

“后 Urey 模型时代”的 稳定同位素地球化学基础理论

刘耘, 赵辉, 刘琪, 原杰

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘要: 简要综述了最近十几年来稳定同位素地球化学基础理论发展的几个热点, 包括能处理重元素的同位素分馏的核场效应理论、基于晶格动力学及声子的密度函数微扰理论计算的固体同位素分馏理论、稳定同位素的微观反应动力学理论, 以及含压力变量的同位素分馏理论。这些新理论, 表明长期基于 Urey 模型或称 Bigeleisen-Mayer 公式的稳定同位素地球化学的时代已经结束, 更精确、更丰富的理论体系正在逐步建立之中。

关键词: 稳定同位素理论; Urey 模型; 核场效应; 固体的同位素分馏; 反应动力学; 同位素压力效应

中图分类号: P597+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2008)03-0294-04

The Post Urey-Model Era—Constructions of New Stable Isotope Geochemistry Theory

LIU Yun, ZHAO Hui, LIU Qi, YUAN Jie

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002

Abstract: Several hot and new directions of the theoretical stable isotope geochemistry have been briefly reviewed. These directions include the theory considering nuclear field shift can be used to study the heavy isotopes, the theory coupled with lattice dynamics and the DFPT method for phonon calculation, the isotope reaction kinetics and the theory incorporated with pressure variable. These under constructing new theories indicate that the era dominated only by the Urey model or Bigeleisen-Mayer equation is ended. More accurate and applicable theories are emerging.

Key words: stable isotope theory; urey model; nuclear field shift; isotopic fractionation of solids; isotope reaction kinetics; isotopic effects of pressure

从 1947 年 Urey 模型^[1] (或称 Bigeleisen-Mayer 公式)^[2] 提出以来, 它一直是稳定同位素地球化学的理论基石。正是 Urey 指出可将同位素作为温度计应用于地质体系, 才出现了“稳定同位素地球化学”这门分支学科, 并逐渐发展成为今天地球科学领域的重要研究手段之一。但是, 几十年的辉煌过后, Urey 模型已逐渐不再能够满足稳定同位素地球化学基础理论发展的需要, 出现了改进它的强烈愿望。

笔者认为目前是重塑或建立新的稳定同位素基础理论的关键时期, 如果国内同行能够及时跟踪这方面的国际前沿, 并做出一些贡献的话, 将从基础上改进稳定同位素地球化学的框架。由于笔者认

识上的局限性, 不能完整地描述“后 Urey 模型时代”的全貌, 只能从如下 4 个方面, 介绍一些国际上已有的理论工作。

1 核场效应理论——同位素分馏计算的统一模型

传统的 Urey 模型理论认为, 不同同位素因为电子数目完全相同, 而具有完全相同的电子能, 只是动能部分不同。从 Urey 模型可以轻易地推导出, 随着原子质量的增加, 同位素分馏会愈来愈小 (与 $\Delta m/m^2$ 成正比), 直至接近消失。但这是错误的结论, 很多非常重的同位素的平衡分馏仍然很大, 普遍

收稿日期: 2008-05-15 收到

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40672033, 40773005)

第一作者简介: 刘耘 (1968—), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 理论及计算地球化学。E-mail: liuyun@mails.gyig.ac.cn.

可以达到 1% 至 2%，甚至可以达到 4% 以上（如 Rehkämper 等 2004 关于铀同位素的工作）；这样的分馏程度，显然超出了 Urey 模型可以解释的范围。因此，在解释重元素的同位素分馏机理时，需要新的理论。Bigeleisen^[3,4] 分别于 1996 年和 1998 年在 JACS 和 PNAS 上发表的两篇文章，也许是稳定同位素化学（地球化学）近十多年来最重要的工作，是针对重元素的同位素分馏理论的基础，也是“后 Urey 模型时代”的标志之一。

