doi: 10.13745/j.esf.2015.05.001

非传统稳定同位素分馏理论及计算

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

LIU Yun

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

LIU Yun. Theory and computational methods of non-traditional stable isotope fractionation. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22 (5): 001-028

Abstract: Important theoretical treatments on equilibrium or kinetic stable isotope fractionation calculation have been reviewed. First, for equilibrium isotope effects, the so-called core theory of equilibrium isotope fractionation-the Bigeleisen-Mayer equation (or the Urey model) has been introduced and also its higher-order corrections. Then, the path-integral molecular dynamics and path-integral Monte Carlo methods have been introduced with emphasis on their treatments of anharmonic corrections of isotope fractionation. Furthermore, the pressure effect of isotope fractionation has been introduced in details. In the last, the nuclear volume effect, which is one of the most important parts of future heavy metal isotope investigations, has been reviewed. For kinetic isotope effects (KIE), several important theoretical methods on KIE calculation have been reviewed. First, the theoretical models of isotope fractionation under temperature gradient have been introduced in detail. Then, from the introduction of transition-state theory, the KIE associated with uni-direction chemical reactions is introduced, including magnetic isotope effect and strange KIE results caused by nuclear volume effects. There are several theoretical models on kinetic isotope effects during mineral precipitation. The surface kinetic model of DePaolo (2011) is introduced in detail. Besides, the KIEs from adsorption and co-precipitation processes have been also introduced. Finally, the KIEs from diffusion processes, such as in vaporization process, in solids and in silicate melts, have been introduced, with the emphasis on the importance of diffusional isotope fractionation in solids.

Key words: equilibrium isotope fractionation; kinetic isotope effect; Bigeleisen-Mayer equation; Urey model; higher-order corrections; nuclear volume effect; pressure effect; magnetic isotope effect; surface kinetic model; adsorption and co-precipitation processes; vaporization process; diffusional isotope effect

摘 要:综述了稳定同位素平衡和动力学分馏的一些主要的理论方法。首先介绍了平衡分馏的理论方法,从平衡分馏的核心理论—Bigeleisen-Mayer 公式(或称 Urey 模型)以及对它的一些高级能量校正开始,介绍了基于路径积分的分子动力学方法和蒙特卡罗方法对同位素非谐效应的处理,介绍了压力效应的理论计算方法,最后介绍了核体积效应及其理论计算方法,并强调核体积效应是未来重金属同位素研究的重要部分。另外,综述了同位素动力学分馏的主要理论和计算方法,首先介绍了在稳态下因温度梯度引发的同位素分馏,着重介绍了基于局部热力学平衡理论的计算方法和最新结果;然后从如何使用过渡态理论计算化学反应导致的同位素动力学分馏出发,深入介绍了磁同位素效应和由于核体积效应引发的异常同位素动力学分馏;然后对低温下矿物生长的同位素动力学理论模型进行了介绍,尤其是仔细介绍了其中 DePaolo 的表面动力学模型,并对由吸附和共沉降过程产生的动力学分馏也进行了介绍。最后详细介绍了在气化过程、固体中、高温硅酸洋熔体中由于扩散引起的同位素动力学分馏,以及如何对这些过程进行理论处理,强调了开展固体矿物扩散

收稿日期:2015-04-20;**修回日期**:2015-05-06
基金项目:国家自然科学基金项目(41173023,41225012,41490635)
作者简介:刘 耘(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事稳定同位素地球化学理论研究。E-mail:Liuyun@vip.gyig.ac.cn

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

理论计算的重要性。

关键词:平衡分馏;动力学分馏;Bigeleisen-Mayer 公式;Urey 模型;高级校正;核体积效应;压力效应;磁同位素效应;表面动力学模型;吸附和共沉降过程;气化过程;扩散同位素效应

中图分类号:P597.2 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2015)05-0001-28

