的 H 和 O 同位素分馏。为了定量的研究非谐效应对同位素分馏的影响，我们还利用基于 B-M 近似的方法计算了两种物质间的分馏系数。根据计算结果，我们发现水镁石和水中的 H 和 O 同位素分馏都明显的受非谐效应的影响。然而，由于非谐效应对水和水镁石 RPF_R 值的影响非常接近，在计算同位素分馏的时候很可能都被抵消掉。在另一方面，PIMD-PBE 计算的结果明显的偏离实验结果，这是由于 PBE 泛函无法精确预测体系中 H 原子的位置。对于 PIMD-PBE0，无论是 H 同位素还是 O 同位素，其预测的结果与高温下同位素交换实验的结果吻合，但是却明显的偏移低温下合成实验的结果。低温下的差异可能是由 PBE0 泛函中存在的近似造成的，也可能和实验中的误差相关。此外，我们同样研究了 H 和 O 同位素分馏的压力效应。我们发现 H 同位素分馏对压力变化非常敏感，而 O 同位素分馏受压力的影响则较小。在常温下，水镁石和水之间的分馏系数可能在超过 3GPa 的压力下发生分馏反转，这表明在地球深部含水矿物和流体间的 H 同位素分馏可能和地表情况完全不同，这对研究地球水循环有着重要的意义。

本工作创造性的结合了 PIMD 和 DPMD 势能模型，有效的解决了 PIMD 计算过慢的问题。PIMD 模拟结合一种合适的泛函(能够精确预测质子位置)能够有效的考虑非谐效应对同位素分馏系数的影响，这使得该方法具有广泛的应用前景。对于许多前人无法计算的体系，比如矿物、溶液等，只要获得其势能模型，则可使用 PIMD 方法来计算它们之间的同位素分馏。

相关研究成果已发表在 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 上(Gao et al., 2023)。

第四章 主要结论

为了探索能够精确而有效地计算同位素分馏的方法，我们选择了 Br 和 H 同位素体系作为研究对象。对于 Br 同位素，我们在简谐近似下利用周期性方法计算了不同含 Br 物质之间的分馏系数。而对于 H 同位素，我们利用 PIMD 方法计算了水镁石和水之间的同位素分馏。机器学习力场的引入不仅大大的加速了 PIMD 的计算速度，同时也使得 PIMD+ML-FF 的方法在预测同位素分馏方面有着广阔的应用前景。在本工作中的理论计算基本都给出了合理的结果，证明了本工作使用方法的可靠性，并且通过我们的研究，得出以下结论：

(1) 对于一般矿物-溶液体系同位素分馏（如 Br）的计算，周期性方法是较为严谨且十分适合的，且该方法同样适用于简单气体分子。本工作中 Br 同位素分馏的计算和前人实验和计算工作吻合，证明了周期性方法的可靠性。

(2) 由于溶液的结构具有短程有序而长程无序的特征，因此需要利用第一性原理的分子动力学方法（FPMD）模拟其结构，并采样，再计算其约化配分函数（RPFR）。

(3) 盐类物质在沉积过程中造成的 Br 同位素分馏很有限（1‰），不足以解释自然样品观测到的 Br 同位素组成。根据本工作的计算，我们认为自然样品中的 Br 同位素分馏很可能受到了氧化还原过程的影响，如此即可解释自然样品中的 Br 同位素变化范围过大的问题。

(4) 对于明显受非谐效应影响的体系，PIMD 方法是目前较为先进（state-of-the-art）的方法。本工作引入了机器学习力场，能够有效的提高计算速度，且计算结果和前人实验结果吻合的较好，这意味着该方法有着很好的普适性和广泛的应用前景。

(5) 水镁石和水中的 H 和 O 同位素分馏都明显受非谐效应的影响，在计算的时候需要仔细的考虑非谐效应。不过，如果非谐效应对两种物质 RPFR 值的影响相近，非谐效应可能会被抵消掉。在这样的情况下，基于简谐近似的计算也有可能得到合理的结果。

(6) PIMD 模拟能够有效地考虑非谐效应，但是其精度很大程度上取决于所使用泛函的精度，即预测体系中 H 原子位置的精度。

(7) H 同位素分馏对压力的变化非常敏感，在高压下水镁石和水之间 H 同

位素分馏会发生反转，而压力对 O 同位素分馏的影响则很小。这表明在地球深部含水矿物和流体间的 H 同位素分馏可能和地表情况完全不同，由俯冲板片带到地球深部的水可能并没有前人认为的那么“轻”。

