

# 稳定同位素分馏蒸汽压效应的计算方法

张继习<sup>1,2</sup>, 刘 耘<sup>1\*</sup>

(1.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; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 稳定同位素分馏的蒸汽压效应(vapor pressure isotope effects, 简称 VPIE), 在地球化学和天体化学上有着非常重要的研究意义。大部分情况下, 由于轻重同位素体具有不同的蒸汽压, 在经历挥发和蒸发过程时, 含有重同位素的物种挥发得慢, 轻同位素物种挥发得快, 最终结果导致凝聚相富集重同位素, 气相含有较多的轻同位素。在地球化学上, VPIE 直接同非常重要的地学参数——同位素平衡分馏系数  $\alpha$  联系在一起。本文应用 Bigeleisen 提出的方法, 直接将 VPIE 和约化配分函数比(RPFR)相联系, 只需要通过理论计算获得两种物质的简谐振动频率, 就能够得到非高压情况下该物质的 VPIE。本文以水和硫镉矿(CdS)为例, 详细介绍了如何计算蒸发和气化过程 VPIE 的方法, 并指出了其在天体化学和矿床学中的一些潜在应用。

**关键词:** VPIE; Bigeleisen-Mayer 公式; 同位素平衡分馏系数  $\alpha$ ; RPFR; 挥发

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)01-0001-10

## Theoretical estimation of vapor pressure isotope effects

ZHANG Ji-xi<sup>1,2</sup> and LIU Yun<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The vapor pressure isotope effects (VPIE) has important applications in geosciences and cosmochemistry. Because different isotopologues have different saturated vapor pressures, the light isotopologues usually volatilize faster than heavy ones during volatilization processes, resulting in isotopic fractionations between the condensed phase and the gaseous phase. There is a direct connection between the VPIE and the isotope fractionation factor  $\alpha$ . If we can obtain the VPIE of any compound, we can also obtain its isotope fractionation factor  $\alpha$  between its condensed phase and gaseous phase. Using the method suggested by Bigeleisen, we show how to calculate the VPIE through calculating reduced partition function ratio (RPFR) of different isotopologues. Bigeleisen simplified such calculation into a way that only the harmonic frequencies of two isotopologues in condensed and gas phases are needed. In this study, we briefly review the calculation methods of VPIE and its general applications. We also use volatilization processes of water molecule and CdS as examples to show how to theoretically estimate VPIE.

**Key words:** VPIE; Bigeleisen-Mayer equation; equilibrium isotope fractionation factor  $\alpha$ ; RPFR; volatilization

## 0 引言

因为大部分化学元素及其化合物都具有挥发或升华的可能, 所以稳定同位素分馏的蒸汽压效应

(VPIE)在地球化学及天体化学领域都有非常重要的应用。传统同位素碳、氢、氧、硫等的稳定同位素蒸汽压效应在矿床学和天体化学方面已经显示出了重要的研究价值<sup>[1-7]</sup>, 而随着科技和分析技术的进步, 对非传统稳定同位素的研究也越来越多。例如,

收稿日期(Received): 2012-11-27; 改回日期(Revised): 2013-05-02; 接受日期(Accepted): 2013-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(41073015, 41173023)

作者简介: 张继习(1985-), 男, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: ytzjhjx@sina.com

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

国内外很多学者在观测火山气体喷发时,发现在火山喷出气体里有大量的金属,是气体迁移金属的实例和证据<sup>[8-12]</sup>,其中涉及到很多非传统稳定同位素体系。大量实验及野外研究表明,气体不仅可以迁移金属,甚至可能形成一定规模的金属矿床,因此,我们可以利用非传统重金属同位素的分馏,来示踪相应的金属元素经历的挥发和升华过程,探明成矿的机理。在对月球样品和陨石的研究中,也发现大量样品都经历了高温气化过程的事实,这些过程将会导致极大的同位素分馏<sup>[13-15]</sup>,因此,研究蒸汽压效应也是了解天体形成及其演化的重要方法。

虽然稳定同位素分馏的蒸汽压效应有许多重要的应用,但是地学领域关于 VPIE 的理论研究却很少,限制了对实验和野外观察结果的分析总结和升华。本文参考前人对 VPIE 的研究工作,并通过详细的理论推导,推荐了一个最简单和精确的 VPIE 计算公式。应用这个公式,可以计算在挥发或升华过程中的 VPIE 效应和稳定同位素分馏系数,从而帮助解释存在 VPIE 效应的一些地质或天体化学过程。

## 1 背景介绍

在一定的温度下,当凝聚相物质与其蒸气达成气、凝聚相两相平衡时,此时气相的压力称为这种凝聚相物质在该温度下的饱和蒸汽压,简称蒸汽压。蒸汽压同位素效应(vapor pressure isotope effects,简称 VPIE),是指不同的同位素化合物或物种由于蒸汽压的不同而导致的分离作用。例如,化工上常用的精馏法,就是利用蒸汽压效应来分离不同同位素物种的。近年来的研究发现,很多地球化学或天体化学过程也与 VPIE 有着密切的联系。例如,美国芝加哥大学 Wang *et al.*的研究发现气化过程在 CAIs(Ca-Al-rich inclusions)形成时起到了至关重要的作用<sup>[16]</sup>;以气相形式搬运迁移的一些金属矿床(铜、金等)的形成过程,也普遍存在同位素分馏的蒸汽压效应;在液态汞的蒸发过程中,甚至还伴随有巨大的非质量相关分馏现象<sup>[17]</sup>;VPIE 在天体大气起源及其演化过程的研究中有非常重要的作用等<sup>[4]</sup>。事实上,不同体系之间物质挥发性的差异是导致太阳系不同体系之间具有不同的物理化学性质的最重要的原因之一<sup>[18-19]</sup>,并会导致太阳系物质在原始星云中的分异。在低温条件下,物质的挥发性将会导致天体内部凝聚相和外部气体相之间的物质组成有差别;高温时,物质的挥发性在确定类地行星的组

成上起着决定性的作用<sup>[20]</sup>;在非常高的温度下,物质的挥发性对碳质球粒陨石中钙铝富集包裹体(CAIs)的形成起着非常重要的作用。这些研究对我们理解和认识早期太阳体系形成过程大有裨益。考虑到 VPIE 众多的地球化学以及天体化学应用,本研究希望从理论研究的角度出发,展示进行精确的 VPIE 效应的理论计算方法。

