

氧同位素质量依赖分馏线的精确确定

曹晓斌, 张继习, 唐 茂, 刘 耘*

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

摘 要: 氧同位素的非质量依赖分馏研究是稳定同位素地球化学领域的重要组成部分, 是太阳系星云演化、早期大气圈演化及全球变化研究的一个无以替代的方式。近年来, 随着微小非质量依赖分馏研究(微小氧-17异常)的兴起, 对不同同位素交换过程的质量依赖分馏线(MDFL)的位置, 提出了前所未有的要求, 这个新兴领域的发展依赖于高精度质量依赖分馏线的存在。从质量依赖分馏线斜率 λ 的定义式出发, 指出精确计算 λ 值的方式, 并利用高级量子化学计算方法, 系统研究了 λ 的过程及温度依赖性, 分析了拐点产生的条件。本研究将为今后大量开展的微小非质量依赖分馏研究打下基础, 同时一些计算结果可为实验室精确检测 ^{17}O 及微小 ^{17}O 异常的解释所使用。

关键词: 质量依赖分馏线(MDFL); 斜率值 λ ; 量子化学计算

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)02-0147-09

The accurate estimation of mass dependent fractionation line of oxygen isotopes

CAO Xiao-bin, ZHANG Ji-xi, TANG Mao and LIU Yun*

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China)

Abstract: Oxygen isotope mass-independent fractionation (MIF) study is an important part of stable isotope geochemistry. It plays a crucial role in studies of early solar nebular condensation process, the evolution of atmosphere of early Earth and the global climate changes. Recently, along with the emerging field of so-called small MIF study (O-17 anomaly study), the accurate positions of mass-dependent fractionation line (MDFL) of various isotope exchange reactions have become a prerequisite condition for such kind of research. The small MIF study is largely depended on the existing of precise MDFL. This study, beginning with the definition of the slope of MDFL (i.e. λ value), deduces out the theoretical method for precisely calculating λ values. The process dependence and the temperature dependence characteristics of λ values are systematically studied via high level quantum chemistry calculations. The cross-over temperature of λ value is also discussed. This study will help the development of the emerging field of small oxygen-17 anomaly studies.

Key words: mass-dependent fractionation line; slope λ ; *ab initio* quantum chemistry

0 引 言

1973年以前, 人们在做氧同位素研究时, 一般只测试 ^{18}O , 因为斜率约为0.52的质量依赖分馏线(mass dependent fractionation line, MDFL)被认为是

普遍成立的, 测试 ^{17}O 不会给出更多的信息^[1-2]。Clayton *et al.* 在研究Allende陨石时, 首次发现了氧同位素对质量依赖分馏线的偏离, 而这种偏离被解释为太阳系星云早期核合成阶段的产物; 核合成过程会有一些连锁反应, 如会出现 ^{24}Mg 、 ^{28}Si 的异常^[3], 然而这种异常到目前为止还没有被发现。尽管如此,

收稿日期(Received): 2010-04-02; 改回日期(Revised): 2010-08-03; 接受日期(Accepted): 2010-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(40773005, 41073015); 国家高技术研究发展计划(No.2010AA1222); 矿床地球化学国家重点实验室专项经费

作者简介: 曹晓斌(1985-), 男, 博士研究生, 主要从事理论与计算地球化学研究工作。E-mail: xbcao_01@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): LIU Yun, E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5890798

人们使用MDFL研究太阳系星云早期的演化时,还是取得了很多重要的成果,如太阳系星云氧同位素的不均匀性、地球与月球的同源性等。

1983年, Thiemens *et al.*在实验室首次得到了氧同位素的非质量依赖分馏(non-mass dependent fractionation, NMDF),而这种NMDF被解释为在对氧气分子放电产生臭氧时,氧气分子的自屏蔽效应(self shielding)导致的^[4]。在平流层,臭氧的这种氧同位素异常可以传递给二氧化碳和氧气^[5-7];二氧化碳和氧气进入对流层参与地球化学循环时,进而把这种异常的信号(用 $\Delta^{17}\text{O}$ 来表示)保存下来;研究者迅速把这种异常信号开发成研究全球变化的工具。如Luz *et al.*研究了保存在冰川中氧气的 $\Delta^{17}\text{O}$,用以指示全球生物的生产率变化^[8]; Bao *et al.*研究了重晶石硫酸根的 $\Delta^{17}\text{O}$,用以反演新元古代冰期后的二氧化碳浓度等^[9]。

以上种种,从研究太阳系星云及地球历史中大气圈的早期演化,到全球变化,都基于一个非常重要的概念:质量依赖分馏线(MDFL)。只有确定了这条线,才可以更好地识别同位素的异常行为,进而可以推出独特的过程信息。非质量依赖分馏研究也构成了稳定同位素领域一个持久的热点和创新点。

近年来, Young *et al.*又提出了不同同位素交换过程(主要是平衡和动力学分馏两个过程)会产生不同的质量依赖分馏(需要不同的MDFL来识别各过程是否发生非质量分馏)。由于平衡和动力学分馏两个过程MDFL的斜率 λ 略有不同,平衡加动力学循环(如蒸发和扩散过程)就会产生一个小的氧同位素异常(即微小氧-17异常,英文叫small O-17 anomaly或small $\Delta^{17}\text{O}$)^[10]。基于此, Luz研究组研究发现,空气湿度会影响到水蒸气的扩散,湿度越低,扩散分馏在最终的水蒸气中占的比例越大,而如果采用平衡分馏的MDFL作为参考线,结果就会产生一个小的 $\Delta^{17}\text{O}$;研究冰川水的 $\Delta^{17}\text{O}$,可以指示全球湿度的变化^[11]。