参考文献

- Adamo C. and Barone V. (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110.
- Agron P. A. and Busing W. R. (1985) Magnesium dichloride hexahydrate, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, by neutron diffraction. *Acta Cryst. C*, 41: 8–10.
- Akai N., Wakamatsu D., Yoshinobu T., Kawai A. and Shibuya K. (2010) Matrix-isolation infrared spectra of HOBr and HOBrO produced upon VUV light irradiation of HBr/O₂/Ne system. *Chem. Phys. Lett.* 499, 117-120.
- Alabaster C. J. (1977) An occurrence of brucite at Merehead Quarry, Cranmore, Somerset. *Mineral. Mag.* 41, 406–408.
- Alt J. C., Garrido C. J., Shanks W. C., Turchyn A., Padrón-Navarta J. A., López Sánchez-Vizcaíno V., Gómez Pugnaire M. T. and Marchesi C. (2012) Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. *Earth Planet. Sci. Lett.* 327–328, 50–60.
- Anbar A. D., Jarzecki A. A. and Spiro T. G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 825–837.
- Bagheri R., Nadri A., Raeisi E., Eggenkamp H. G. M., Kazemi G. A. and Montaseri A. (2014) Hydrochemistry and isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{81}\text{Br}$) applications: clues to the origin of saline produced water in a gas reservoir. *Chem. Geol.* 384, 62–75.
- Balan E., Créon L., Sanloup C., Aléon J., Blanchard M., Paulatto L. and Bureau, H. (2019) First-principles modeling of chlorine isotope fractionation between chloride-bearing molecules and minerals. *Chem. Geol.* 525, 424–434.
- Bartók A. P., Payne M. C., Kondor R. and Csányi G. (2010) Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons. *Phys. Rev. Lett.* 104, 136403.
- Behler J. and Parrinello M. (2007) Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 98, 146401.
- Bigeleisen J. and Mayer M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261.
- Bigeleisen J. (1996) Nuclear size and shape effects in chemical reaction. Isotope chemistry of the heavy elements. *J. Am. Chem. Soc.* 118:3676–3680.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73(21): 6565–6578.
- Blanchard, M., Dauphas, N., Hu, M.Y., et al., 2015. Reduced partition function ratios of iron and oxygen in goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 19-33.
- Blanchard M., Balan E. and Schauble E. A. (2017) Equilibrium fractionation of non-traditional isotopes: a molecular modelling perspective. *Rev. Min. Geochem.* 82, 27–63.

- Bobrowski N., Hönninger G., Galle B. and Platt U. (2003) Detection of bromine monoxide in a volcanic plume. *Nature* 423, 273–276.
- Born K. and Huang K. (1956) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University, New York.
- Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C. and Frapé S. K. (2011) Salt waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): origin and evolution. *Aquat. Geochem.* 17, 71–108.
- Bowles J. F. W., Howie R. A., Vaughan D. J. and Zussman J. (2011) *Rock-forming minerals Vol. 5A – Non-silicates: oxides, hydroxides, and sulphides*. The Geological Society, London, ISBN 978-1-86239-315-8, 920 pp.
- Braitsch O. (1962) *Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten*. Springer.
- Butler J. H. (2000) Atmospheric chemistry: better budgets for methyl halides? *Nature* 403 (6767) 260–261.
- Ceriotti M., Parrinello M., Markland T. E. and Manolopoulos D. E. (2010) Efficient stochastic thermostating of path integral molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 133, 124104.
- Ceriotti M. and Markland T. E. (2013) Efficient methods and practical guidelines for simulating isotope effects. *J. Chem. Phys.* 138, 014112.
- Ceriotti M., More J. and Manolopoulos D. E. (2014) i-PI: A Python interface for ab initio path integral molecular dynamics simulations. *Comp. Phys. Comm.* 185, 1019–1026.
- Ceriotti M., Fang W., Kusalik P. G., McKenzie R. H., Michaelides A., Morales M. A. and Markland T. E. (2016) *Nuclear Quantum Effects in Water and Aqueous Systems: Experiment, Theory, and Current Challenges*. *Chem. Rev.* 116(13):7529–50.
- Chakoumakos B., Loong C. K. and Schultz A. (1997) Low temperature structure and dynamics of brucite. *J. Phys. Chem. B* 101, 9458–9462.
- Chacko T., Cole D. R. and Horita J. (2001) Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 43, 1–81.
- Chen L. Z., Ma T., Du Y., Yang J., Liu L., Shan H. M., Liu C. F. and Cai H.S. (2014) Origin and evolution of formation water in North China Plain based on hydrochemistry and stable isotopes (^2H , ^{18}O , ^{37}Cl and ^{81}Br). *J. Geochem. Explor.* 145, 250–259.
- Cheng B. and Ceriotti M. (2014) Direct path integral estimators for isotope fractionation ratios. *J. Chem. Phys.* 141, 244112.
- Chmiela S., Tkatchenko A., Sauceda H. E., Poltavsky I., Schütt K. T. and Müller K. R. (2017) Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields. *Sci. Adv.* p. e1603015.
- Clayton R. N., Goldsmith J. R., Karel K. J., Mayeda T. K. and Newton R. C. (1975) Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1197–1201.
- Colla C. A., Casey W. H. and Ohlin C. A. (2018) Computational prediction of Mg-isotope fractionation between aqueous $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ and brucite. *Geochimica*