## 2 理论和研究方法

### 2.1 理论与计算方法

历史上,已经有很多人提出过计算 VPIE 的理论,比较重要的有:Lindemann、Friedmann、Wolfsberg、Johns、Rabinovich 和 Bigeleisen 等不同的方法<sup>[21]</sup>。其中 Bigeleisen 提出直接将 VPIE 与统计热力学中的配分函数( $Q$ )相联系,因为该方法计算过程更加简便和准确,因而得到了广泛的应用。虽然这一理论本身也存在很多的近似处理,会给最终的计算结果带来一定的误差。但已有的研究表明,在非高压的情况下,这些误差对计算结果影响较小(例如,对于  $C_6D_{12}-C_6H_{12}$  体系,在温度为 20 °C、压力为 77 Torr 时,该体系体积效应校正项和非理想气体校正项对蒸汽压效应的贡献均小于 1%),可以忽略不计。因此,本文在理论计算方面,主要遵循 Bigeleisen 的方法。

Bigeleisen-Mayer 公式(以下简称为 B-M 公式,或者称为 Urey 模型),是稳定同位素地球化学平衡分馏理论的基石。通过这个模型,我们只需要获得两种物质或者同一物质两种不同相态的两组振动频率(一组是同位素替换后的,另一组是未替换的),就能通过 B-M 公式求得蒸发过程的稳定同位素平衡分馏系数  $\alpha$ <sup>[22-29]</sup>,进而获得某种物质的稳定同位素蒸汽压效应。

Bigeleisen 从统计力学角度出发,根据相平衡理论,进而给出 VPIE 的理论计算表达式<sup>[21]</sup>。根据物理化学知识可知,当体系达到相平衡时,两相之间的化学势(偏摩尔吉布斯自由能)相等。如果考虑具有轻重两种不同稳定同位素的同位素体的化学势( $\mu$ ),则在气相物质和凝聚相物质达到相平衡时存在下面的关系式:

$$\mu(v) = \mu(c) \quad \text{和} \quad \mu'(v) = \mu'(c) \quad (1)$$

其中: $v$ 和 $c$ 分别代表蒸气相和凝聚相,符号撇(')代表含重同位素原子的同位素体。量子化学计算时,

我们关心的是两种物质或同一物质不同相态之间的能量差别(或者是自由能差别)。因此, 将上式中的左右两边依次相减, 可以得到:

$$(\mu'(v) - \mu'(c)) - (\mu(v) - \mu(c)) = 0 \quad \text{或} \quad \delta\Delta\mu = 0 \quad (2)$$

其中:  $\delta$  代表相变过程产生的自由能差别,  $\Delta$  代表不同的同位素体之间的自由能差别。

根据物理化学定义可知, 对于凝聚相, 在体系达到相平衡时体系真实的化学势和参考标准态的化学势之间的差别很小, 因此, 可以认为二者近似相等, 即:

$$\mu(c) \approx \mu^0(c) \quad (3)$$

对于气相, 气体体系真实的化学势可以表示为气相参考标准态项同压力校正项之和, 如下式所示:

$$\mu_i(v) = \mu_i^0(v) + RT \ln(P/P^0) + RT \ln(f/P) \quad (4)$$

式(4)中:  $\mu_i^0$  代表标准态的化学势;  $P^0$  代表参考标准态的蒸汽压;  $P$  代表真实气体的蒸汽压;  $f$  为真实气体的逸度。

真实气体逸度校正项表达式为:

$$RT \ln(f/P) = \int (V(v) - RT/P) dP \quad (5)$$

式(5)中:  $V(v)$  代表真实气体的体积。

如果要求得真实气体的体积表达式, 则需要知道它的状态方程表达式。这里, 我们用 Virial 气体状态方程求解  $V(v)$ , 进而推导得到蒸发或升华过程的稳定同位素分馏蒸汽压效应。Virial 气体状态方程表达式为:

$$PV(v)/RT = 1 + BP + CP^2 + \dots \quad (6)$$

式(6)中:  $B$ 、 $C$  分别是第二、第三 Virial 系数。

联合式(6)和式(5), 通过简单的数学处理可以得到:

$$\ln(f/P) = BP + CP^2/2 + \dots \quad (7)$$

结合式(2)、式(3)、式(4)和式(7), 在一阶近似的条件下, 将会得到 VPPIE 的理论表达式为:

$$\ln(P'/P) = VPPIE \approx -\delta\Delta(\mu^0)/RT - (B'P' - BP) \quad (8)$$

其中:  $\delta\Delta(\mu^0) = (\mu^0(c') - \mu^0(c)) - (\mu^0(v') - \mu^0(v))$ 。

由统计热力学知识, 可以得到体系的化学势  $\mu$ 、亥姆霍兹自由能  $A$  及配分函数  $Q$  之间存在如下关系:

$$A = \mu - PV \quad \text{和} \quad A = -RT \ln Q \quad (9)$$

联立式(9)和式(8), 经过一系列的数学推导和公式变形, 得到 VPPIE 的理论表达式为:

$$VPPIE = \ln(RPFR_c/RPFR_g) + (P'V' - PV)_c/RT - (B'P' - BP) \quad (10)$$

上式中下标  $c$  和  $g$  分别代表凝聚相和气相物质。

van Hook<sup>[30]</sup>指出, 以  $D_2O$  为例, 在温度不高于 500 K 的情况下, 当用 Virial 气体状态方程时, 其体积效应校正项的大小可以忽略不计(对蒸汽压效应的贡献小于  $1 \times 10^{-4}$ ); 在温度不是非常高的情况下, 对非理想气体进行的校正, 对最终的结果影响很小, 可以忽略不计(假设两种同位素的二阶 Virial 系数相同, 温度为 150 °C 时, 该校正项对蒸汽压效应的贡献约为  $8 \times 10^{-4}$ )。因此, 在通常情况下, 可以近似用理想气体来处理实际气体, 蒸汽压同位素效应的表达式简化为下式:

$$VPPIE = \ln(RPFR_c/RPFR_g) \quad (11)$$

其中:  $RPFR$  (reduced partition function ratio) 为约化配分函数比<sup>[22-23]</sup>, 其理论表达式为:

$$RPFR = \frac{s}{s'} \frac{Q}{Q'} \prod_i \left( \frac{m'_i}{m_i} \right) = \prod_i \frac{\exp(-u_i/2) (1 - \exp(-u'_i))}{\exp(-u'_i/2) (1 - \exp(-u_i))} \quad (12)$$

上式中:  $u_i = hv_i/k_bT$ ,  $h$  为普朗克常量,  $v_i$  为分子的第  $i$  个简谐振动频率,  $k_b$  为波兹曼常数,  $s$  为分子对称数。由式(11)和式(12)可知, 只要获得凝聚态和气态物质的简谐振动频率, 就能通过理论计算得到该物质的 VPPIE。因为在 VPPIE 简化公式中含有的都是质量相关项, 所以, 在蒸发和气化“平衡分馏”过程中, 单独的 VPPIE 不会引起较大的非质量依赖分馏。