随着质谱仪技术的突破,同位素地球化学取得了超过 20 年的高速发展,同位素方法超越其他众多的分析方法成为整个地球科学的主研工具之一。同位素地球化学中的稳定同位素方法也扩展到被称为"非传统稳定同位素"的体系,并被广泛应用于天体化学、岩石学、环境地球化学、海洋地球化学、矿床学等众多领域。随着日益增加的重金属同位素体系(如第五、六周期的重金属)研究的逐渐开展,可以预见同位素地球化学至少将获得另外二三十年的活跃期,也将会更加深刻地影响到地学众多分支学科的发展和突破。

非传统稳定同位素的理论与传统稳定同位素(简称 CHONS)有很多共同之处,但也有一些区别。尤其是非传统稳定同位素在一些新兴方向不断扩展,原有的同位素理论体系已不能涵盖这些新方向,比如核体积效应、一些非质量分馏效应和非平衡分馏效应等,需要专门为它们建立新的分馏理论。这些新的理论是稳定同位素地球化学学科体系的重要组成部分。

本文将从平衡和非平衡(动力学)分馏两个方面来介绍目前的理论研究现状,力图展示一个全局的画面并重点强调一些关键问题。其中平衡分馏的主要基础理论已经趋于完善,但非平衡(动力学)分馏的一些新兴方向的基础理论,要么刚刚出现,要么尚在建设之中。值得指出的是,非平衡(动力学)过程同位素分馏理论建设是目前国际学术竞争的焦点,率先建立这些理论,不仅能够引领国际同行,也能决定未来非传统稳定同位素地球化学发展的深度和方式。

1 稳定同位素平衡分馏理论

早在 20 世纪初,就有一些学者提出利用热力学和统计力学方法计算稳定同位素分馏参数[1-4]。这些工作由于较为繁琐,计算结果也差强人意,但这些先驱工作启发了人们以理论计算确定稳定同位素分馏的思维。Bigeleisen 等和 Urey[5-6]在 1947 年分别发表了两篇经典性的工作,大大简化了前人计算稳定同位素分馏的方法,他们通过光谱学的振动频率来计算同位素分馏,得到与实验数据基本吻合的结果。此外,Urey 还在 1947 年的文章中,首次指出同位素平衡分馏大小与温度之间的依赖关系,并提出了以水-岩之间氧同位素分馏大小作为地质温度计的想法[6],开创了"稳定同位素地球化学"这一门学科。为纪念 Urey 的贡献,目前欧洲地球化学学会颁发的最高成就奖就命名为"Urey 奖章"。Sharp[7] 2006 年在 *Principles of Stable Isotope Geochemistry* 教科书中,将该稳定同位素分馏理论的建立称之为 20 世纪人类最重大的科学贡献之一,因为它为地学研究的方式带来了一次巨大的变革。自 1947 年稳定同位素核心分馏理论建立以来,在之后的几十年中,又有一大批学者将此理论进一步完善[8-16]。

1.1 同位素分馏的定义

同位素分馏是指在一个系统中,由于某元素的同位素之间物理及化学性质的差异而导致两种物质中同位素比值的变化。通常用 R 代表物质中重同位素含量与轻同位素含量的比值。以水分子中 O 同位素为例:

$$R_{H_2O}=\frac{[^{18}O]}{[^{16}O]}=\frac{[H_2^{18}O]}{[H_2^{16}O]} \tag{1}$$

通常使用 δ 值表示同位素的成分:

$$\delta^{i}E_X=\left(\frac{R_X^{i/j}-R_{STD}^{i/j}}{R_{STD}^{i/j}}\right)\times 1\ 000 \tag{2}$$

其中,i 和 j 分别代表 E 元素的重同位素和轻同位素,X 代表待测样品,STD 代表标样。我们将这个表达式的单位称为千分之一(即"per mil"),并以符号‰来标记。两种物质间同位素分馏的程度用同位素分馏系数 α 表示,常以两种物质中同位素比值之商来表示:

$$\alpha_{A\text{-}B}=\frac{R_A^{i/j}}{R_B^{i/j}}=\frac{1\ 000+\delta^{i}E_A}{1\ 000+\delta^{i}E_B} \tag{3}$$