微小非质量依赖分馏的研究,源于质谱仪精度的提升,而实验技术的进步又反过来要求存在高精度的MDFL,这种要求主要体现在MDFL的定义形式及斜率 λ 值的确定上。

历史上,关于质量依赖分馏线的定义是多种多样的^[12]。事实上,所有这些定义都来源于一个初始关系^[13]——平衡体系,质量依赖分馏线的斜率 λ 为:

$$\lambda = \frac{\ln^{17}\alpha_{a-b}}{\ln^{18}\alpha_{a-b}} = \frac{\delta^{17}\text{O}_a - \delta^{17}\text{O}_b}{\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_b} \quad (1)$$

式中: ${}^x\alpha_{a-b}$ 代表物质 a 与 b 之间 ${}^x\text{O}$ 同位素的分馏系数; $\delta' = 1000\ln(R_s/R_{\text{ref}}) = 1000\ln(\delta/1000+1)$, R_s 是样品中(${}^x\text{O}/{}^{16}\text{O}$)的值, x 代表17或18; R_{ref} 是参考标准。

在一定的温度条件下,两物质之间的分馏系数是一常数,不管 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 怎么变, λ 值是不变的。根据直线的数学定义, $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 就应具有线性关系。而 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 落在一条直线上,已被高精度的实验^[14-15]和理论^[10]所证实。所以,真正的质量依赖分馏线应定义为:

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \times \delta^{18}\text{O} \quad (2)$$

其他的形式都是它的近似式、变形或构不成线性关系。 δ' 的定义形式也广泛被研究者所采用^[16-19]。

有了精确的定义以后,为了得到高精度的 $\Delta^{17}\text{O}$,还需要有高精度的斜率 λ 值。历史早期使用一个笼统的 λ 值,例如,最起初Craig建议用0.5^[20]; Matsuhisa *et al.*通过计算得到平衡体系的斜率值在0.52~0.528之间,动力学过程的斜率值在0.50~0.523之间,他们的建议值0.52是石英与水平衡试验的结果^[21],0.52也是使用最多的值;在高精度实验的基础上, Meijer *et al.*建议水的斜率值使用0.528^[14], Miller测得石英的斜率值为0.525^[15]; Young *et al.*的建议值是理论高温近似值0.53,并指出不同过程其 λ 值也有所差别^[10]。

尽管研究者已经意识到不同过程拥有不同的 λ 值,但多数研究者还倾向于使用一个笼统的MDFL斜率值,因为到目前为止,只有少数几个体系的 λ 值被仔细地研究或确定下来。Luz研究组发现光合作用过程中产生的氧气的 λ 值为0.521^[8],呼吸作用消耗的氧气的 λ 值为0.518^[22],水与水蒸气之间平衡分馏的 λ 值为0.529^[23]。虽然这些值的差别不是很大,在 $\delta^{18}\text{O}$ 为10‰时, $\Delta^{17}\text{O}$ 的最大差值也只有0.1‰左右;但对于微小 $\Delta^{17}\text{O}$ 的研究者来说,差别已经非常大。比如, Luz研究组使用小于0.045‰的 $\Delta^{17}\text{O}$ 变化来研究冰期和间冰期的湿度变化; Bao *et al.*研究的重晶石的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值经常在 $-0.02 \pm 0.07\%$ ^[24]的水平;而 Spicuzza *et al.*更是高精度测定了标准石榴子石的斜率值(为0.5259),用以限制月球样品的 $\Delta^{17}\text{O}$ (0.01‰左右)^[25]。因此,不同过程中超高精度的 λ 值已经成为了微小非质量分馏研究的一个瓶颈,限制了这一领域的进一步发展。

最近, Otake *et al.*采用从头计算的方法,通过对硫同位素的研究,又对MDFL提出了新的挑战:即 λ 值不仅具有过程依赖性,而且还具有温度依赖性^[26]。从(1)式中我们也不难看出,由于分馏系数 α 具有温

度依赖性, 虽然这种依赖性在具体求解的过程中会由于(1)式上下两部分的抵消而削弱, 但这种依赖性究竟有多大却无法评估, 只有经过仔细的理论研究才能知晓。由于实验上精确测定 λ 值极其困难, 而作为一种替代方法, 从头计算研究同位素分馏系数已经有许多成功的经验^[27-32]。我们希望通过本文, 对 λ 值的过程依赖性、温度依赖性及其精确计算的方法, 做一详细的理论探索。

1 计算方法

1.1 理论方法

根据上面的讨论, 我们知道, 任意同位素平衡过程的 λ 可由(1)式求出。而 α 可由下式给出:

$$\alpha_{a-b} = \beta_a / \beta_b \quad (3a)$$

进而有:

$$\lambda = \frac{\ln^{17} \alpha_{a-b}}{\ln^{18} \alpha_{a-b}} = \frac{\ln^{17} \beta_a - \ln^{17} \beta_b}{\ln^{18} \beta_a - \ln^{18} \beta_b} \quad (3b)$$

式中: β 因子(α_{x-O})的定义为: 物质 x 与理想气态的O原子之间的分馏系数^[33-34], 即:

$$\beta = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_x}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_O} \quad (4)$$

一般情况下, 由于稀有同位素的浓度非常低, 在研究同位素分馏系数时只考虑一个同位素被替换的情况, 如分子 XO_n 中 ^{16}O 被稀有同位素 ^{18}O 替换:

$$\begin{aligned} {}^{18}\beta &= \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{XO}_n}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_O} \approx \\ &= \frac{[\text{XO}_{n-1}^{18}\text{O}]/(n \cdot [\text{X}^{16}\text{O}_n])}{\frac{[^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}]}{n \cdot \frac{[\text{X}^{16}\text{O}_{n-1}^{18}\text{O}]/[\text{X}^{16}\text{O}_n]}{[^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}]}}} \end{aligned} \quad (5)$$