## 2.2 同位素平衡分馏系数 $\alpha$ 与 VPPIE 的关系

在处理气化过程同位素平衡分馏系数  $\alpha$  和 VPPIE 关系时, 本文以液相和气相体系为例, 定义稳定同位素平衡分馏系数  $\alpha$  的表达式为:

$$\alpha = (y'/y)/(x'/x) \quad (13)$$

上式中:  $x$  和  $y$  分别代表液相和气相物质的摩尔分数。若该溶液是理想溶液(在实际体系中, 液相多为实际溶液, 需要考虑对真实溶液添加实际溶液校正项, 比如, 对实际溶液体系浓度进行校正, 用活度来表示), 根据拉乌尔(Raoult)定律, 不同同位素体的蒸汽压和气液相摩尔分数之间存在下面的关系式:

$$y = P/P_{tot} = xP_0/P_{tot} \quad \text{和} \quad y' = P'/P_{tot} = x'P'_0/P_{tot} \quad (14)$$

其中:  $P$  和  $P'$  分别代表轻重同位素的气相分压,  $P_0$  和  $P'_0$  分别为纯组分的饱和蒸汽压,  $P_{tot}$  是气体体系的总压力。

联合式(13)和式(14), 可以得到蒸汽压同位素效应和平衡分馏系数之间的关系:

$$VPPIE = \ln \alpha \quad (15)$$

由上面的公式推导, 可以得出如下结论: 只要通过理论计算得到不同物种的简谐振动频率, 进而

获得在蒸发和气化过程中的同位素分馏系数  $\alpha$ , 通过简单的数据处理就可以得到稳定同位素蒸汽压效应  $VPIE$ 。

### 3 计算结果

#### 3.1 计算实例——水

无论是从理论和实际的角度, 凝聚态水所表现出来的同位素蒸汽压效应都具有非常重要的研究意义。历史上, 已经有很多人对凝聚态水的理论结构进行了研究, 并且给出了不同水分子簇的最稳定结构<sup>[31]</sup>。本文主要采用了分子簇方法(cluster method)来模拟液态水的结构, 分别模拟了 $(H_2O)_{20}$ 、 $(H_2O)_{28}$ 和 $(H_2O)_{30}$ 结构。本文在用 20、28 和 30 个水分子来模拟液态水时, 初始结构引自于 Lenz *et al.*<sup>[32]</sup>。分子簇 $(H_2O)_{20}$ 、 $(H_2O)_{28}$ 和 $(H_2O)_{30}$ 用 Gaussian03 程序在理论水平 B3LYP/6-311+G(d,p)下进行结构优化, 优化的最终结构为图 1 所示。

由图 1 中的优化结果可以看出,  $(H_2O)_{20}$  分子簇呈上下两层的层状结构,  $(H_2O)_{28}$ 和 $(H_2O)_{30}$ 水分子簇则是由五元环和六元环构成的笼状结构。所有水分子簇模型的理论计算水平为: B3LYP/6-311+G(d,p)。频率进一步使用了校正因子(scaling factor)进行校正, 以弥补理论水平的不足。本文中频率数据采用的频率校正因子为 0.9688<sup>[33]</sup>以及采用 Liu *et al.*<sup>[34]</sup>文章中的方法理论计算得到的值 0.9604。

#### 3.2 计算结果——水

本文中, 用 $(H_2O)_{20}$ 、 $(H_2O)_{28}$ 和 $(H_2O)_{30}$ 模型模拟

液态水并计算它们的  $RPFR$  值、同位素平衡分馏系数  $\alpha$  以及稳定同位素蒸汽压效应值  $VPIE$  (见表 1、表 2 和表 3)。从表中可以看出, 这 3 个分子簇结构的计算结果非常接近。所以, 在进一步数据处理和绘图时, 仅以校正因子为 0.9688 时 $(H_2O)_{28}$ 模型的结果为例。

蒸汽压稳定同位素效应可以通过实验获得, 已经有很多关于  $VPIE$  的实验值。将液态水蒸发过程的  $VPIE$  实验值同本文计算结果比较, 结果在表 4 中给出。

表 4 数据显示, 本文用 Bigeleisen 简化公式计算得到的  $VPIE$  数据同实验数据之间有较大差别, 这是由于我们仅使用了单分子  $H_2O$  代表水蒸气的结果。水蒸气除了有单分子  $H_2O$  外, 通常还以二聚体或者多聚体的形式存在, 温度越高, 二聚体或者多聚体的含量越高。Driesner *et al.*曾利用分子动力学方法, 估算了不同蒸发温度下, 水蒸气中二聚体或者多聚体的百分含量<sup>[35]</sup>。气态水的聚合度越高, 将会使  $VPIE$  效应越低。例如六聚体的  $VPIE$  效应, 将远低于单分子  $H_2O$  的  $VPIE$ , 而实验值是包含所有水分子聚合体的一个综合值。我们进一步计算了二聚体的  $VPIE$  效应(见表 5), 可以看出二聚体的  $VPIE$  效应比单聚体小。我们同时计算了二聚体里两个不同位置氧原子的  $RPFR$  值, 分别用 O-1 和 O-2 来表示, 然后取其平均值作为最后的二聚体的  $RPFR$  值。

表 5 数据显示, 当水蒸气以二聚体的形式存在时,  $VPIE$  效应就会比单分子水的小很多。同时,  $(H_2O)_{28}$  的  $RPFR$ 、同位素平衡分馏系数  $\alpha$  以及  $VPIE$  是随温度的变化而不断改变的。将这些参数同温度