式中 A、B 分别代表两种物质。由于 α 值通常接近于 1,常常只在小数点后的千分位有显示,故

$$1\ 000\ln\alpha_{A\text{-}B}\approx\delta^{i}E_A-\delta^{i}E_B\equiv\Delta_{A\text{-}B} \tag{4}$$

通过比较物质 A 和物质 B 的 δ 值,我们可以很方便的描述两者之间的分馏大小。如果假定分馏值为 10‰(即 $\alpha_{A\text{-}B}=1.010$),那么在描述分馏大小时采用 $\Delta_{A\text{-}B}$ 与采用 $\alpha_{A\text{-}B}$ 之间的误差仅为 0.05‰,类似的精度可以满足绝大多数系统研究的需要。值得注意

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的是，当 Δ_{A-B} 大于 10‰ 甚至更大时，则不能采用以上近似，因为分馏值越大，该近似的精度越差。

1.2 同位素分馏的统计力学基础

同位素分馏的实质是因为同位素替换造成的能量差异引起的。对于一个分子而言，其能量通常包括分子在空间中做移动的平动能、围绕质心转动的转动能、分子中不同原子之间相互吸引排斥的振动能以及分子中各原子的电子和原子核所具有的能量。我们可以将分子的能量表达为如下形式：

$$E_{total}=E_{trans}+E_{rot}+E_{vib}+E_{elec}+\cdots \quad (5)$$

其中，E_{total} 为分子总能量，E_{trans}、E_{rot}、E_{vib} 和 E_{ele} 分别表示分子的平动能、转动能、振动能和电子能。这些能量项还包括了它们的基态和激发态。省略的部分是一些次要的、微小的能量项。

统计力学认为分子可能出现在任一能量状态，能量越低的状态出现的可能性越大。Boltzmann[17] 1877 年提出了以配分函数的形式表示具有一定能量的分子在空间中出现的概率，其成熟定义的表达式为[18]

$$Q=\sum_m \exp(-\frac{E_m}{kT}) \quad (6)$$

其中，E_m 是第 m 态的能量，k 是玻尔兹曼常数，T 是热力学温度。

在简谐振动和刚性转子的近似下，分子的平动、转动、振动的配分函数分别可以表示为以下形式[18]：

$$Q_{Trans}=V(\frac{2\pi MkT}{h^2})^{3/2} \quad (7)$$

$$Q_{Rot}=\frac{\pi^{1/2}(8\pi^2kT)^{3/2}(I_AI_BI_C)^{1/2}}{sh^3} \quad (8)$$

$$Q_{Vib}=\prod_i \frac{\exp(-hc\omega_i/2kT)}{1-\exp(-hc\omega_i/kT)} \quad (9)$$

其中，M 代表质量，V 代表体积，h 为普朗克常量，s 是对称数，I_A、I_B、I_C 分别是分子绕 A、B、C 轴转动的转动惯量，ω_i 是第 i 个振动自由度上的分子的简谐频率，称为波数(cm^{-1})。上述平动和转动配分函数都是经典形式的配分函数表达式，而振动配分函数是量子力学形式的表达式[19]。之所以这样选择，是因为平动和转动在分子能量中贡献较小，使用经典表达式已经可以很好的描述从常温到高温下该能量部分的统计规律，而对于振动能而言，只有采用量子力学形式的配分函数才能满足研究精度。

1.3 基于简谐近似的平衡分馏理论

Bigeleisen-Mayer 公式(或 Urey 模型)[5-6]是稳定同位素地球化学的理论基石，该模型在简谐振动和刚性转动的近似条件下，利用配分函数的形式，计算同位素交换反应平衡分馏系数 K。在许多地球化学教科书和综述中都有 Urey 模型的详细介绍[9-16]，这里只作简介。