其中: $[\text{X}^{16}\text{O}_{n-1}^{18}\text{O}]$ 、 $[\text{X}^{16}\text{O}_n]$ 、 $[^{18}\text{O}]$ 和 $[^{16}\text{O}]$ 代表分子 XO_n 与理想气体原子O之间进行同位素交换反应的平衡分子浓度。

根据RPF(ratio of partition function ratio: 约化配分函数比率)的定义^[35-36]:

$${}^{18}\beta = \frac{1}{n} \frac{S}{S^*} \text{RPF}(\text{X}^{16}\text{O}_{n-1}^{18}\text{O}) \quad (6)$$

而:

$$\text{RPF}(\text{X}^*) = \prod_i \frac{u_i^* \exp(-u_i^*/2) (1 - \exp(-u_i))}{u_i \exp(-u_i/2) (1 - \exp(-u_i^*))} \quad (7)$$

式中: 对于线性分子: $N = 3n - 5$, 非线性分子: $N = 3n - 6$; $u_i = hc\omega_i/(k_B \cdot T)$, h 为普朗克常量, c 为光速, ω_i 为分子的第 i 个简谐振动频率, k_B 为波兹曼常数, T 为绝对温度。

1.2 近似计算方法

在一般情况下, $(1/n) \times (S/S^*) = 1$; 当我们引入高温近似条件时^[37](即 $\Delta u = u - u^*$ 及 u 都很小), 有:

$$\begin{aligned} \beta &= \prod_i \frac{u_i^* \exp(-u_i^*/2) (1 - \exp(-u_i))}{u_i \exp(-u_i/2) (1 - \exp(-u_i^*))} \approx \\ &= 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^2 \sum_i (\omega_{1,i}^2 - \omega_{2,i}^2) \end{aligned} \quad (8)$$

式中: $\omega_{1,i}$ 和 $\omega_{2,i}$ 代表同位素替换前后分子的第 i 个简谐振动频率。

在简谐振动假设情况下, 频率与力常数和质量有如下关系:

$$\begin{aligned} \sum_i (\omega_{1,i}^2 - \omega_{2,i}^2) &= \sum_i \left(\frac{1}{m_{1,i}} - \frac{1}{m_{2,i}} \right) \frac{K_i}{4\pi^2} = \\ &= \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \cdot \sum_i \frac{K_i}{4\pi^2} \end{aligned} \quad (9)$$

当 $\beta = 1+x$, x 很小时, $\ln \beta = \ln(1+x) \approx x$, 将(8)、(9)式代入(3b)式得:

$$\lambda_{a-b} = \frac{1/^{16}m - 1/^{17}m}{1/^{16}m - 1/^{18}m} \quad (10)$$

(10)式就是文献中通常使用的计算质量依赖分馏线的近似方法^[10,38]。这种情况下所有平衡过程的 λ 具有统一值, 即:

$$\lambda = (1/^{16}m - 1/^{17}m) / (1/^{16}m - 1/^{18}m) = 0.53 \quad (11)$$

(11)式的结果对 Δu 及 u 都很小时是成立的, 但有时 u 是很大的, 这就可造成很大误差; 而对于研究小 $\Delta^{17}\text{O}$ 的人来说, λ 的精度要求至少在小数点后第三位上, 显然0.53的统一值也是不能满足的。因此我们采用从头计算的方法, 精确计算每种物质的 β 因子, 应用 λ 的精确表达式(3b), 计算不同过程的 λ 值。

1.3 计算细节

为了得到精确的斜率值, 由以上公式(3)至(7)的推导可以看出, 必须求出分子在同位素替换前后的简谐振动频率, 而量子化学从头计算方法已经成为计算分子简谐振动频率的首选方法。

本文采用了杂化密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法, 电子运动波函数采用6-311G(d, p)或

6-311+G(3df,2p)基组进行拟合。为了比较不同方法之间的差别,我们还采用了Hartree-Fock方法,基组采用6-31G(d)或6-311G(d,p)。Hartree-Fock方法把电子-电子之间相互作用处理为平均势场,而DFT方法经验地考虑了电子-电子之间的具体相互作用,相比Hartree-Fock方法,计算结果更精确。

研究表明,从头计算方法计算所得的简谐频率往往比实验数据偏高,这是因为实验数据包含了非谐部分。为了弥补理论计算水平的不足,一般采用一个校正因子对计算频率加以校正。B3LYP方法的计算结果采用0.98进行校正, HF/6-31G(d)采用0.90的校正因子, HF/6-311G(d,p)采用0.91的校正因子^[39];由于根据实验基频(fundamental frequencies)得到的校正因子偏小,因此我们采用的校正因子都稍比推荐值大一些^[40]。所有分子的频率计算在Gaussain03软件包下进行^[41]。

2 计算结果

2.1 频率计算结果

实验频率及计算频率见表1。从表1中我们可以看出, B3LYP的计算结果较好; HF的计算结果整体偏大,最大偏差达到240 cm⁻¹。同一理论水平的,

不同基组之间也有一些差别,这种差别在几个波数到几十个波数不等。即便是同一计算方法内部,对于不同的分子,其计算结果也有一些差别,如HF/6-31G(d)方法, CO₂的计算结果相当的好,而对双原子分子(CO, O₂, NO), 计算结果就非常的差。总体来讲, B3LYP/6-311+G(3df,2p)的计算结果较好;本文中 λ 值的计算及所有的讨论都是基于此方法的频率结果给出的。