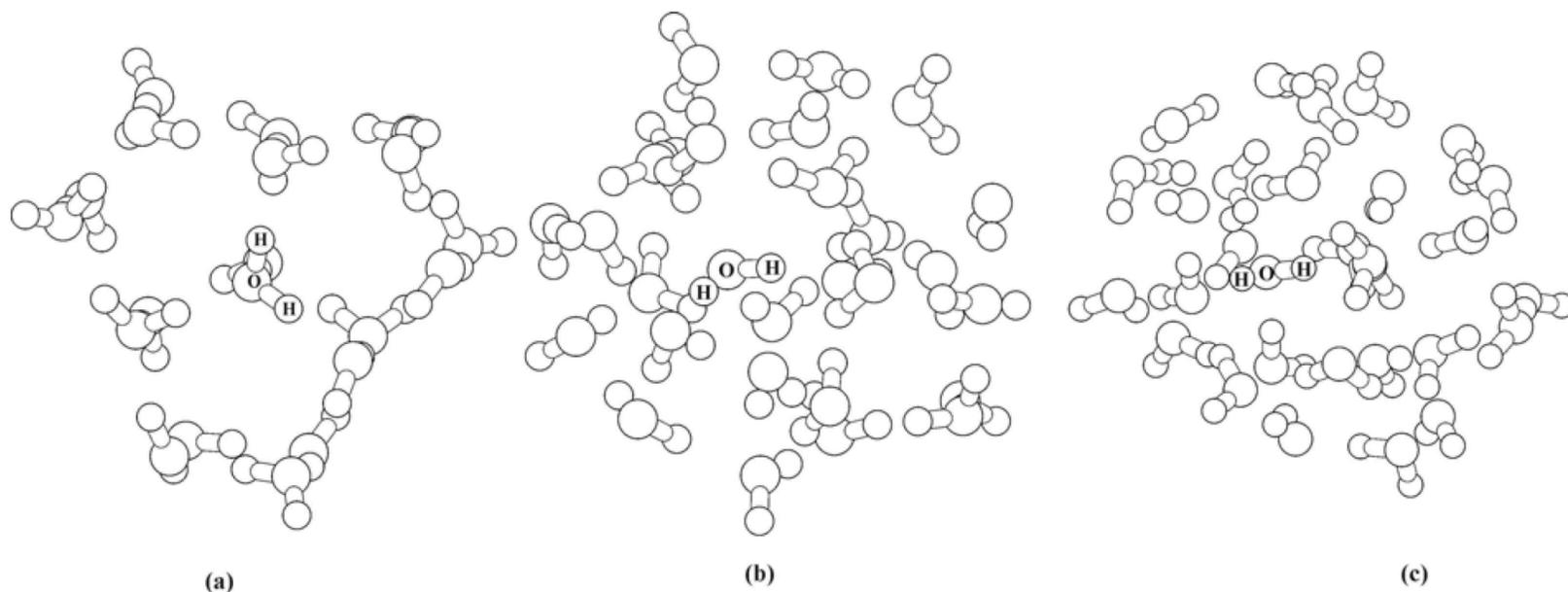


图 1 (a)、(b)和(c)分别代表 $(H_2O)_{20}$ 、 $(H_2O)_{28}$ 和 $(H_2O)_{30}$ 水分子簇优化之后的结构图, 其中大圈和小圈分别代表氧原子和氢原子。图中标出的 1 个水分子中的氧原子为被研究的中心原子

Fig.1 The optimized geometries of  $(H_2O)_{20}$ ,  $(H_2O)_{28}$  and  $(H_2O)_{30}$ . (a), (b) and (c) stand for  $(H_2O)_{20}$ ,  $(H_2O)_{28}$  and  $(H_2O)_{30}$ , respectively. The big circles and small circles are oxygen atoms and hydrogen atoms, respectively. The center oxygen atoms are labeled in the figures

表 1 不同数目水分子簇的 *RPF*  
Table 1 The *RPF*s of different water-droplets

水分子簇	温度 (°C)	$H_2O^{17}-H_2O^{16}$		$H_2O^{18}-H_2O^{16}$	
		频率校正因子 0.9688	频率校正因子 0.9604	频率校正因子 0.9688	频率校正因子 0.9604
$(H_2O)_1$	20	1.0339	1.0335	1.0649	1.0642
	30	1.0326	1.0322	1.0623	1.0617
	40	1.0313	1.0310	1.0599	1.0593
	50	1.0302	1.0299	1.0577	1.0571
	60	1.0291	1.0288	1.0556	1.0550
	70	1.0281	1.0278	1.0536	1.0530
	80	1.0271	1.0268	1.0517	1.0512
	90	1.0262	1.0259	1.0500	1.0495
$(H_2O)_{20}$	20	1.0414	1.0409	1.0796	1.0786
	30	1.0396	1.0391	1.0760	1.0751
	40	1.0378	1.0374	1.0726	1.0717
	50	1.0362	1.0358	1.0695	1.0687
	60	1.0348	1.0343	1.0666	1.0658
	70	1.0334	1.0330	1.0639	1.0631
	80	1.0321	1.0317	1.0614	1.0606
	90	1.0309	1.0305	1.0590	1.0583
$(H_2O)_{28}$	20	1.0412	1.0407	1.0791	1.0782
	30	1.0393	1.0389	1.0755	1.0746
	40	1.0376	1.0372	1.0722	1.0713
	50	1.0360	1.0356	1.0691	1.0683
	60	1.0346	1.0342	1.0662	1.0654
	70	1.0332	1.0328	1.0636	1.0628
	80	1.0319	1.0315	1.0611	1.0603
	90	1.0307	1.0303	1.0587	1.0580
$(H_2O)_{30}$	20	1.0415	1.0410	1.0797	1.0788
	30	1.0396	1.0392	1.0761	1.0752
	40	1.0379	1.0375	1.0727	1.0719
	50	1.0363	1.0359	1.0696	1.0688
	60	1.0348	1.0344	1.0667	1.0659
	70	1.0334	1.0330	1.0641	1.0633
	80	1.0322	1.0318	1.0615	1.0608
	90	1.0309	1.0306	1.0592	1.0585

表 2  $(H_2O)_{28}$  和  $(H_2O)_1$  之间的同位素平衡分馏系数  $\alpha$   
Table 2 The isotope fractionation factors between  $(H_2O)_{28}$  and  $(H_2O)_1$

温度 (°C)	$H_2O^{17}-H_2O^{16}$	$H_2O^{18}-H_2O^{16}$
20	1.0071	1.0134
30	1.0066	1.0124
40	1.0061	1.0116
50	1.0057	1.0108
60	1.0053	1.0101
70	1.0050	1.0094
80	1.0047	1.0088
90	1.0044	1.0083

表 3 不同数目水分子簇对  $(H_2O)_1$  的 *VPIE*  
Table 3 The *VPIE*s of different water-droplets to  $(H_2O)_1$

水分子簇	温度 (°C)	$H_2O^{17}-H_2O^{16}$		$H_2O^{18}-H_2O^{16}$	
		频率校正因子 0.9688	频率校正因子 0.9604	频率校正因子 0.9688	频率校正因子 0.9604
$(H_2O)_{20}$	20	0.0072	0.0071	0.0137	0.0134
	30	0.0068	0.0067	0.0128	0.0125
	40	0.0063	0.0062	0.0119	0.0116
	50	0.0058	0.0057	0.0111	0.0109
	60	0.0055	0.0053	0.0104	0.0102
	70	0.0051	0.0050	0.0097	0.0095
$(H_2O)_{28}$	20	0.0070	0.0069	0.0132	0.0131
	30	0.0065	0.0065	0.0123	0.0121
	40	0.0061	0.0060	0.0115	0.0113
	50	0.0056	0.0055	0.0107	0.0105
	60	0.0053	0.0052	0.0100	0.0098
	70	0.0049	0.0049	0.0094	0.0093
$(H_2O)_{30}$	20	0.0073	0.0072	0.0138	0.0136
	30	0.0068	0.0068	0.0129	0.0126
	40	0.0064	0.0063	0.0120	0.0118
	50	0.0059	0.0058	0.0112	0.0110
	60	0.0055	0.0054	0.0105	0.0103
	70	0.0051	0.0050	0.0099	0.0097