- et *Cosmochimica Acta* 227, 64–74.
- Colla C. A. and Casey W. H. (2019) Calculated Oxygen-Isotope Fractionations among Brucite, Portlandite, and Water. *ACS Earth Space Chem.* 3, 1584–1593.
- Cowley R. A., Cochran W., Brockhouse B. N. and Woods A. D. B. (1963) Lattice Dynamics of Alkali Halide Crystals. III. Theoretical. *Phys. Rev.* 131, 1630.
- Czarnacki M. and Hałas S. (2012) Isotope fractionation in aqua–gas systems: $\text{Cl}_2\text{--HCl--Cl}^-$, $\text{Br}_2\text{--HBr--Br}^-$ and $\text{H}_2\text{S--S}^{2-}$. *Isot. Environ. Health Stud.* 48, 55–64.
- D’Angelo P., Migliorati V. and Guidoni L. (2010) Hydration Properties of the Bromide Aqua Ion: the Interplay of First Principle and Classical Molecular Dynamics, and X-ray Absorption Spectroscopy. *Inorg. Chem.* 49, 4224–4231.
- D’Antonio M. and Kristensen M. B. (2004) Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the South Chamorro Seamount (Ocean Drilling Program Leg 195, Site 1200): inferences for the serpentinization of the Mariana forearc mantle. *Mineral. Mag.* 68, 887–904.
- Dauphas N. and Schauble E. A. (2016) Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 44, 709–783.
- Dawson P., Hadfield C. and Wilkinson G. (1973) The polarized infra-red and Raman spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *J. Phys. Chem. Solids* 34, 1217–1225.
- Debiemme-Chouvy C., Hua Y., Hui F., Duval J. L. and Cachet H. (2011) Electrochemical treatments using tin oxide anode to prevent biofouling. *Electrochimica Acta* 56, 10364-10370.
- Deshpande V. T. (1961) Thermal expansion of sodium fluoride and sodium bromide. *Acta Cryst.*, 14: 794–794.
- Dixon J. E., Bindeman I. N., Kingsley R. H., Simons K. K., Le Roux P. J., Hajewski T. R., Swart P., Langmuir C. H., Ryan J. G., Walowski K. J., Wada I. and Wallace P. J. (2017) Light Stable Isotopic Compositions of Enriched Mantle Sources: Resolving the Dehydration Paradox. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 3801–3839.
- Dorner B., Osten W. v. d. and Buhner W. (1976) Lattice dynamics of AgBr. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9, 723–732.
- Du Y., Ma T., Yang J., Liu L., Shan H. M., Cai H. S., Liu C. F. and Chen L.Z. (2013) A precise analytical method for bromine stable isotopes in natural waters by GasBench II-IRMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 338, 50–56.
- Du Y., Ma T., Chen L., Shan H., Xiao C., Lu Y., Liu C. and Cai H. (2015) Genesis of salinized groundwater in Quaternary aquifer system of coastal plain, Laizhou Bay, China: Geochemical evidences, especially from bromine stable isotope. *Appl. Geochem.* 59, 155–165.
- Dupuis R., Benoit M., Nardin E. and Méheut M. (2015) Fractionation of silicon isotopes in liquids: the importance of configurational disorder. *Chem. Geol.* 396, 239–254.
- Dupuis R., Benoit M., Tuckerman M. E. and Méheut M. (2017) Importance of a fully anharmonic treatment of equilibrium isotope fractionation properties of dissolved ionic species as evidenced by Li^+ (aq). *Accounts Chem. Res.* 50, 1597–1605.

- Eggenkamp H. G. M., Kreulen R. and Koster van Groos A. F. (1995) Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 5169–5175.
- Eggenkamp H. G. M. and Coleman M. L. (2000) Rediscovery of classical methods and their application to the measurement of stable bromine isotopes in natural samples. *Chem. Geol.* 167, 393–402.
- Eggenkamp H. G. M. (2014) *The Geochemistry of Stable Chlorine and Bromine Isotopes*. Springer.
- Eggenkamp H. G. M. (2015a) Why are variations in bromine isotope compositions in the Earth's history larger than chlorine isotope compositions? *Annales UMCS, Sectio AAA* 70, 183–194.
- Eggenkamp H. G. M. (2015b) Comment on “Stable isotope fractionation of chlorine during the precipitation of single chloride minerals“ by Luo, C.-g., Xiao, Y.-k., Wen, H.-j., Ma, H.-z., Ma, Y.-q., Zhang, Y.-l., Zhang, Y.-x. And He, M.-y. [*Applied Geochemistry* 47 (2014) 141-149]. *Appl. Geochem.* 54, 111–116.
- Eggenkamp H. G. M., Bonifacie M., Ader M. and Agrinier P. (2016) Experimental determination of stable chlorine and bromine isotope fractionation during precipitation of salt from a saturated solution. *Chem. Geol.* 433, 46–56.
- Eggenkamp H. G. M. and Louvat P. (2018) A simple distillation method to extract bromine from natural water and salt samples for isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spectr.* 32, 612–618.
- Eggenkamp H. G. M., Louvat P., Griffioen J. and Agrinier P. (2019a) Chlorine and bromine isotope evolution within a fully developed Upper Permian natural salt sequence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 245, 316–326.
- Eggenkamp H. G. M., Louvat P., Agrinier P., Bonifacie M., Bekker A., Krupenik V., Griffioen J., Horita J., Brocks J.J. and Bagheri R. (2019b) The bromine and chlorine isotope composition of primary halite deposits and their significance for the secular isotope composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 264, 13–29.
- Eldridge D. L., Korol R., Lloyd M. K., Turner A. C., Webb M. A., Miller T. F. and Stolper D. A. (2019) Comparison of Experimental vs Theoretical Abundances of $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ and $^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$ for Isotopically Equilibrated Systems from 1 to 500 °C. *ACS Earth Space Chem.* 3, 2747–2764.
- Eissa M. A., Thomas J. M., Pohll G., Shouakar-Stash O., Hershey R.L. and Dawoud M. (2016) Groundwater recharge and salinization in the arid coastal plain aquifer of the Wadi Watir delta, Sinai, Egypt. *Appl. Geochem.* 71, 48–62.
- Ercan H. Ü., Karakaya M. Ç., Bozdağ A., Karakaya N. and Delikan A. (2019) Origin and evolution of halite based on stable isotopes ($\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$, $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^7\text{Li}$) and trace elements in Tuz Gölü Basin, Turkey. *Appl. Geochem.* 105, 17–30.
- Feng C., Qin T., Huang S., Wu Z. and Huang F. (2014) First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Ca-doped orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 143, 132–142.
- Gao C., Cao X., Liu Q., Yang Y., Zhang S., He Y., Tang M. and Liu Y. (2018) Theoretical calculation of equilibrium Mg isotope fractionations between