2.2 不同物质 β 因子的计算结果

根据表1中B3LYP/6-311+G(3df,2p)的结果,应用(6)式,我们计算了每个分子的 β 因子,并根据最小二乘法, -50~500 °C之间的最终结果拟合为温度的函数,结果见表2。

通过表2中的系数我们可以看出, ¹⁸ β 的系数都约为¹⁷ β 的2倍,但各个分子又有所不同。因此没有一个统一的 λ 值供小 $\Delta^{17}\text{O}$ 的研究者使用。即使对于同一个水分子,如果参与不同的平衡过程, λ 值也是有所差别的,且随着温度的变化而变化(见图1)。但是同一物质与水分子之间的MDFL斜率值随温度的变化幅度不是很大,在一个较窄的区域内仅在小数点后第四位上,甚至可以认为是不变的。这一性质决定了小 $\Delta^{17}\text{O}$ 可以用做研究全球变化过程中除温度变化以外的其他因素,如湿度等。

表1 分子的实验频率及不同计算方法的计算频率(cm⁻¹)结果

Table 1 The experimental and calculational frequencies (cm⁻¹) of molecules

来源	CO	O ₂	NO	CO ₂	N ₂ O	NO ₂	H ₂ O	SO ₂	SO ₃
实验 ^a	2170	1580	1904	1354	1299	1356	3835	1168	1065
				673*	596*	757	1648	526	506
				2396	2282	1664	3939	1381	1410*
计算 ^b	2195	1798	2000	1367	1254	1451	3662	1223	1091
				671*	620*	749	1644	533	506
				2327	2371	1692	3769	1412	1399*
计算 ^c	2222	1824	2033	1386	1271	1468	3768	1239	1108
				698*	632*	775	1594	547	514
				2360	2381	1709	3854	1424	1408*
计算 ^d	2176	1594	1949	1348	1310	1371	3736	1116	1002
				653*	596*	751	1605	498	452
				2387	2308	1672	3832	1298	1315*
计算 ^e	2172	1601	1940	1347	1306	1367	3748	1156	1054
				665*	607*	752	1594	509	485
				2366	2297	1669	3850	1350	1371*
									514*

注: 数字右上角标“*”者表示二重简并。实验^a摘自参考文献[33]; 计算^b是HF/6-31G(d)经0.90校正后的计算结果; 计算^c是HF/6-311G(d,p)经0.91校正后的计算结果; 计算^d是B3LYP/6-311G(d,p)经0.98校正后的计算结果; 计算^e是B3LYP/6-311+G(3df,2p)的经0.98校正后的计算结果。

表 2 不同分子的 β 因子
Table 2 The β factor of different molecules

$$1000\ln(\beta) = A*x^4 + B*x^3 + C*x^2 + D*x + E \quad (x = 1000/T; T \text{ 是绝对温度(K); } T(K) = 273.15 + t \text{ (}^\circ\text{C)})$$

	$^{17}\beta$					$^{18}\beta$				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
CO	0.0683	-0.8933	4.3293	10.6731	-5.4521	0.1310	-1.7156	8.3249	19.9567	-10.2280
O ₂	0.0828	-1.1572	6.1003	2.6525	-1.7699	0.1573	-2.2022	11.6378	4.8011	-3.2421
NO	0.0809	-1.0805	5.3731	7.5207	-4.1204	0.1548	-2.0694	10.3073	13.9636	-7.6829
CO ₂	0.0865	-1.2873	7.5055	4.2328	-2.3882	0.1641	-2.4488	14.3180	7.7419	-4.3924
N ₂ O	0.0801	-1.2267	7.3874	1.0243	-0.8583	0.1512	-2.3227	14.0424	1.7451	-1.5235
NO ₂	0.0799	-1.2055	7.1258	1.0260	-0.9177	0.1508	-2.2824	13.5403	1.7631	-1.6437
H ₂ O	0.0151	-0.2062	1.0593	9.1060	-3.3315	0.0286	-0.3903	2.0056	17.1672	-6.2846
SO ₂	0.0728	-1.1534	7.2759	-0.7085	0.0097	0.1366	-2.1740	13.7927	-1.4789	0.0969
SO ₃	0.0718	-1.1700	7.7972	-0.6551	-0.0186	0.1345	-2.2029	14.7719	-1.3753	0.0427