作图, 可得到它们随温度的变化趋势, 如图 2、图 3 和图 4 所示。

由图 2、图 3 和图 4 可以看出, 稳定同位素蒸汽压效应随着温度的升高而逐渐变小, 这与同位素分馏系数的温度依赖性一致。

### 3.3 计算实例—— 硫镉矿(CdS)

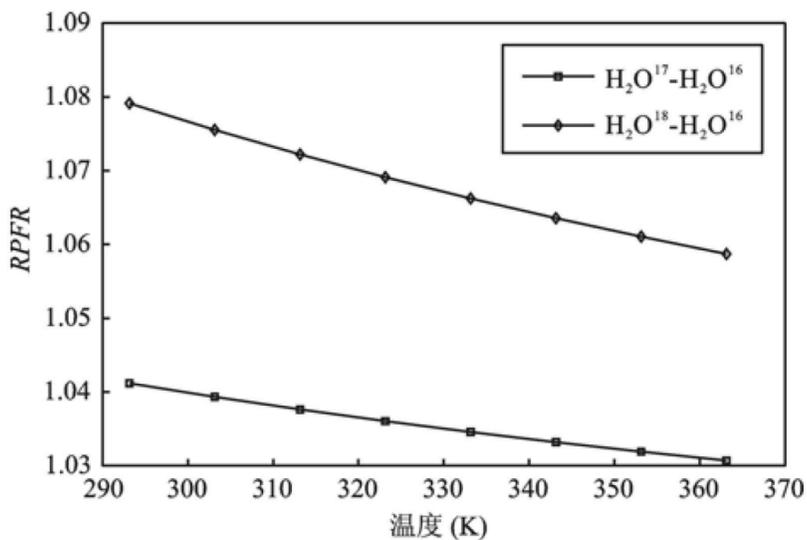
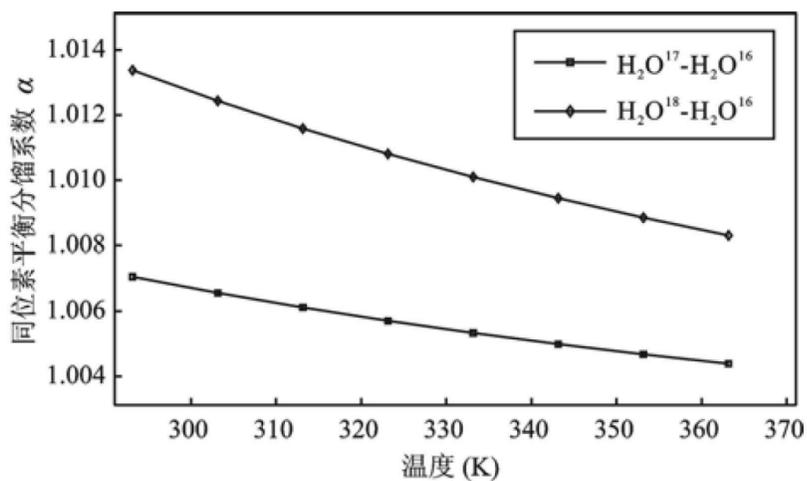
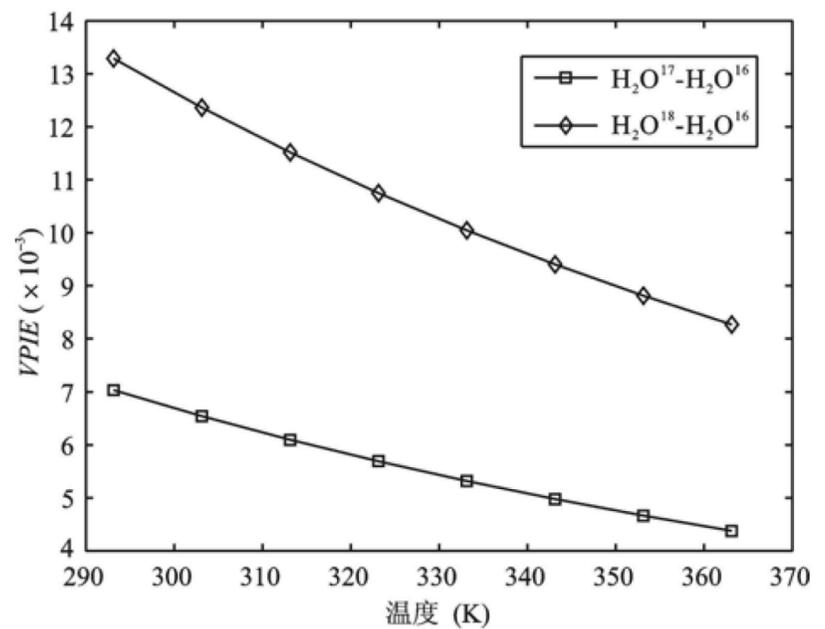
镉稳定同位素分馏在天体化学上有着非常重要的应用。前人研究表明, 元素镉(Cd)比锌(Zn)具有更低的 50%质量凝聚温度<sup>[36]</sup>。因此, 在理论上, 元素镉及其化合物更容易气化或挥发为气相。镉在自然界中最主要的矿物形式为硫镉矿(CdS), 以及以类质同像的形式存在于其他矿物中, 比如闪锌矿(ZnS)等。同时, Chou *et al.*<sup>[37]</sup>的文章指出, 含镉物种的主要气相物种形式为  $CdCl_2$ 。本文在研究非传统同位素镉的 *VPIE* 过程中, 用到的晶体的结构是  $CdS(s)$ 。类比 Davis *et al.*<sup>[38]</sup>对镁橄榄石的研究结果, 在气化反

表 4 理论计算结果(以 $(\text{H}_2\text{O})_{28}$  分子簇为例)同实验测得数据<sup>[7]</sup>的对比Table 4 Comparison of the theoretical results ( $(\text{H}_2\text{O})_{28}$ ) with experimental ones

温度(°C)	$\ln(P_{\text{H}_2\text{O}^{16}}/P_{\text{H}_2\text{O}^{17}})$		实验数据	$\ln(P_{\text{H}_2\text{O}^{16}}/P_{\text{H}_2\text{O}^{18}})$	
	计算结果	实验数据		计算结果	实验数据
	本文数据(校正因子)			本文数据(校正因子)	
	0.9688	0.9604		0.9688	0.9604
20	0.0070	0.0069	...	0.0132	0.0131
40	0.0061	0.0060	0.0046	0.0115	0.0113
90	0.0044	0.0043	0.0030	0.0083	0.0081