- minerals and aqueous solutions. *Chem. Geol.* 488, 62–75.
- Gao C. H. and Liu Y. (2021) First-principles calculations of equilibrium bromine isotope fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 297, 65–81.
- Gao C., Zhang Y., Liu Q., Yang Y. and Liu Y. (2023) Path-integral molecular dynamics predictions of equilibrium H and O isotope fractionations between brucite and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 346, 207-222.
- Gasparotto P., Hassanali A. A. and Ceriotti M. (2016) Probing Defects and Correlations in the Hydrogen-Bond Network of ab Initio Water. *J. Chem. Theory Comput.* 12, 1953–1964.
- Gelman F. and Dybala-Defratyka A. (2020) Bromine isotope effects: Predictions and measurements. *Chemosphere* 246, 125746.
- Goodfellow I., Bengio Y. and Courville A. (2016) *Deep Learning*, MIT press.
- Graham C. M., Sheppard S. M. and Heaton T. H. (1980) Experimental hydrogen isotope studies—I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the systems epidote-H₂O, zoisite-H₂O and AlO(OH)-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44(2), 353–364.
- Graham C. M., Harmon R. S. and Sheppard M. F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Am. Mineral.* 69, 128–138.
- Grimme S., Ehrlich S. and Goerigk L. (2011) Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.* 32, 1456.
- Hamilton J. E. (1939) The Crystal Structure of Sodium Bromate. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 100.
- Hanlon C., Stotler R., Frapé S. and Gwynne R. (2017) Comparison of $\delta^{81}\text{Br}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ composition of volatiles, salt precipitates, and associated water in terrestrial evaporite saline lake systems. *Isot. Env. Health Studies* 53, 446–465.
- Hermann A. G., Knake D., Schneider J. and Peters H. (1973) Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: main components and bromine distribution. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 1–24.
- Hohenberg P. and Kohn W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, 864–871.
- Horita J. and Wesolowski D. J. (1994) Liquid–vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3425–3437.
- Horita J., Cole D. R. and Wesolowski D. J. (1999) Pressure effect on hydrogen isotope fractionation between brucite and water at elevated temperatures. *Science* 286, 1545–1547.
- Horita J., Cole D. R., Polyakov V. B. and Driesner T. (2002) Experimental and theoretical study of pressure effects on hydrogen isotope fractionation in the system brucite–water at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3769.
- Horita J., dos Santos A. M., Tulk C. A., Chakoumakos B. C. and Polyakov V. B. (2010) High-pressure neutron diffraction study on H–D isotope effects in brucite. *Phys. Chem. Mineral.* 37, 741–749.

- Horita J., Driesner T. and Cole D. R. (2018) Hydrogen isotope fractionation in the system brucite-water \pm NaCl to elevated temperatures and pressures: Implications for the isotopic property of NaCl fluids under geologic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 235, 140–152.
- Horst A., Holmstrand H., Andersson P., Andersson A., Carrizo D., Thornton B. F. and Gustafsson O. (2011) Compound-specific bromine isotope analysis of methyl bromide using gas chromatography hyphenated with inductively coupled plasma multiple-collector mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25(17), 2425–2432.
- Horst A., Thornton B. F., Holmstrand H., Andersson P., Crill P. M. and Gustafsson O. (2013) Stable bromine isotopic composition of atmospheric CH₃Br, *Tellus B* 65.
- Horst A., Holmstrand H., Andersson P., Thornton B. F., Wishkerman A., Keppler F. and Gustafsson Ö. (2014) Stable bromine isotopic composition of methyl bromide released from plant matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 186–195.
- Horst A., Bonifacie M., Bardoux G. and Richnow H. H. (2019) Isotopic characterization (²H, ¹³C, ³⁷Cl, ⁸¹Br) of abiotic degradation of methyl bromide and methyl chloride in water and implications for future studies. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8813–8822.
- Hostetler P. B., Coleman R. G., Mumpton F. A. and Evans B. W. (1966) Brucite in alpine serpentinites. *Am. Mineral.* 51, 75–98.
- Huang F., Chen L., Wu Z. and Wang W. (2013) First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 367: 61–70.
- Huang F., Wu Z., Huang S. and Wu F. (2014) First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140: 509-520.
- Hull S. and Keen D. A. (1999) Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI. *Phys. Rev. B*, 59, 750.
- Karandashev K. and Vaníček J. (2017) Accelerating equilibrium isotope effect calculations: I. Stochastic thermodynamic integration with respect to mass. *J. Chem. Phys.* 146.
- Karki B. B. (2010) First-principles molecular dynamics simulations of silicate melts: structural and dynamical properties. *Rev. Mineral. Geochem.* 71, 355–389.
- Kell G. S. (1977) Effect of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6, 1109–1131.
- Keppler F., Eiden R., Niedan V., Pracht J. and Scholer H. F. (2000) Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature* 403, 298–301.
- Ko H.-Y., Zhang L., Santra B., Wang H., E W., DiStasio Jr R.A. and Car R. (2019) Isotope effects in liquid water via deep potential molecular dynamics. *Mol. Phys.* 117, 3269–3281.
- Kowalski P. M. and Jahn S. (2011) Prediction of equilibrium Li isotope equilibrium fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T: an