Urey 模型中电子能相同的原因是不同质量的原子核均被当成点电荷处理，当原子序数较小时，这个近似处理是合理的，但随着原子序数的增大，这个近似的误差就会被放大。Bigeleisen^[3,4] 指出，不同的原子核体积和形状，可以带来能够影响电子能或者势场的效应，他称之为“核场效应”（nuclear field shift）；其后果就是，重同位素不仅动能部分不同，电子能部分也不同。由于 Urey 模型仅处理了动能部分，未考虑势场的差异，所以低估了重同位素的分馏程度。其实所有原子都有“核场效应”，只是轻同位素来说的效应相对很小，可以忽略不计，而重同位素的效应逐渐增加到超过动能部分的效应，成为分馏的主要原因。所以，加上核场效应的同位素分馏模型，成为更为完整的“同位素分馏计算的统一模型”，可以适用于一切同位素。

Schauble^[5] 的工作表明这个新的核场效应理论已在从头计算水平上得到具体实现，并逐渐应用于各种重同位素体系分馏的研究。他在计算铀和汞的一些简单体系的同位素分馏时，使用了含相对论效应处理的 Dirac 方法，取得了一些非常有价值的结果。不久的将来，基于这个新理论的计算能够提供大量关于重同位素分馏的精确数据，使各种重同位素分馏行为的研究上一个新台阶。

2 固相体系分馏的理论——DFPT 方法

传统上^[6] 认为，Urey 模型仅适用于气体分子，但随着对固体振动频率（声子）研究方法的突破，基于 Urey 模型的计算已经可以用于固相体系。

固体由于没有平动、转动能项，看起来更容易处理，但是，固相中晶体的长程有序，使振动谱段异常密集，理论上接近于无穷个振动模式。在晶格动力学（lattice dynamics）的处理中，这些振动模式或者声子可以表示为波矢（ \vec{k} ）的函数，称之为声子的色散关系。如何获得这些声子的频率，一直是极其困难的。除了中子散射外，常用的光谱学手段（红外吸收

和喇曼散射）只能测量晶体中波矢为零的声子频率，因而具体计算时，连续谱的振动频率被一些早期研究者（如 30 多年前 Elcombe 和 Pryor 的工作）简化为只使用少数几个谱段的位置，但这样的处理仅限于晶胞极小的情况，且带来显著的误差。

Kieffer^[7] 给出了一些简单的近似的声子色散关系，推广了 Urey 模型在固相中的应用，他将 Urey 模型中的乘积项，改为积分项，使固体的振动频率变成了连续谱。Bottinga（1968）和 Chacko 等（1991）用类似方法计算了方解石中碳和氧的同位素分馏，但是这对其它矿物体系并未奏效。固相计算仍然没有得到精确的振动频率，成为工作中的一个最大困难。近几年固相声子振动计算密度函数微扰理论（Density Functional Perturbation Theory 或 DFPT）^[8] 通过从头计算的方式彻底解决了这个问题。

Schauble^[9] 首先使用了 ABINIT 程序中基于膺势、平面波的密度函数及晶格动力学方法，计算了最低能量态下的几十个振动谱的位置，以及方解石、白云石等几个碳酸盐矿物的 ^{13}C - ^{18}O 二元同位素（clumped isotope）分馏。随着最近两年全电子、更精确的固体声子振动量子计算方法的出现，计算固相矿物的同位素分馏才得以顺利完成。如有人^[10] 用基于 DFPT 理论的方法计算了高岭石、石英和水之间的氧同位素分馏。

笔者预计在未来几年，将会大量涌现基于 DFPT 方法的固相同位素分馏从头计算工作，但这个方法的很多细节需要进一步检验，一些近似简化处理（如仅计算基态的声子等）会造成多大误差，需要进一步的理论工作梳理。