表 5 液态水以二聚体水蒸气形式蒸发过程的 *RPFR* 和 *VPIE*Table 5 The *RPFR* of dimer water and the *VPIE* between  $(\text{H}_2\text{O})_{28}$  and  $(\text{H}_2\text{O})_2$ 

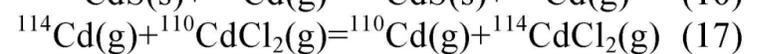
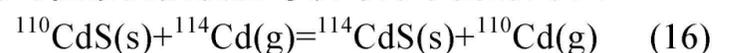
温度(°C)	<i>RPFR</i>						<i>VPIE</i>	
	$\text{H}_2\text{O}^{17}-\text{H}_2\text{O}^{16}$			$\text{H}_2\text{O}^{18}-\text{H}_2\text{O}^{16}$			$\text{H}_2\text{O}^{17}-\text{H}_2\text{O}^{16}$	$\text{H}_2\text{O}^{18}-\text{H}_2\text{O}^{16}$
	O-1	O-2	平均值	O-1	O-2	平均值		
20	1.0346	1.0363	1.0355	1.0663	1.0696	1.0679	0.0055	0.0104
30	1.0332	1.0348	1.0340	1.0636	1.0667	1.0652	0.0051	0.0097
40	1.0319	1.0335	1.0327	1.0611	1.0641	1.0626	0.0048	0.0090
50	1.0307	1.0322	1.0315	1.0588	1.0616	1.0602	0.0044	0.0084
60	1.0296	1.0310	1.0303	1.0566	1.0593	1.0580	0.0041	0.0078
70	1.0285	1.0299	1.0292	1.0545	1.0571	1.0558	0.0039	0.0073
80	1.0275	1.0288	1.0282	1.0526	1.0550	1.0538	0.0036	0.0068
90	1.0266	1.0278	1.0272	1.0508	1.0531	1.0519	0.0034	0.0064

图 2  $(\text{H}_2\text{O})_{28}$  分子簇的 *RPFR* 与温度的关系图Fig.2 The *RPFRs* of  $(\text{H}_2\text{O})_{28}$  as a function of temperature图 3  $(\text{H}_2\text{O})_{28}-\text{(H}_2\text{O)}_1$  之间的同位素平衡分馏系数  $\alpha$  与温度关系图Fig.3 The isotope fractionation factors between  $(\text{H}_2\text{O})_{28}$  cluster and  $(\text{H}_2\text{O})_1$  as a function of temperature图 4  $(\text{H}_2\text{O})_{28}-\text{(H}_2\text{O)}_1$  的不同同位素体对的 *VPIE*

随温度变化图示

Fig.4 The *VPIE* of different isotopologues as a function of temperature

过程中, 元素镁的主要赋存形态变化过程为  $\text{MgSiO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}(\text{g})$ , 在硫镉矿气化或挥发的过程中发生的同位素交换反应可以写为下面的式子:



本文在计算硫镉矿时, 对硫原子用到的理论基

级为 B3LYP/6-311G(d); 由于镉原子属于过渡族重金属, 因此, 在计算镉原子时, 必须用到赝势, 理论基级为 B3LYP/CEP-31G。经过 Gaussian03 优化之后的硫镉矿的晶体结构及 Cd—S 键长信息如图 5 所示。

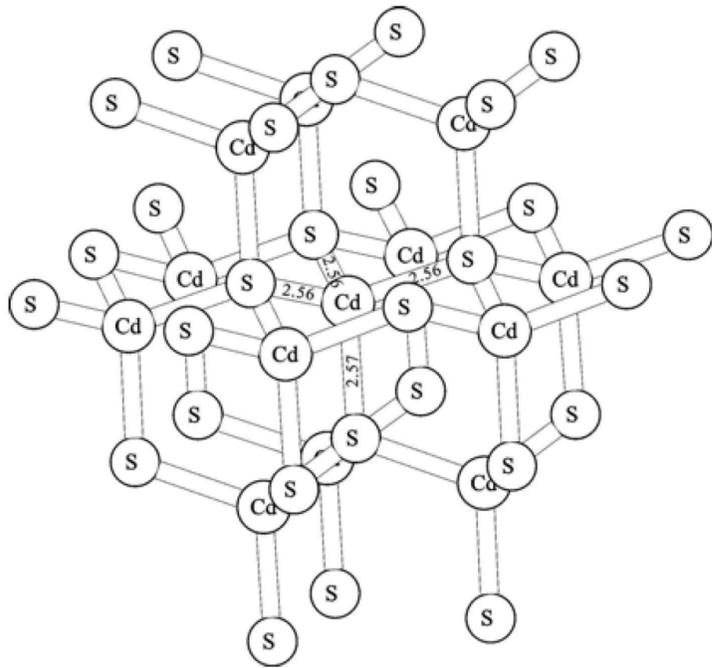


图 5 优化之后的硫镉矿的晶体结构以及中心 Cd—S 键的键长信息

Fig.5 The optimized structure of CdS and the bond lengths of Cd—S

镉一共有 8 种稳定同位素, 分别为  $^{106}\text{Cd}$ 、 $^{108}\text{Cd}$ 、 $^{110}\text{Cd}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$ 、 $^{113}\text{Cd}$ 、 $^{114}\text{Cd}$  和  $^{116}\text{Cd}$ 。其中, 丰度最高的为  $^{114}\text{Cd}$ , 大约占到总分数的 28.86%。由于镉同位素分馏遵循质量分馏定律, 因此, 本文在研究镉同位素蒸汽压效应时, 只用到 114/110 的比值 (遵循国内外一致惯例)。根据式(16)所示, 由于硫镉矿气化的产物为镉的气态原子, 硫镉矿在气化过程中产生的同位素平衡分馏系数  $\alpha$  等于硫镉矿的  $R_{\text{PFR}}$  值(图 6 所示)。根据理论推导部分可知,  $V_{\text{PIE}}$  等于  $1000 \ln R_{\text{PFR}}$ 。

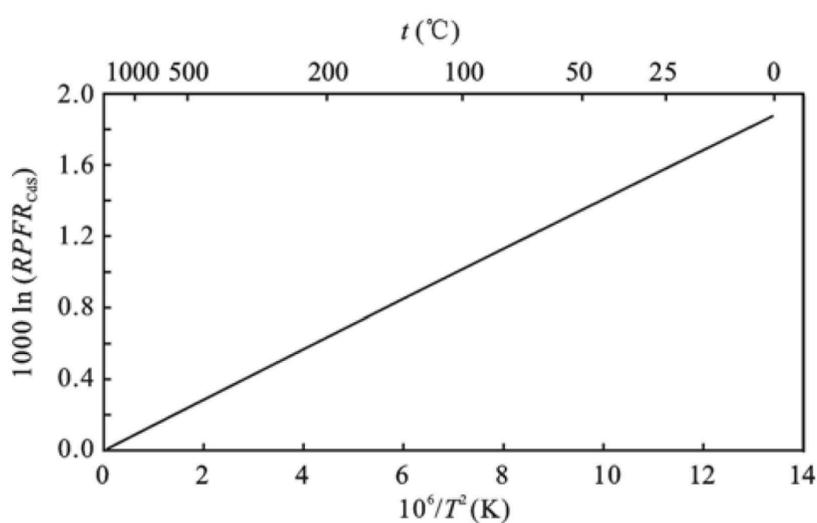


图 6 硫镉矿的  $1000 V_{\text{PIE}}$  ( $1000 \ln R_{\text{PFR}}$ ) 值 (或  $1000 \ln \beta$  值) 同温度的关系