- efficient ab initio approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6112–6123.
- Kohn W. and Sham L. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, 1133–1138.
- Kresse G. and Furthmuller J. (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15–50.
- Kuntze K., Kozell A., Richnow H. H., Halicz L., Nijenhuis I. and Gelman F. (2016) Dual carbonebromine stable isotope analysis allows distinguishing transformation pathways of ethylene dibromide. *Environ. Sci. Technol.* 50, 9855–9863.
- Kuritani T., Shimizu K., Ushikubo T., Xia Q.-K., Liu J., Nakagawa M., Taniuchi H., Sato E. and Doi N. (2021) Tracing the subducting Pacific slab to the mantle transition zone with hydrogen isotopes. *Sci. Rep.* 11, 18755.
- Larsen R.W., Zielke P. and Suhm M. A. (2007) Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study. *J. Chem. Phys.* 126, 194307.
- Leri A. C., Hakala J. A., Marcus M. A., Lanzirrotti A., Reddy C. M. and Myneni S. C. B. (2010) Natural organobromine in marine sediments: new evidence of biogeochemical Br cycling. *Global Biogeochem. Cycles* 24, GB4017.
- Leri A. C., Mayer L. M., Thornton K. R. and Ravel B. (2014) Bromination of marine particulate organic matter through oxidative mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 142, 53–63.
- Leri A. C., Mayer L. M., Thornton K. R., Northrup P. A., Dunigan M. R., Ness K. J. and Gellis A. B. (2015) A marine sink for chlorine in natural organic matter. *Nature Geosci.* 8, 620–624.
- Li, X.F., Zhao, H., Tang, M., et al., 2009. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1-2): 1-11.
- Li, X.F., Liu, Y., 2010. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption onto Fe(III)-oxyhydroxide surfaces. *Chemical Geology*, 278(1-2): 15-22.
- Liang W., Lu G. and Yu J. (2021) Theoretical prediction on the local structure and transport properties of molten alkali chlorides by deep potentials. *J. Mater. Sci. Technol.* 75, 78–85.
- Liu Q., Schurter L. M., Muller C. E., Aloisio S., Francisco J. S. and Margerum D. W. (2001) Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions. *Inorg. Chem.* 40 (17), 4436–4442.
- Liu Q., Tossell J. A. and Liu Y. (2010) On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6965–6983.
- Liu, Y., Tossell, J.A., 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16): 3995-4006.

- Liu Q., Yin X., Zhang Y., Julien M., Zhang N., Gilbert A., Yoshida N. and Liu Y. (2021) Theoretical calculation of position-specific carbon and hydrogen isotope equilibria in butane isomers. *Chemical Geology* 561, 120031.
- Lu D., Jiang W., Chen Y., Zhang L., Jia W., Wang H. and Chen M. (2022) DP Compress: A Model Compression Scheme for Generating Efficient Deep Potential Models. *J. Chem. Theory Comput.* 18, 5559–5567.
- Luo H., Karki B. B., Ghosh D. B. and Bao H. (2021a) Deep neural network potentials for diffusional lithium isotope fractionation in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 303, 38–50.
- Luo H., Karki B. B., Ghosh D. B. and Bao H. (2021b) Diffusional fractionation of helium isotopes in silicate melts. *Geochem. Perspect. Lett.* 19, 19–22.
- Luo H., Karki B. B., Ghosh D. B. and Bao H. (2021c) Anomalous behavior of viscosity and electrical conductivity of MgSiO₃ melt at mantle conditions. *Geophys. Res. Lett.* 48, e2021GL093573.
- Luo C. G., Xiao Y. K., Wen H. J., Ma H. H., Ma Y. Q., Zhang Y. L., Zhang Y. X. and He M. Y. (2014) Stable isotope fractionation of chloride during the precipitation of single chloride minerals. *Appl. Geochem.* 47, 141–149.
- Markland T. E. and Berne B. (2012) Unraveling quantum mechanical effects in water using isotopic fractionation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 7988–7991.
- Markland T. E. and Ceriotti M. (2018) Nuclear quantum effects enter the mainstream. *Nat. Rev. Chem.* 2, 0109.
- Mariotti A., Germon J. C., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieux A. and Tardieux P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* 62, 413–430.
- Marsalek O., Chen P. Y., Dupuis R., Benoit M., Méheut M., Bačić Z. and Tuckerman M. E. (2014) Efficient Calculation of Free Energy Differences Associated with Isotopic Substitution Using Path-Integral Molecular Dynamics. *J. Chem. Theory Comput.* 10, 1440–1453.
- Marsalek O. and Markland T. (2015) Ab initio molecular dynamics with nuclear quantum effects at classical cost: Ring polymer contraction for density functional theory. *J. Chem. Phys.* 144, 054112.
- Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1131–1140.
- Matthews A., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1983a) Oxygen isotope fractionations involving pyroxines: The calibration of mineral- pair geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 631–644.
- Matthews A., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1983b) On the mechanisms and kinetics of oxygen isotope exchange in quartz and feldspars at elevated temperatures and pressures. *Geol. Soc. Am. Bull.* 94, 396–412.
- McCaffrey M. A., Lazar B. and Holland H. D. (1987) The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *J. Sediment. Petrol.* 57, 928–937.