对一个同位素交换反应：

$$AX+BX^* \leftrightarrow AX^*+BX$$

式中，X 和 X* 分别代表同一元素的轻、重同位素，当这个反应达到平衡之后，根据 Gibbs 自由能同其平衡常数 K 的关系，K 最终可以表示为两分子同位素替换前后的配分函数比值：

$$K=\frac{\left(\frac{Q^*_{tran}\cdot Q^*_{rot}\cdot Q^*_{vib}\cdot Q^*_{elec}\cdots}{Q_{tran}\cdot Q_{rot}\cdot Q_{vib}\cdot Q_{elec}\cdots}\right)_{AX}}{\left(\frac{Q^*_{tran}\cdot Q^*_{rot}\cdot Q^*_{vib}\cdot Q^*_{elec}\cdots}{Q_{tran}\cdot Q_{rot}\cdot Q_{vib}\cdot Q_{elec}\cdots}\right)_{BX}} \quad (10)$$

式中，分子或分母部分代表的是同位素交换反应前后的“配分函数比”，我们称之为 Partition Function Ratio，简称 PFR，其表达式为

$$PFR=\frac{Q^*}{Q}=\frac{(M^*)^{3/2}}{(M)^{3/2}}\frac{[I^*_AI^*_BI^*_C]^{1/2}}{[I_AI_BI_C]^{1/2}}\prod_i\{\frac{\exp(-u_i^*/2)}{\exp(-u_i/2)}\frac{[1-\exp(-u_i)]}{[1-\exp(-u_i^*)]}\} \quad (11)$$

其中

$$u_i=\frac{hc\omega_i}{kT} \quad (12)$$

在 Born-Oppenheimer 近似以及其他近似下，同位素交换反应前后电子能不发生改变，所以在计算平衡常数时不考虑电子能部分(但对重金属同位素体系不适用，参考本文“核体积效应”部分)，且可根据其力常数不发生改变的原则，得出以下关系

$$\left(\frac{I^*_AI^*_BI^*_C}{I_AI_BI_C}\right)^{1/2}\left(\frac{M^*}{M}\right)^{3/2}\left(\frac{m}{m^*}\right)^{3n/2}\prod_i\frac{u_i}{u_i^*}=1 \quad (13)$$

上式为 Teller-Redlich 法则[20]。该准则描述了同位素交换反应前后转动惯量与振动频率之间的关系。将其带入 PFR 表达式，可得：

$$RPFR(AX^*/AX)=\frac{s^*}{s}f=\prod_i^{3n-6}\frac{u_i(AX^*)\exp[-u_i(AX^*)/2]\{1-\exp[-u_i(AX)]\}}{u_i(AX)\exp[-u_i(AX)/2]\{1-\exp[-u_i(AX^*)]\}} \quad (14)$$

上式即为所谓的 Bigeleisen-Mayer 公式(或 Urey 模型)，它给出了“约化配分函数比率”(Reduced Partition Function Ratio)(简称 RPFR)的计算方法。该公式乍看复杂，其实只有振动频率一个未知数。换言之，

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

如果知道一个物质的振动频率(包括其同位素替换后的振动频率),就可以获得它的 RPFR 值。而两个物质(AX 和 BX)之间同位素交换的平衡常数 K 值,等于这两个物质的 RPFR 值的比率,再加上同位素替换后对称性质的变化(通常可约去):

$$K=\frac{\left(\frac{s}{s^*}\right)_{AX}}{\left(\frac{s}{s^*}\right)_{BX}}\times\frac{RPFR_{AX}}{RPFR_{BX}} \tag{15}$$

在稳定同位素地球化学研究中,我们对分馏系数"α"比较感兴趣,而非平衡常数 K。然而在平衡的同位素交换反应中,分馏系数 α 与平衡常数 K 有对应关系。现考虑以下一个任意同位素交换反应:

$$a\cdot AX_m+b\cdot BX_{n-a}X_a^*\leftrightarrow a\cdot AX_{m-b}X_b^*+b\cdot BX_n$$