注：利用此表格中的数据，依据(3)式即可求出特定两物质在一定温度条件下的 λ 值；计算结果与严格按照从头计算的方法得到的值差别至多在小数点后第四位上。

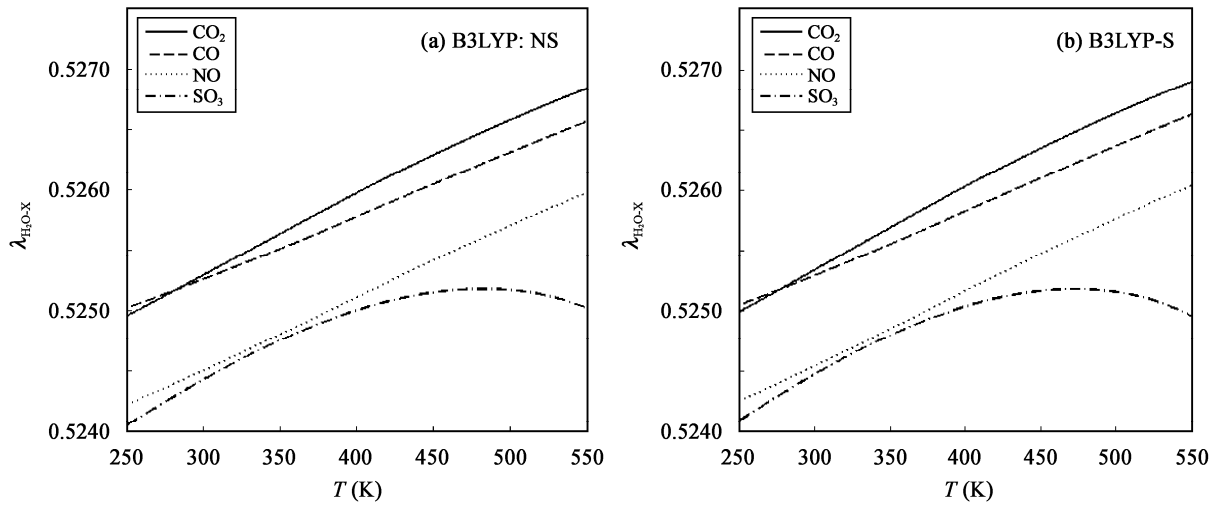


图 1 水分子与 CO₂、CO、NO 和 SO₃ 分子之间氧同位素交换反应在不同温度下的斜率值

Fig.1 The slope λ of equilibrium process between water molecule and CO₂, CO, NO and SO₃ under different temperature

(a) B3LYP/6-311+G(3df,2p) 计算水平下不用校正因子的结果；(b) 用 0.98 校正后的结果。

(a) The calculation results under B3LYP/6-311+G(3df,2p) theoretical level without Scaling Factor; (b) the results with 0.98 scaling under the same level.

3 讨论

3.1 一种新的 λ 定义及近似计算方法

为了讨论的简便，我们首先定义了一个新的概念 λ' ：

$$\lambda' = \frac{\ln^{17}\beta}{\ln^{18}\beta} \quad (12)$$

应用高温近似，我们可以很容易的发现 λ' 和 λ 具有同样的结果 0.53；且 λ' 和 λ 有以下转换关系：

$$\lambda_{a-b} = \frac{\lambda'_a \ln^{18}\beta_a - \lambda'_b \ln^{18}\beta_b}{\ln^{18}\beta_a - \ln^{18}\beta_b} \quad (13)$$

$$\lambda'_a + \frac{(\lambda'_a - \lambda'_b)}{\ln^{18}\beta_a / \ln^{18}\beta_b - 1}$$

在非高温的情况下， Δu 很小这一条件总是近似满足的，在泰勒一阶展开的条件下，有：

$$\ln \beta \approx \sum_i^N \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{\exp(u_i) - 1} \right) \Delta u_i = \sum_i^N k_i \Delta u_i \quad (14)$$

式中：

$$k_i = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{\exp(u_i) - 1} \quad (15)$$

基于以上近似处理(公式(14))，我们对不同方法的校正因子(scaling factor)和拐点(cross-over)进行了讨论；基于公式(12)和(13)，我们将对非谐的影响进行研究。

3.2 不同校正因子对 λ 的影响

不同方法计算的分馏系数差别很大，这被认为由计算水平差别造成的。为了得到精确的分馏系数，往往使用对应的校正因子(scaling factor)来对其计算的频率加以校正。但我们的研究表明，不同方法间

对 λ 的计算结果差别不大, 即计算频率的误差在计算 λ 时被大大的消除掉, 校正因子的影响很小(如图 1)。这一节我们将主要讨论这一问题的原因。

(14)式是计算 β 因子非常精确的近似式, 其误差不超过 3%, 用它来研究校正因子的影响是合适的。如果有一个精确的频率变化值($\Delta\omega = \omega - \omega^*$ 或者 $\Delta u = u - u^*$), 频率(ω 或 u)的计算误差为 $\delta\omega$ (或 δu), 则计算 $\ln\beta$ 产生的误差为:

$$\delta \ln \beta \approx \sum_i^N \left(\frac{1}{u_i^2} - \frac{\exp(u_i)}{(\exp(u_i) - 1)^2} \right) \delta u_i \Delta u_i \quad (16)$$

若频率计算有 5% 的误差($\delta u = 5\% \times u$), 则对最终结果产生的最大误差为 5%, 且随着 u 的增大而迅速减小(见图 2); 也就是说, 在有一个精确的 Δu 的条件下, 频率计算误差对最终结果的影响在高频或低温(高 u 值)时很小。而若 Δu 的计算有 5% 的误差($\delta \Delta u = 5\% \times \Delta u$), 则由(14)式可以很容易看出, 最终结果也会有 5% 的误差, 且不会随 u 的变化而变化。因此可以说, 计算误差主要来自频率变化 Δu , 或者校正因子主要在 Δu 项起作用, 尤其 s 在低温条件下。因此, 通过校正因子(S)校正后的最终结果可以近似表达为:

$$\ln \beta_{scal} \approx \sum_i^N \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{\exp(u_i) - 1} \right) (S \cdot \Delta u_i) = S \cdot \ln \beta \quad (17)$$

则在计算 λ 的过程中, 校正因子会消去, 即:

$$\lambda_{a-b}^{scal} = \frac{\ln^{17} \beta_a^{scal} - \ln^{17} \beta_b^{scal}}{\ln^{18} \beta_a^{scal} - \ln^{17} \beta_b^{scal}} = \frac{S(\ln^{17} \beta_a - \ln^{17} \beta_b)}{S(\ln^{18} \beta_a - \ln^{17} \beta_b)} = \lambda_{a-b} \quad (18)$$