3 同位素的微观反应动力学

同位素的微观反应动力学分馏是指不同同位素的分子的反应速率不同，造成产物的同位素成分异常的现象。如欲解释这一现象，需要精确的不同同位素的反应速率。1932 年 Washburn 和 Urey 关于重氢在电解水中富集的实验第一次验证了动力学分馏效应。不久，Eyring、Evans 以及 Polanyi 几乎同时提出了过渡态理论的经典表述，标志化学反应动力学研究迈入了一个新的高度。随着理论化学领域在微观反应动力学（或称反应动态学）领域的进步，同位素反应动力学也获得巨大发展，许多学者做出了杰出贡献^[11,12]。

Bigeleisen 和 Wolfsberg^[11] 基于过渡态理论（TST）建立了同位素反应动力学的基本理论框架。此后，TST 理论从传统的经典过渡态理论发展到变

分过渡态理论、多重过渡态理论和量子力学过渡态理论,有人^[13]用量子化学计算方法进行了一些具体体系的同位素反应动力学计算,部分结果为后期实验所证实^[13]。此外, Marcus 的单分子反应理论(RRKM 理论)也证明可用于同位素的动力学分馏研究。一个实例是 Gao 和 Marcus 用 RRKM 理论成功解释了臭氧各种同位素组成的分布^[14]。

目前,地学一些领域出现对同位素动力学分馏理论的强烈需要,主要是与光化学和链式反应有关的气相体系和生物有机体系,以及由“漏势”所引起的隧道效应和包括自旋效应、屏蔽效应等所引发的非质量分馏现象,都需要同位素动力学分馏理论的支持。这些研究被用于解释火山喷发过程对大气同位素组成的改变、人为活动对自然界同位素组成造成的异常,以及生命体和有机质参与的反应所引发的同位素异常等等。

同位素地球化学领域引入一些新的反应动力学理论是一种有效提升地球化学理论水平的办法,不少学者已开始了这样的借鉴和引进工作,这将有助于地球化学领域的“微观同位素反应动力学”的发展。

4 含压力变量的同位素平衡分馏理论建立

压力是影响同位素平衡分馏的因素之一(尤其对氢同位素),含压力变量的同位素平衡分馏理论的建立,将会改变对板块缝合带、地球深部以及其他含压力地质过程的同位素分馏的认识,极有可能开拓出一些新的地球化学研究领域。遗憾的是这一领域某些关键环节还有待突破。

实验方面, Hoering(1961)最早研究了 1 bar 和 4k bar 压力时水和溶液碳酸氢盐离子之间的氧分馏系数,发现在测量范围内没有明显不同。后来有人^[15]发现压力从 1 bar 变化到 20 kbar 时,碳酸钙(CaCO₃)和水(H₂O)之间氧同位素分馏并无明显的变化。Mineev 等(1989)首次建议氢同位素分馏受压力影响。Horita 等^[16]的工作显示在 380℃时,压力从 15 MPa 变化到 800 MPa,氢氧化镁[Mg(OH)₂]与水(H₂O)之间的 H-D 同位素分馏增加了 12.4%。Hu 等^[17]再次研究了压力、盐效应、高温效应对氧同位素分馏的影响,发现压力对氧的分馏仍然很小。

理论方面, Joy 和 Libby(1960)利用简化的理论(只考虑振幅),计算了压力对碳酸钙(CaCO₃)和水

(H₂O)之间的氧同位素分馏,但是结果遭到质疑^[15];在高压下非谐的影响会更大。自 1994 年以来, Polyakov 等人在压力对同位素分馏影响方向做了一系列工作^[18~21],应用准简谐近似研究了氢、氧、碳、硅等稳定同位素的固体分馏系数^[18],指出几十个 kbar 的压力会产生比较大的影响,甚至改变同位素分馏的方向;推出了两种计算含压力气体体系的同位素分馏系数的方法^[20];一种是利用端员组分的状态方程和常压下理想气体的约化同位素配分函数比率(RPFR)来计算含压力体系的同位素分馏系数;另一种是利用不同压力下的端员组分的摩尔体积效应来计算含压力体系的同位素分馏系数。他们利用第二种方法得到了水-水蒸气体系 H-D 同位素交换反应的理论值,与实验值相符。他们又将“对应状态原理”应用于压力效应研究,得到一个三参数气体状态方程^[21],指出利用对应状态原理可以把第一种方法推广到其他含压力体系的分子流体。Polyakov 的工作代表含压力变量的同位素分馏理论的主要进展,但工作中所应用的简化步骤太多,误差明显,尚未建立精确可靠的计算方法。