- McElroy C. T., McLinden C. A. and McConnell J. C. (1999) Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise. *Nature* 397, 338–341.
- Méheut M., Lazzeri M., Balan E. and Mauri F. (2007) Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system: Prediction from first-principles density-functional theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71(13): 3170–3181.
- Méheut M., Lazzeri M., Balan E. and Mauri F. (2009) Structural control over equilibrium silicon and oxygen isotopic fractionation: A first-principles density-functional theory study. *Chem. Geol.* 258(1-2): 28–37.
- Méheut M., Lazzeri M., Balan E. and Mauri F. (2010) First-principles calculation of H/D isotopic fractionation between hydrous minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(14): 3874–3882.
- Mei W. N., Boyer L. L., Mehl M. J., Ossowski M. M. and Stokes H.T. (2000) Calculation of electronic, structural, and vibrational properties in alkali halides using a density-functional method with localized densities. *Phys. Rev. B*, 61, 11425–11431.
- Momma K. and Izumi F. (2011) "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272–1276.
- Müller H. S. P., Miller C. E. and Cohen E. A. (1996) Dibromine Monoxide, Br₂O, and Bromine Dioxide, OBrO: Spectroscopic Properties, Molecular Structures, and Harmonic Force Fields. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35: 2129–2131.
- Müller H. S. P. and Cohen E. A. (1997) Dibromine monoxide, Br₂O: The rotational spectrum and molecular properties. *J. Chem. Phys.* 106, 8344–8354.
- Nakajima Y., Uchida E., Imai N., Imai H. and Ohno H. (1992) Brucite-bearing white rock and the genetically related basalt dyke in the Nabeyama Carbonate Formation of the Kuzuu district, Tochigi Prefecture, Japan. *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 87, 445–459.
- Neal C. and Stanger G. (1984) Calcium and magnesium-hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization. *Mineral. Mag.* 48, 237–241.
- Northrop D. A. and Clayton R. N. (1966) Oxygen-isotope fractionations in systems containing dolomite. *J. Geol.* 74, 174–196.
- Page N. J. (1967) Serpentinization at Burro Mountain, California. *Contr. Mineral. and Petrol.* 14, 321–342.
- Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3685–3868.
- Plimpton S. (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19.
- Pinilla C., Blanchard M., Balan E., Ferlat G., Vuilleumier R. and Mauri F. (2014) Equilibrium isotope fractionation of H and O isotopes in water from path integral molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 135: 203–216.
- Pinilla C., Blanchard M., Balan E., Natarajan S. K., Vuilleumier R. and Mauri F. (2015) Equilibrium magnesium isotope fractionation between aqueous Mg²⁺ and

- carbonate minerals: Insights from path integral molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163: 126–139.
- Polyakov V. B. and Kharlashina N. N. (1994) Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4739–4750.
- Polyakov V. B. (1998) On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62(18), 3077–3085.
- Polyakov V. B., Horita J. and Cole D. R. (2006) Pressure effects on the reduced partition function ratio for hydrogen isotopes in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1904–1913.
- Praprotnik M., Janežič D. and Mavri, J. (2004) Temperature Dependence of Water Vibrational Spectrum: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. A* 108, 11056–11062.
- Raugei S. and Klein M. L. (2002) An ab initio study of water molecules in the bromide ion solvation shell. *J. Chem. Phys.* 116, 196–202.
- Redfern S. A. T. and Wood B. J. (1992) Thermal expansion of brucite, Mg(OH)₂. *Am. Mineral.* 77, 1129–1132.
- Reynard B. and Caracas R. (2009) D/H isotopic fractionation between brucite Mg(OH)₂ and water from first-principles vibrational modeling. *Chem. Geol.* 262, 159–168.
- Richet P., Bottinga Y. and Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65–110.
- Róg T., Murzyn K., Hinsen K. and Kneller G. R. (2003) *nMoldyn*: A program package for a neutron scattering oriented analysis of molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 24: 657–667.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q.-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D. A. (2010) Isotopic fractionation of Mg²⁺(aq), Ca²⁺(aq), and Fe²⁺(aq) with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(22): 6301–6323.
- Saccocia P. J., Seewald J. S., and Shanks W. C. (1998) Hydrogen and oxygen isotope fractionation between brucite and aqueous NaCl solutions from 250–450°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 485–492.
- Saccocia P. J., Seewald J. S., and Shanks W. C. (2015) Oxygen isotope fractionation in the portlandite–water and brucite–water systems from 125 to 450°C, 50MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 169, 137–151.
- Saccocia P. J., Seewald J. S. and Shanks W. C. (2009) Oxygen and hydrogen isotope fractionation in serpentine–water and talc–water systems from 250 to 450°C, 50MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6789–6804.
- Sakai H. and Tsutsumi M. (1978). D/H fractionation factors between serpentine and water at 100 to 500 C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, 231–242.
- Satake H. and Matsuo S. (1984) Hydrogen isotopic fractionation factor between brucite and water in the temperature range from 100 to 510 °C. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 19–24.

- Schauble E. A., Rossman G. R. and Taylor H. P. (2003) Theoretical estimates of equilibrium chlorine-isotope fractionations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3267–3281
- Schauble E. A. (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 55, 65–111.
- Schauble E. A. (2011) First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75(3): 844–869.
- Schauble EA (2013) Modeling nuclear volume isotope effects in crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 110:17714–17719.
- Schott J., Mavromatis V., Fujii T., Pearce C. R. and Oelkers E. H. (2016) The control of carbonate mineral Mg isotope composition by aqueous speciation: Theoretical and experimental modeling. *Chem. Geol.* 445: 120–134.
- Shouakar-Stash O., Alexeev S. V., Frapce S. K., Alexeeva L. P. and Drimmie R. J. (2007) Geochemistry and stable isotope signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the Siberian Platform. *Appl. Geochem.* 22, 589–605.
- Schütt K. T., Arbabzadah F., Chmiela S., Müller K. R. and Tkatchenko A. (2017) Quantum-chemical insights from deep tensor neural networks. *Nat. commun.* 8, 13890.
- Shaw A., Hauri E., Fischer T., Hilton D. and Kelley K. (2008) Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions: Implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 275, 138–145.
- Shaw A., Hauri E., Behn M., Hilton D., Macpherson C. and Sinton J. (2012) Long-term preservation of slab signatures in the mantle inferred from hydrogen isotopes. *Nature Geosci.* 5, 224–228.
- Siemann M. G. and Schramm M. (2000) Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1681–1693.
- Simpson W. R., von Glasow R., Riedel K., Anderson P., Ariya P., Bottenheim J., Burrows J., Carpenter L. J., Frieß U., Goodsite M. E., Heard D., Hutterli M., Jacobi H. W., Kaleschke L., Neff B., Plane J., Platt U., Richter A., Roscoe H., Sander R., Shepson P., Sodeau J., Steffen A., Wagner T. and Wolff E. (2007) Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (16), 4375–4418.
- Soper A. K. (2000) The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chem. Phys.* 258, 121–137.
- Stotler R. L., Frapce S. K. and Shouakar-Stash O. (2010) An isotopic survey of $\delta^{81}\text{Br}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ of dissolved halides in the Canadian and Fennoscandian Shields. *Chem. Geol.* 274, 38–55.
- Suzuoki T. and Epstein S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1229–1240.
- Tilley C. E. (1947) The gabbro-limestone contact zone of Camas Mor, Muck, Inverness-shire. *Bull. comm. géol. Finlande* 140, 97–105.