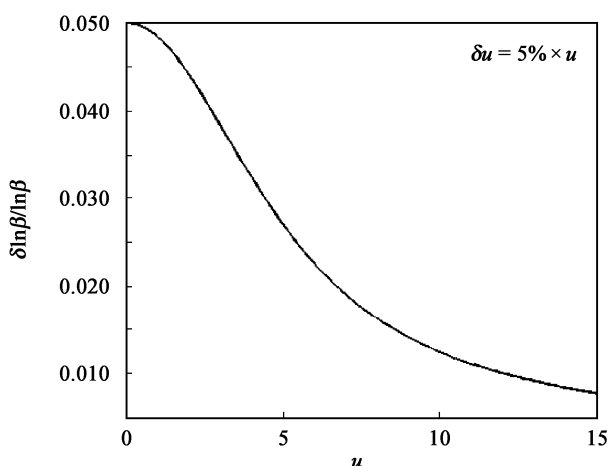


图 2 频率计算误差有 5% 时对最终结果的影响

Fig.2 The error proportion of $\ln\beta$ if there is 5% error in frequencies calculation

通过以上的讨论我们可以得知, 不同方法之间计算分馏系数时得到的计算结果可以相差很大(与 S 的相对大小有关), 但在计算 λ 的过程中, 校正因子会抵消, 从而得到的结果差别不大, 至多在小数点后第四位上有差别(见图 1)。因此校正因子对最终结果影响很小。

3.3 拐点

所谓拐点, 就是两物质之间同位素分馏方向发生改变的温度点; 此时的 λ 值趋向于正无穷或负无穷。通过(13)式我们可以发现在拐点处, $\ln^{18} \beta_a / \ln^{18} \beta_b$ 趋向于 1。从 k_i 的函数图像(见图 3)我们可以看出, 当 $u \ll 1$ 时, (14)式可近似为:

$$\ln \beta \approx \sum_i \frac{1}{12} u_i \cdot \Delta u_i = \frac{1}{12} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^2 \sum_i \omega_i \cdot \Delta \omega_i \quad (19)$$

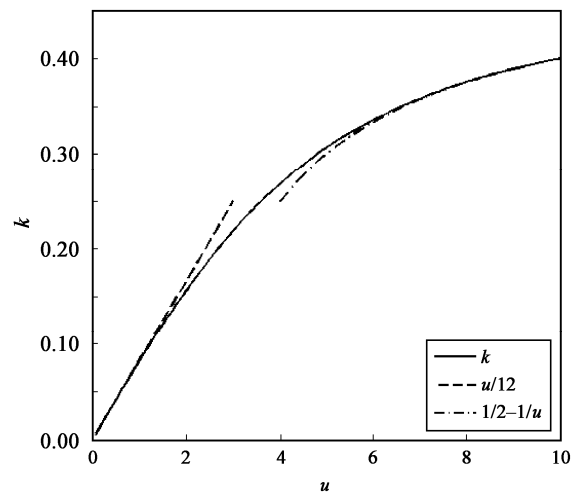


图 3 k 与 u 的关系图

Fig.3 The relationship between k and u

此时是不会产生拐点的, 因为 $\ln^{18} \beta_a / \ln^{18} \beta_b$ 是一常数, 与温度无关。当 $u \gg 1$ 时, (14)式可近似为:

$$\ln \beta \approx \sum_i \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} \right) \cdot \Delta u_i \quad (20)$$

此时令 $\ln^{18} \beta_a / \ln^{18} \beta_b = 1$, 有:

$$T = \frac{hc}{2k_B} \frac{\sum_i \Delta \omega_i^a - \sum_j \Delta \omega_j^b}{\sum_i \Delta \omega_i^a / \omega_i^a - \sum_j \Delta \omega_j^b / \omega_j^b} \quad (21)$$

当 u 介于两者之间时(约 2~5), 拐点与频率的关系变得更复杂。但是从以上的讨论可以看出, 拐点一般应发生在 u 相对较大时, 这就要求体系处于相对较低温的环境或者包含较高的振动频率, 如 O_i 建

议的含氢体系^[42]。从上式我们还可以看出, 拐点与频率变化 $\Delta\omega$ 及频率变化率 $\Delta\omega/\omega$ 有关, 其值可由(21)式估计得到。

虽然在拐点附近 MDFL 斜率值 λ 远远偏离 0.53, 但是由于此时物质之间的分馏系数很小, 因此除了 Deines 建议的瑞利分馏过程外^[43], 不会产生很大的非质量依赖分馏。

3.4 非谐效应

非谐效应主要降低 β 因子的值, 但其对 β 因子的贡献很小; 对于一般的体系, 其对最终分馏系数的贡献不超过 5%。这里, 我们主要以双原子分子为例, 来研究非谐效应对 λ 的影响。

一般情况下, 非谐校正主要来自零点能部分, 尤其是在低温条件下。对于双原子分子, 除 G_0 项的非谐零点能部分对 β 因子的贡献为^[33]:

$$\ln \beta_{\text{AnhC}} = \frac{1}{4} \frac{hc}{k_B T} (\omega_e^* \chi_e^* - \omega_e \chi_e) \quad (21)$$

由于 $\omega_e^* \chi_e^*$ 与 $\omega_e \chi_e$ 有以下关系^[44]:

$$\frac{\omega_e^* \chi_e^*}{\omega_e \chi_e} = \frac{\mu}{\mu^*} \quad (22)$$

式中: μ 为约化质量, 其表达式为:

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \quad (23)$$

式中: m 为感兴趣元素的质量, 如 $m = 16$; 而 M 为与感兴趣原子键连元素的质量。所以有:

$$\ln \beta_{\text{AnhC}} = \frac{1}{4} \frac{hc}{k_B T} \omega_e \chi_e \left(\frac{\mu}{\mu^*} - 1 \right) \quad (24)$$