Fig.6 The  $1000 V_{\text{PIE}}$  value (or  $1000 \ln \beta$  value) vs. ( $10^6/T^2$ ) of greenockite

根据图 6 可以看出, 镉同位素的平衡分馏值 ( $V_{\text{PIE}}$ ) 较小, 如在 298 K 时,  $1000 V_{\text{PIE}} = 1.58$ , 并且硫镉矿的  $V_{\text{PIE}}$  随着温度升高, 呈现逐渐变小的趋势。在硫镉矿的气化过程中, 还会存在动力学分馏

以及 Rayleigh 分馏过程。多数研究者研究认为, 气化过程的动力学同位素分馏可以用扩散理论来处理。在该研究中, 由于动力学过程引起的同位素分馏系数  $\alpha^{\text{kin}}$  为气相物种不同同位素体质量比的平方根, 则  $\alpha^{\text{kin}} = (\text{Cd}^{114}\text{Cl}_2/\text{Cd}^{110}\text{Cl}_2)^{0.5} = 1.011$ , 即  $1000 \ln \alpha = 11$ 。由此可见, 在气化过程中, 由于扩散引起的动力学分馏比平衡分馏大得多。

## 4 稳定同位素蒸汽压效应的天体化学应用

### 4.1 月球形成过程中的镉同位素证据

Paniello *et al.*<sup>[14]</sup> 的文章中指出, 挥发元素在天体的演化过程中起到了非常重要的作用。月球相对类地行星亏损挥发性元素, 镉元素就是一种典型的挥发性元素。研究结果显示, 月球样品中的镉元素浓度比类地行星低, 但是在月球样品中更富集镉的重同位素。同时, 许多的研究已经证明, 类地火成过程不会导致镉同位素分馏。因此, 研究者认为, 月球样品极大的镉同位素分馏, 可能是由于大碰撞事件中, 镉的轻同位素优先气化所致。

### 4.2 H-D 同位素体系蒸汽压效应

在行星大气中, 含氘和不含氘凝聚态分子之间的蒸汽压差别, 需要进行定量的估计, 因为这种差别将会导致氘在气相中的相对缺失。在天王星和海王星等天体中, 这种效应在  $\text{CH}_3\text{D}$  中比较小, 以至于不能够改变 D/H 的比率。但是, 在火星上, 这种效应将会导致氘在  $\text{HDO}$  中有较大的亏损, 而且这种亏损相当明显<sup>[4]</sup>。自从研究者们第一次对木星大气  $\text{CH}_3\text{D}$  的测量开始, 人们对 D/H 比率以及其他的一些同位素比率的研究, 已经在天体大气起源以及演化的研究中起到了相当重要的作用<sup>[1]</sup>。H 和 D 之间巨大的质量差别, 导致了其在很多热力学以及动力学过程中的性质具有很大的差别, 比如, 热逃逸、化学反应以及冷凝作用等, 这些差别最终导致了氢同位素具有非常大的同位素分馏。反过来, 我们可以用现在观测到的 D/H 比作为一系列事件的示踪物, 示踪由最初的星际间冰以及气体形成目前可以观测到的行星大气的过程。

在地球化学上, D/H 轻重同位素比和同位素分馏系数的关系为:

$$\alpha = \frac{(D/H)_c}{(D/H)_v} \quad (16)$$

实验上测量蒸汽压效应的经验公式为:

$$\ln\left(\frac{P}{P_x}\right) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad (17)$$

$A, B, C$  为一系列实验观测的常数。Merlivat *et al.*<sup>[2]</sup>文章中给出的固体冰和气态水之间的氢同位素平衡分馏系数经验公式为:

$$\ln \alpha = \frac{16.288}{T^2} \times 10^3 - 9.34 \times 10^{-2} \quad (18)$$

$T$  是热力学温度, 该式在温度区间 230 ~ 360 K 内成立。Armstrong *et al.*<sup>[3]</sup>给出的甲烷中氢同位素的平衡分馏系数经验公式为:

$$\ln \alpha = \frac{110.2}{T^2} - \frac{1.26}{T} \quad (19)$$

上式在温度为 75~91 K 时成立。

式(18)和式(19)两个公式给我们的启发是, 可以尝试用理论计算的方法, 通过 Bigeleisen 公式计算得到任何一种物质的稳定同位素平衡分馏系数, 进而得到  $VPIE$ , 与上面通过经验公式给出的结果进行对比, 进而使我们对稳定同位素蒸汽压效应有更深入的认识。然而, 对于超低温下的稳定同位素蒸汽压效应的计算, 仅仅使用 B-M 公式是不够的, 还需要考虑其他因素的影响, 比如, 计算 H 等轻元素的同位素分馏值时, 需要考虑非谐效应的影响。

### 4.3 镁稳定同位素蒸汽压效应

低压条件下, 固体物质的挥发和气化在早期太阳系的化学和同位素分馏中起到了非常关键的作用。研究镁橄榄石中  $^{26}\text{Mg}$  和  $^{25}\text{Mg}$  在气化过程中的同位素分馏, 是认识早期太阳系热历史的一个很有力的工具。挥发控制过程, 即气化和凝聚过程, 将在陨石组成多样性、早期太阳系类地行星的多样性方面扮演着一个很重要的角色, 热力学及动力学气化和凝聚过程在早期太阳系的化学和同位素分馏中起到至关重要的作用, 例如, 在一些 CAIs 包裹体中富集镁和硅重同位素, 这种现象被认为是轻同位素优先气化引起的<sup>[38]</sup>。Yamada *et al.*<sup>[39]</sup>通过实验给出了镁橄榄石中  $^{26}\text{Mg}$  和  $^{25}\text{Mg}$  的分馏系数。

根据本文所用的研究方法, 可以通过理论计算, 得到镁同位素的凝聚态和气态之间的平衡分馏系数, 将理论计算结果用于解释试验数据, 进一步来检验本方法在凝聚相和气相之间应用的可行性以及解释