- Trott C. R., Hammond S. D. and Thompson A. P. (2014) SNAP: Strong Scaling High Fidelity Molecular Dynamics Simulations on Leadership-Class Computing Platforms. Springer International Publishing, Cham, pp. 19–34.
- Togo A. and Tanaka I. (2015) First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 108, 1–5.
- Tuckerman M. (2010) *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press.
- Turner A. C., Korol R., Eldridge D. L., Bill M., Conrad M. E., Miller T. F. and Stolper D. A. (2021) Experimental and theoretical determinations of hydrogen isotopic equilibrium in the system CH₄–H₂–H₂O from 3 to 200 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 314, 223–269.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562–581.
- Vanicek J. and Miller W. (2007) Efficient estimators for quantum instanton evaluation of the kinetic isotope effects: application to the intramolecular hydrogen transfer in pentadiene. *J. Chem. Phys.* 127, 114309.
- Wagner W. and Pruß A. (2002) Thermodynamic properties of ordinary water. *J. Chem. Ref. Data* 31, 387–535.
- Wagner W., Riethmann T., Feistel R. and Harvey A. H. (2011) New Equations for the Sublimation Pressure and Melting Pressure of H₂O Ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 40, 043103–043103.
- Walker D., Verma P. K., Cranswick L. M. D., Jones R. L., Clark S. M. and Buhre S. (2004) Halite-sylvite thermoelasticity. *Am. Mineral.* 89, 204–210.
- Walowski K. J., Wallace P. J., Hauri E. H., Wada I. and Clynne M. A. (2015) Slab melting beneath the Cascade Arc driven by dehydration of altered oceanic peridotite. *Nature Geosci.* 8, 404–408.
- Wang H., Zhang L., Han J. and E W. (2018) DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics. *Comput. Phys. Comm.* 228, 178–184.
- Wang L., Ceriotti M. and Markland T. (2014) Quantum fluctuations and isotope effects in ab initio descriptions of water. *J. Chem. Phys.* 141, 104502.
- Wang L., Ceriotti M. and Markland T. (2020) Quantum kinetic energy and isotope fractionation in aqueous ionic solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 10490–10499.
- Wang W., Qin T., Zhou C., Huang S., Wu Z. and Huang F. (2017a) Concentration effect on equilibrium fractionation of Mg-Ca isotopes in carbonate minerals: insights from first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 208, 185–197.
- Wang W., Zhou C., Qin T., Kang J., Huang S., Wu Z. and Huang F. (2017b) Effect of Ca content on equilibrium Ca isotope fractionation between orthopyroxene and clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 219, 44–56.
- Wang W., Zhou C., Liu Y., Wu Z. and Huang F. (2019) Equilibrium Mg isotope fractionation among aqueous Mg²⁺, carbonates, brucite and lizardite: Insights from first-principles molecular dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 250, 117–129.

- Webb M. A. and Miller T. F. (2014) Position-Specific and Clumped Stable Isotope Studies: Comparison of the Urey and Path-Integral Approaches for Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, Methane, and Propane. *J. Phys. Chem. A* 118, 467–474.
- Webb M. A., Wang Y., Braams B. J., Bowman J. M. and Miller T. F. (2017) Equilibrium clumped-isotope effects in doubly substituted isotopologues of ethane. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 14–26.
- Woods A., Kuntze K., Gelman F., Halicz L. and Nijenhuis I. (2018) Variable dual carbon-bromine stable isotope fractionation during enzyme-catalyzed reductive dehalogenation of brominated ethenes. *Chemosphere* 190, 211–217.
- Wyckoff R. W. G. (1963) *Crystal Structures*. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York, 85–237.
- Xu B. L. and Zheng Y. F. (1999) Experimental studies of oxygen and hydrogen isotope fractionations between precipitated brucite and water at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2009–2018.
- Xu N., Shi Y., He Y. and Shao Q. (2020) A Deep-Learning Potential for Crystalline and Amorphous Li–Si Alloys. *J. Phys. Chem. C* 124, 16278–16288.
- Yang S., and Liu Y. (2015) Nuclear volume effects in equilibrium stable isotope fractionations of mercury, thallium and lead. *Sci. Rep.* 5:12626. doi:10.1038/srep12626.
- Yang S., and Liu Y. (2016) Nuclear field shift effects on stable isotope fractionation: a review. *Acta Geochimica* 35, 227-239.
- Yin, X., Liu, F., Liu, Q., Zhang, Y., Gao, C., Zhang, S., Ridley, M.K., Liu, Y., 2023. Boron isotope fractionation between $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in aqueous solution: A theoretical investigation beyond the harmonic and Born–Oppenheimer approximations. *Chemical Geology* 627, 121455.
- Yvon-Lewis S. A., Saltzman E. S. and Montzka S. A. (2009) Recent trends in atmospheric methyl bromide: analysis of post-Montreal Protocol variability. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (16), 5963–5974.
- Zakon Y., Halicz L. and Gelman F. (2013) Bromine and Carbon Isotope Effects during Photolysis of Brominated Phenols. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14147–14153.
- Zhang Y. and Liu Y. (2018) The theory of equilibrium isotope fractionations for gaseous molecules under super-cold conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 123–149.
- Zhang L., Han J., Wang H., Car R. and E W. (2018) Deep Potential Molecular Dynamics: A Scalable Model with the Accuracy of Quantum Mechanics. *Phys. Rev. Lett.* 120, 143001.
- Zhang L., Lin D.-Y., Wang H., Car R. and Weinan E. (2019) Active learning of uniformly accurate interatomic potentials for materials simulation. *Phys. Rev. Mater.* 3, 023804.
- Zhang L., Wang H., Car R. and E W. (2021) Phase Diagram of a Deep Potential Water Model. *Phys. Rev. Lett.* 126, 236001.
- Zhang Y. and Liu Y. (2018) The theory of equilibrium isotope fractionations for gaseous molecules under super-cold conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 123–149.
- Zheng Y.-F. (1998) Oxygen isotope fractionation between hydroxide minerals and water.