其中,若所有的同位素 X 都被替换,即 $a=n$,$b=m$,则分馏系数 α 和平衡常数 K 的关系是:

$$\alpha_{AX_m-BX_n}=\frac{R_{AX_m}}{R_{BX_n}}=\frac{[AX_{m-1}X^*]+2[AX_{m-2}X_2^*]+\cdots+m[AX_m^*]}{[AX_{m-1}^*X]+2[AX_{m-2}^*X_2]+\cdots+m[AX_m]}$$
$$/\frac{[BX_{n-1}X^*]+2[BX_{n-2}X_2^*]+\cdots+n[BX_n^*]}{[BX_{n-1}^*X]+2[BX_{n-2}^*X_2]+\cdots+n[BX_n]}$$
$$\approx\left(\frac{[AX_m^*]}{[AX_m]}\right)^{1/m}/\left(\frac{[BX_n^*]}{[BX_n]}\right)^{1/n}=K^{1/mn} \tag{16}$$

若只有部分同位素发生替换,有

$$\alpha=\left[\left(\frac{s^*}{s}\right)_{AX}^{1/b}\Big/\left(\frac{s^*}{s}\right)_{BX}^{1/a}\right]\times K^{1/ab} \tag{17}$$

现在我们定义 β 因子:

$$\beta(AX_{m-1}X^*/AX_m)=RPFR(AX_{m-1}X^*/AX_m)$$
$$\beta(AX_{m-b}X_b^*/AX_m)=RPFR(AX_{m-b}X_b^*/AX_m)^{1/b} \tag{18}$$

对于同位素交换反应达到平衡的两种物质,其分馏系数可以简单表示为两者 β 因子的比值。如果分子中所研究元素占据了若干不等价位,且发生了不等价位的同位素替换,那么此时情况会变得比较复杂,我们需要对特定的体系作出谨慎细致的处理,才能得到预期的结果。

1.4 平衡分馏系数计算的高级校正

建立在简谐、刚性转动近似下的 Bigeleisen-Mayer 公式(或 Urey 模型)在处理一些非谐效应较大的体系时并不能给出满意的结果[21-22]。Richet 等[9] 1977 年通过对高阶分子能量项的分析,提出了非谐校正、转振耦合校正及量子力学转动校正等多个公式,并成功地预测了多个体系的分馏系数。Liu 等[16] 2010 年进一步修正了这些公式,并率先计算了内转子和离心形变对同位素分馏结果的影响。下面我们将逐一描述这些校正。

1.4.1 配分函数的非谐校正

在简谐水平上,各个振动能级之间的能量差是相等的,我们可将简谐水平的振动配分函数分为零点能(ZPE)和激发态(EXC)两个部分:

$$Q_{hZPE}=\prod_i\exp(-u_i/2) \tag{19}$$

$$Q_{hEXC}=\prod_i\frac{1}{1-\exp(-u_i)} \tag{20}$$

式中 h 表示该式推导于简谐近似的基础上。

简谐振动并不能完全代表分子的真实振动,如果要计算更精确的振动能,我们需要引入更复杂的振动势能面来描述分子的振动模式。如果考虑三阶和四阶非简谐势能曲面,并带入 Schrödinger 方程,将得到振动能量的本征值[23]

$$E_n/hc=G_0+\sum_i\omega_i(n_i+\frac{1}{2})+\sum_{i\leqslant j}x_{ij}(n_i+\frac{1}{2})(n_j+\frac{1}{2}) \tag{21}$$