气化和蒸发过程产生的稳定同位素分馏数据。

## 5 结 论

研究蒸汽压效应的重要意义在于通过对  $VPIE$  的理论计算, 可以将理论计算得到的数值同实验观测结果进行对比, 进而从理论上解释同位素分馏的根本原因。比如, 判断一个过程是否能够产生非质量相关分馏(或者是质量相关分馏)。蒸发过程中稳定同位素组成的变化, 为我们提供了了解相变过程中以物质迁移为基础的稳定同位素的分馏机制。

综上, 本研究主要得到以下几个方面的结论:

(1)  $VPIE$  实现了只计算分子的简谐振动频率, 进而得到平衡分馏系数, 简化了计算  $VPIE$  的过程, 意义深远。同时, 可以将  $VPIE$  的理论计算值同实验结果进行对照, 以期能够揭示同位素分馏的本质。

(2) 通过对同位素蒸汽压效应的研究, 可以分析单独的  $VPIE$  会不会引起较大的(非)质量相关分馏。本文的研究结果表明, 单独的  $VPIE$  效应不会引起较大的非质量相关分馏, 因为  $VPIE$  直接同物质的 RPFER 相联系, 含有的都是质量相关项。之所以蒸发和气化过程会产生较大的同位素非质量相关分馏, 可能是挥发过程中的表面效应等引起的非质量相关分馏。在液态汞蒸发实验观察到的非质量相关分馏现象, 必定有其他的驱动因素。

(3) 蒸汽压同位素效应在研究天体的过程中, 将会起到非常重要的作用。

### 参考文献(References):

- [1] Beer R, Taylor F W. The equilibration of Deuterium in the Jovian atmosphere[J]. *Astrophys J*, 1973, 182(3): L131-L132.
- [2] Merlivat L, Nief G. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C [J]. *Tellus*, 1967, 19(1): 122-127.
- [3] Armstrong G T, Brickwedde F G, Scott R B. The vapor pressures of the deuteromethanes[J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(7): 1297-1298.
- [4] Fouchet T, Lellouch E. Vapor pressure isotope fractionation effects in planetary atmospheres: Application to Deuterium[J]. *Icarus*, 2000, 144(1): 114-123.
- [5] Young E D. Assessing the implications of K isotope cosmochemistry for evaporation in the preplanetary solar nebula[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 183(1): 321-333.
- [6] Young E D, Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55(1): 197-230.

- [7] Javoy M, Balan E, Méheut M, Blanchard M, Lazzeri M. First-principles investigation of equilibrium isotopic fractionation of O-and Si-isotopes between refractory solids and gases in the solar nebula[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 319–320: 118–127.
- [8] Henley R, McNabb A. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement[J]. *Econ Geol*, 1978, 73(1): 1–20.
- [9] Hedenquist J W, Lowenstern J B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 1994, 370(6490): 519–527.
- [10] Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P, Eadington P J. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis[J]. *Econ Geol*, 1992, 87(6): 1566–1583.
- [11] Migdisov A A, Williams-Jones A, Suleimenov O. Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(22): 3817–3827.
- [12] Archibald S, Migdisov A A, Williams J A. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(23): 4413–4423.
- [13] Moynier F, Beck P, Yin Q Z, Ferroir T, Barrat J A, Paniello R, Telouk P, Gillet P. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites[J]. *Chem Geol*, 2010, 276(3): 374–379.
- [14] Paniello R C, Day J M D, Moynier F. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon[J]. *Nature*, 2012, 490(7420): 376–379.
- [15] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Bischoff A, Münker C. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(2): 646–667.
- [16] Wang J, Davis A M, Clayton R N, Mayeda T K, Hashimoto A. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> rare earth element melt system[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(3): 479–494.
- [17] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, Donard O F X. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(10): 2693–2711.
- [18] Larimer J W, Anders E. Chemical fractionations in meteorites—II. Abundance patterns and their interpretation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1967, 31(8): 1239–1270.
- [19] Larimer J W. Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1967, 31(8): 1215–1238.
- [20] Taylor R, Kennard O. Crystallographic evidence for the existence of C-H-O, C-H-N, and C-H-Cl hydrogen bonds[J]. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(19): 5063–5070.
- [21] Jancso G, van Hook W A. Condensed phase isotope effects (especially vapor pressure isotope effects)[J]. *Chem Rev*, 1974, 74(6): 689–750.
- [22] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchanger reactions[J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(5): 261–267.
- [23] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *J Chem Soc*, 1947: 562–581.
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] 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, Li 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).
- [28] 曹晓斌, 张继习, 唐茂, 刘耘. 氧同位素质量依赖分馏线的精确确定[J]. *地球化学*, 2011, 40(2): 147–155. Cao Xiao-bin, Zhang Ji-xi, Tang Mao, Liu Yun. The accurate estimation of mass dependent fractionation line of oxygen isotopes[J]. *Geochimica*, 2011, 40(2): 147–155 (in Chinese with English abstract).
- [29] 张思亭, 刘耘. 不同 pH 值条件下石英溶解的分子机理[J]. *地球化学*, 2009, 38(6): 549–557. Zhang Si-ting, Liu Yun. Molecular level dissolution mechanisms of quartz under different pH conditions[J]. *Geochimica*, 2009, 38(6): 549–557 (in Chinese with English abstract).
- [30] van Hook W A. Vapor pressures of isotopic waters and ices[J]. *J Phys Chem*, 1968, 72(4): 1234–1244.
- [31] Buck U, Ettischer I, Melzer M, Buch V, Sadlej J. Structure and spectre of three-dimensional (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> clusters, n=8,9,10[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(12): 2578–2581.
- [32] Lenz A, Ojamäe L. Theoretical IR spectra for water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n= 6–22, 28, 30) and identification of spectral contributions from different H-Bond conformations in gaseous and liquid water[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(50): 13388–13393.
- [33] Merrick J P, Moran D, Radom L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors[J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(45): 11683–11700.

- [34] Liu Y, 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.
- [35] Driesner T, Seward T M. Experimental and simulation study of salt effects and pressure/density effects on oxygen and hydrogen stable isotope liquid-vapor fractionation for 4-5 molal aqueous NaCl and KCl solutions to 400 °C[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(10): 1773–1784.
- [36] Wai C M, Wasson J T. Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1977, 36(1): 1–13.
- [37] Chou C-L, Boynton W, Sundberg L, Wasson J. Volatiles on the surface of Apollo 15 green glass and trace-element distributions among Apollo 15 soils[J]. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 1975, 6: 1701–1727.
- [38] Davis A M, Hashimoto A, Clayton R N, Mayeda T K. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[J]. *Nature*, 1990, 347(6294): 655–658.
- [39] Yamada M, Tachibana S, Nagahara H, Ozawa K. Anisotropy of Mg isotopic fractionation during evaporation and Mg self-diffusion of forsterite in vacuum[J]. *Planet Space Sci*, 2006, 54(11): 1096–1106.