则根据 λ' 可知:

$$\lambda'_{\text{AnhC}} = \frac{\ln^{17} \beta_{\text{AnhC}}}{\ln^{18} \beta_{\text{AnhC}}} = \frac{m_{18}(m_{17} - m_{16})}{m_{17}(m_{18} - m_{16})} = 0.5305 \quad (25)$$

这一结果表明, λ'_{AnhC} 与 λ 及 λ' 的高温近似结果是一致的, 且与温度无关。则非谐校正对 λ' 的影响为:

$$\Delta\lambda' = \frac{\ln^{17} \beta + \ln^{17} \beta_{\text{AnhC}}}{\ln^{18} \beta + \ln^{18} \beta_{\text{AnhC}}} - \frac{\ln^{17} \beta}{\ln^{18} \beta} = \frac{(\lambda'_{\text{AnhC}} - \lambda') \ln^{18} \beta_{\text{AnhC}}}{\ln^{18} \beta + \ln^{18} \beta_{\text{AnhC}}} \quad (26)$$

几乎所有物质的 λ' 都有一个非常窄的变化范围 0.528~0.53(见图 4), $\lambda'_{\text{AnhC}} - \lambda'$ 的最大值为 0.002 左右。考虑到非谐效应对 $\ln \beta$ 的贡献不超过 $\ln \beta$ 的 5%, 因此 $\Delta\lambda'$ 至多不超过万分之一。

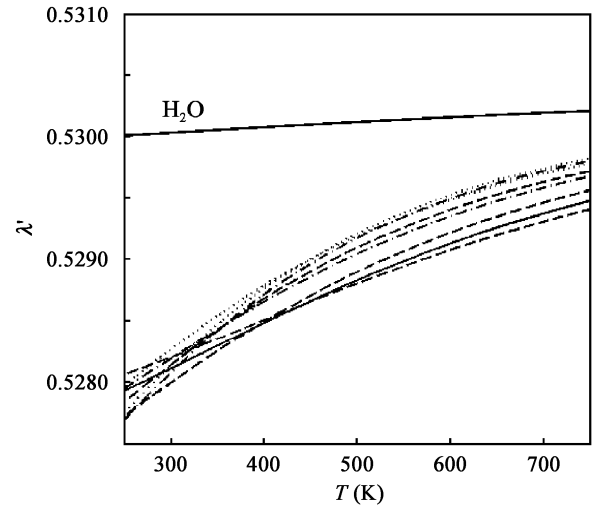


图 4 不同分子的 λ' 随温度的变化示意图

Fig. 4 The λ' value of different molecules under different temperature

应用(13)式求解物质之间的 λ 时, 在除拐点附近外, 非谐效应对 λ 的影响至多只有万分之几, 这是符合目前试验要求的。如果对 λ 的要求精确到小数点后第四位上, 非谐效应是必须考虑的。

从前面的讨论我们也可以看出, 非谐效应与质量也是有一定关系的, 但总体来说, 其对 λ 的影响是非常小的。

4 结 论

(1) 在研究质量依赖分馏线时, 应采用自然对数来表达同位素浓度的变化, 这是它唯一精确的表达式。

(2) 质量依赖分馏线的斜率随着温度及不同过程的变化而变化, 在研究小 $\Delta^{17}\text{O}$ 时, 应视体系而定, 采用统一的 λ 值是不合适的。但是在一个较小的温度范围内(如 $-20 \sim 50$ °C: 气候变化研究感兴趣的温度区间), 对于一个特定的过程使用一个统一的 λ 值是合适的。

(3) 不同的计算方法之间在计算分馏系数时差别可能很大(最大可达百分之几), 但在计算 λ 值时差别很小(仅在小数点后第四位上有差别)。

(4) 拐点的发生是由同位素分馏方向的改变引起的, 它一般发生在相对较低的温度或含有相对较高频率的体系内(如 $u = hc\omega/(k_B T) > 6$ 时)。

(5) 非谐效应对分馏系数的计算有一定的影响, 但在计算 λ 值时影响是很小的, 至多在小数点后第四位上。综合结论(3), 在简谐近似条件下, 理论计

算的 λ 值在小数点后第三位上是精确的, 这是满足目前研究要求的(一般要求在小数点后第三位), 因此我们的计算结果可用于实验室精确测定 ^{17}O 和微小 ^{17}O 过量的解释工作。

感谢国家自然科学基金(批准号: 40773005, 41073015)、国家高技术研究发展计划(No.2010AA1222)、矿床地球化学国家重点实验室专项经费的资助; 感谢匿名审稿人的宝贵意见和建议。

参考文献(References):