- Phys. Chem. Mineral. 25, 213–221.
- Zhu X., Guo X., Smyth J. R., Ye Y., Wang X. and Liu D. (2019) High-temperature vibrational spectra between $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OD})_2$: Anharmonic contribution to thermodynamics and D/H fractionation for brucite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 124, 8267– 8280.
- Zimmermann T. and Vanicek J. (2009) Path integral evaluation of equilibrium isotope effects. *J. Chem. Phys.* 131, 024111.

致 谢

博士后几年的时间匆匆而过，在此我衷心地感谢我的合作导师刘耘研究员，感谢他多年来的悉心指导和支持。此外，也要感谢我们课题组的唐茂老师和各位师兄师姐以及师弟师妹在日常生活和工作中给与的帮助和支持。在此离别之际，我也衷心地感谢地化所多年来的培养，希望地化所未来的发展越来越好。最后，我想感谢我的家人，感谢他们一直以来默默的支持。

2023年8月

个人简历

作者简介：

高才洪，男，汉族，四川雅安人，生于 1991 年 11 月 7 日。

永久邮箱：1113450051@qq.com

2009-09 至 2013-06，吉林大学地球科学学院，地质学，获得学士学位；

2013-09 至 2018-06，中国科学院地球化学研究所，地球化学，获得博士学位；

2018-07 至今，中国科学院地球化学研究所，地球化学，博士后。

主持或参与项目/课题：

(1) 国家自然科学基金青年科学基金项目，41903019，Fe 熔体与硅酸盐熔体间 H 同位素分馏的第一性原理研究，2020/01-2022/12，27 万元，结题，主持。

(2) 国家自然科学基金重点项目，42130114，超冷环境稳定同位素分馏理论体系的建立，2022/01-2026/12，286 万元，在研，参加。

(3) 中国科学院战略性先导科技专项（B 类），XDB41020101，月球起源的大碰撞约束机制，2020/01-2024/12，200 万元，在研，参加。

(4) 国家自然科学基金委员会，重点项目，41930863，玄武岩和花岗岩风化过程的 Li、Mg 同位素分馏机理研究，2020/01-2024/12，301 万元，在研，参加。

(5) 中国科学院战略性先导科技专项（B 类），XDB18010103，岩浆洋冷却固化过程，2016/05-2021/05，375 万元，结题，参加。

(6) 国家自然科学基金重点项目，41930863，玄武岩和花岗岩风化过程的 Li、Mg 同位素分馏机理研究，2020/01-2024/12，301 万元，在研，参加。

(7) 国家自然科学基金面上项目，41873058，隐伏斑岩成矿系统的远端热液产物研究：以澜沧裂谷大规模热液白云岩为例，2019/01-2022/12，61 万元，结题，参加。

博士后期间发表学术论文

1. **Caihong Gao**, Yun Liu, 2021. First-principles calculations of equilibrium bromine isotope fractionations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 297: 65-81.
2. **Caihong Gao**, Yining Zhang, Qi Liu, Yuhong Yang, Yun Liu, 2023. Path-integral molecular dynamics predictions of equilibrium H and O isotope fractionations between brucite and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 346, 207-222.
3. Yuyang He, **Caihong Gao**[#], Wei Wei, Yun Liu, 2023. Density Functional Theory Calculations of Equilibrium Mo Isotope Fractionation Factors among $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ Species in the Aqueous Phase by the ONIOM Method. *ACS Earth and Space Chemistry* 7, 142-155.
4. Chongqin Feng, **Caihong Gao**, Qing-Zhu Yin, Benjamin Jacobsen, Paul R. Renne, Jun Wang, Su-Chin Chang, 2018. Tracking physicochemical conditions of evaporite deposition by stable magnesium isotopes: a case study of late Permian langbeinites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19, 2615-2630.
5. Xiaobin Cao, Huiming Bao, **Caihong Gao**, Yun Liu, Fang Huang, Yongbo Peng, Yining Zhang, 2019. Triple oxygen isotope constraints on the origin of ocean island basalts. *Acta Geochimica* 38, 327-334.
6. Xinya Yin, Feixiang Liu, Qi Liu, Yining Zhang, **Caihong Gao**, Siting Zhang, Moira Ridley, Yun Liu, 2023. Boron isotope fractionation between $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in aqueous solution: A theoretical investigation beyond the harmonic and Born–Oppenheimer approximations. *Chemical Geology* 627, 121455.