5 结 语

以上仅是部分同位素理论重塑或建立的一些方向,在稳定同位素地球化学研究领域,还有很多需要完善的地方,比如涉及扩散过程的同位素分馏理论、多重同位素分馏机制等(最近有人探讨了一个新方向^[22],研究了 SO₄ 中 δ³⁴S 对 δ¹⁸O 的制约关系等)都需建立。

参考文献 (References):

- [1] Urey H C. Thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *J. of Chem. Soc.*, 1947, 562—581.
- [2] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15: 261—267.
- [3] Bigeleisen J. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(15): 3676—3680.
- [4] Bigeleisen J. Second-order correction to the Bigeleisen-Mayer equation due to the nuclear field shift [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1998, 95(9): 4808—4809.
- [5] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(9): 2170—2189.
- [6] Richet P, Bottinga Y, *et al.* Review of hydrogen, carbon, ni-

- trogen, oxygen, sulfur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1977, 5: 65—110.
- [7] Kieffer S W. thermodynamics and lattice-vibrations of minerals. 5. applications to phase-equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties[J]. Reviews of Geophysics, 1982, 20(4): 827—849.
- [8] Baroni S, S de Gironcoli, *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory[J]. Reviews of Modern Physics, 2001, 73(2): 515—562.
- [9] Schauble E A, Ghosh P, *et al.* Preferential formation of C-13-O-18 bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(10): 2510—2529.
- [10] Meheut M, Lazzari M, *et al.* Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system; Prediction from first-principles density-functional theory[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 3170—3181.
- [11] Begeleisen J, Wolfsberg M. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics[J]. Advances in Chemical Physics, 1958, 1: 15—76.
- [12] Marcus R A. Mass-independent isotope effect in the earliest processed solids in the solar system: A possible chemical mechanism[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121(17): 8201—8211.
- [13] Gonzalezlafont A, Truong T N, *et al.* Interpolated variational transition-state theory-practical methods for estimating variational transition-state properties and tunneling contributions to chemical-reaction rates from electronic-structure calculations[J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 95(12): 8875—8894.
- [14] Gao Y Q, Marcus R A. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation[J]. Science, 2001, 293(5528): 259—263.
- [15] Clayton R N, Goldsmith J R, *et al.* Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39: 1197—1201.
- [16] Horita J, Driesner T, *et al.* Pressure effect on hydrogen isotope fractionation between brucite and water at elevated temperatures[J]. Science, 1999, 286(5444): 1545—1547.
- [17] Hu G X, Clayton R N. Oxygen isotope salt effects at high pressure and high temperature and the calibration of oxygen isotope geothermometers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(17): 3227—3246.
- [18] Polyakov V B, Kharlashina N N. Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(21): 4739—4750.
- [19] Polyakov V B. On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(18): 3077—3085.
- [20] Polyakov V B, Horita J, *et al.* Pressure effects on the reduced partition function ratio for hydrogen isotopes in water[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(8): 1904—1913.
- [21] Polyakov V B, Horita J, *et al.* Novel corresponding-states principle approach for the equation of state of isotopologues: $(\text{H}_2\text{O})\text{-}^{18}\text{O}$ as an example[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(2): 393—401.
- [22] Bao H M, Lyons J R, *et al.* Triple oxygen isotope evidence for elevated CO_2 levels after a Neoproterozoic glaciation[J]. Nature, 2008, 453(7194): 504—506.