- [1] Taylor H P Jr, Duke M B, Silver L T, Epstein S. Oxygen isotope studies of minerals in stony meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1965, 29(5): 489–512.
- [2] Onuma N, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope temperatures of “equilibrated” ordinary chondrites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1972, 36(2): 157–168.
- [3] Clayton R N, Grossman L, Mayeda T K. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites [J]. *Science*, 1973, 182(4111): 485–488.
- [4] Thiemens M H, Heidenreich J E III. The mass-independent fractionation of oxygen: a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications [J]. *Science*, 1983, 219(4588): 1073–1075.
- [5] Bender M, Sowers T, Labeyrie L. The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1994, 8(3): 363–376.
- [6] Yung Y L, Lee A Y T, Irion F W, DeMore W B, Wen J. Carbon dioxide in the atmosphere: Isotopic exchange with ozone and its use as a tracer in the middle atmosphere [J]. *J Geophys Res*, 1997, 102(D9): 10857–10866.
- [7] Wen J, Thiemens M H. Multi-isotope study of the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CO}_2$ exchange and stratospheric consequences [J]. *J Geophys Res*, 1993, 98(D7): 12801–12808.
- [8] Luz B, Barkan E, Bender M L, Thiemens M H, Boering K A. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity [J]. *Nature*, 1999, 400(6744): 547–550.
- [9] Bao Huiming, Lyons J R, Zhou Chuanming. Triple oxygen isotope evidence for elevated CO_2 levels after a Neoproterozoic glaciation [J]. *Nature*, 2008, 453(7194): 504–506.
- [10] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(6): 1095–1104.
- [11] Landais A, Barkan E, Luz B. Record of $\delta^{18}\text{O}$ and ^{17}O -excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years [J]. *Geophys Res Lett*, 2008, 35(2): L02709, doi:10.1029/2007GL032096.
- [12] Assonov S S, Brenninkmeijer C A M. Reporting small $\Delta^{17}\text{O}$ values: Existing definitions and concepts [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19(5): 627–636.
- [13] Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope studies of achondrites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(11): 1999–2017.
- [14] Meijer H A J, Li W J. The use of electrolysis for accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water [J]. *Isotop Environ Health Stud*, 1998, 34(4): 349–369.
- [15] Miller M F. Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(11): 1881–1889.
- [16] Hulston J R, Thode H G. Cosmic-ray-produced in ^{36}S and ^{33}S in the metallic phase of iron meteorites [J]. *J Geophys Res*, 1965, 70(18): 4435–4442.
- [17] Angert A, Rachmilevitch S, Barkan E, Luz B. Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O_2 [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2003, 17(1): doi:10.1029/2002GB001933..
- [18] Ono S, Eigenbrode J L, Pavlov A A, Kharecha P, Rumble D III, Kasting J F, Freeman K H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 213(1/2): 15–30.
- [19] Young E D and Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55: 197–230.
- [20] Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1957, 12(1/2): 133–149.
- [21] Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 °C and 15 kbar [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(2): 173–182.
- [22] Luz B, Barkan E. The isotopic ratios $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(5): 1099–1110.
- [23] Barkan E, Luz B. High precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19(24): 3737–3742.
- [24] Bao Huiming, Rumble D III, Lowe D R. The five stable isotope compositions of Fig Tree barites: Implications on sulfur cycle in ca. 3.2 Ga oceans [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(20): 4868–4879.
- [25] Spicuzza M J, Day J M D, Taylor L A, Valley J W. Oxygen isotope constraints on the origin and differentiation of the

- Moon [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 253(1/2): 254–265.
- [26] Otake T, Lasaga A C, Ohmoto H. Ab initio calculation for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems [J]. *Chem Geol*, 2008, 249(3/4): 357–376.
- [27] Liu Yun, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(16): 3995–4006.
- [28] Li Xuefang, Zhao Hui, Tang Mao, Liu Yun. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 287(1/2): 1–11.
- [29] 李雪芳, 唐茂, 刘耘. 富有机物流体中一些重要 Ge 同位素的平衡分馏参数[J]. *地球化学*, 2009, 38(3): 299–306.
Li Xue-fang, Tang Mao, Liu Yun. Some important Ge isotope equilibrium fractionation coefficients in organic-rich fluids [J]. *Geochimica*, 2009, 38(3): 299–306 (in Chinese with English abstract).
- [30] 李雪芳, 唐茂, 刘耘. 几个重要 Ge 同位素平衡分馏参数的理论预测[J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 183–190.
Li Xue-fang, Tang Mao, Liu Yun. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(2): 183–190 (in Chinese with English abstract).
- [31] 刘琪, 唐茂, 李雪芳, 原杰, 刘耘. 稳定同位素分馏计算的一个普遍错误[J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 175–182.
Liu Qi, Tang Mao, Li Xue-fang, Yuan jie, Liu Yun. A common mistake involved in stable isotope fractionation calculation [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(2): 175–182 (in Chinese with English abstract).
- [32] 原杰, 李雪芳, 唐茂, 刘耘. 用分子簇模型计算矿物的稳定同位素分馏的一个问题[J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 191–195.
Yuan Jie, Li Xue-fang, Tang Mao, Liu Yun. One problem concerning stable isotope fractionation calculation by using the cluster model method [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(2): 191–195 (in Chinese with English abstract).
- [33] Richet P, Bottinga Y, Javoy M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules [J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1977, 5: 65–110.
- [34] Schauble E A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55(1): 65–111.
- [35] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *J Chem Soc*, 1947: 562–581.
- [36] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(5): 261–267.
- [37] Bigeleisen J. Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections: I. General considerations and the rule of geometric mean [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23(12): 2264–2267.
- [38] Weston R E. Anomalous or mass-independent isotope effects [J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2115–2136.
- [39] National Institute of Standards and Technology. CCCBDB: Computational chemistry comparison and benchmark dataBase [DB/OL]. <http://cccbdb.nist.gov/>
- [40] Scott A P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree-fock, møller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(41): 16502–16513.
- [41] Frisch M J. Gaussian 03 (Revision C.01) [CP]. Wallingford: Gaussian, Inc., 2004.
- [42] Oi T, Taguma N, Kakihana, H. Calculations of thermodynamic sulfur isotope effect [J]. *J Nucl Sci Technol*, 1985, 22(10): 818–832.
- [43] Deines P. A note on intra-elemental isotope effects and the interpretation of non-mass-dependent isotope variations [J]. *Chem Geol*, 2003, 199(1/2): 179–182.
- [44] Dunham J L. The energy levels of a rotating vibrator [J]. *Phys Rev*, 1932, 41(6): 721–731