式中 G_0 和 x_{ij} 均为常数(cm^{-1})。在选取势能面的时候,若选取 Morse 曲面近似,则振动能表达式中不会出现 G_0 项,但是真实的分子振动存在 G_0 项[24]。由于 G_0 项的形式比较复杂,且不同的研究者所推导的公式也不尽相同[25-29]。我们选取文献[29]中的 G_0 项。当式(25)中振动量子数 n 等于 0 时,代表振动处于基态,得含非谐效应的零点能表达式:

$$E_0/hc=G_0+\frac{1}{2}\sum_i\omega_i+\frac{1}{4}\sum_{i\leqslant j}x_{ij} \tag{22}$$

其中,x_{ij} 表示 i、j 两个振动自由度之间发生振动耦合时的非谐常数。由此可得,对简谐水平的零点能和激发态振动配分函数的非谐校正为[26-27]

$$Q_{AnZPE}=\exp(-hcG_0/kT)\prod_{i\leqslant j}\exp(-hcx_{ij}/4kT) \tag{23}$$

$$Q_{AnEXC}=1-\frac{2hc}{kT}\sum_i\frac{x_{ii}\exp(u_i)}{[\exp(u_i)-1]^2}-\frac{hc}{2kT}\sum_{i<j}\frac{x_{ij}[\exp(u_i)+\exp(u_j)]}{[\exp(u_i)-1][\exp(u_j)-1]} \tag{24}$$

如果我们采用振动基频而非简谐频率来表示振动能,则可得到振动激发态的另一种表达形式。于是,在采用振动基频表示振动能的情况下,经过与上文相似的推导,可得简谐基频的配分函数以及相应的非谐校正表达形式如下[30-31]:

$$Q'_{hEXC}=\prod_i\frac{1}{1-\exp(-u'_i)} \tag{25}$$

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$Q'_{\mathrm{AnEXC}} = 1 - \frac{2hc}{kT}\sum_i \frac{x_{ii}}{[\exp(u'_i)-1]^2} - \frac{hc}{kT}\sum_{i<j}\frac{x_{ij}}{[\exp(u'_i)-1][\exp(u'_j)-1]} \quad (26)$$

其中，$u'_i = hcv_i/kT$ (27)

与之前定义的 u_i 相似，只是这里采用的是第 i 个振动自由度下的振动基频。于是，采用 Q' 的形式对振动激发态配分函数的校正为

$$Q_{\mathrm{AnEXC}} = \frac{Q'_{\mathrm{hEXC}}Q'_{\mathrm{AnEXC}}}{Q_{\mathrm{hEXC}}} \quad (28)$$

公式(24)和公式(28)均为数学下近似的结果[27,31]，在常温下，公式(28)较公式(24)给出的结果更为精确，而在异常高温下，两个公式都会出现一些波动，且公式(28)可能给出一些异常的校正值。

1.4.2 配分函数的转振耦合校正和转动量子力学校正

在传统的 Urey 模型中。转动配分函数是在刚性转子近似下推导而来的，在刚性转子近似下，认为分子的转动和振动互不影响，但是实际上，转动和振动是无法分离的。为了弥补传统 Urey 模型在这方面的不足，我们考虑一系列耦合作用和非刚性效应，其中一项就是振动转动耦合校正，现在引入转振耦合常数 $\alpha_{B,i}$，下标表示该常数是转动轴 B 和振动模式 i 相互作用的转振耦合常数，且它与绕 B 轴转动的转动常数的关系为[29,31]

$$B_n = B_e - \sum_i \alpha_{B,i}(n_i + 1/2) \quad (29)$$

其中，B_e 是绕转动轴 B 的平衡转动常数，n_i 代表耦合作用处于振动量子态 n 的第 i 个振动自由度上。同样的，围绕其他转动轴(A 轴或 C 轴)的转动常数和转振耦合常数也有相同的关系。当 $n_i = 0$ 时，转振耦合常数所描述的耦合能量处于零点能范畴，由此可知处于基态的转动常数表达式：

$$B_0 = B_e - \sum_i \alpha_{B,i}/2 \quad (30)$$

由此可得，对振动零点能和振动激发态的配分函数的转振耦合校正表达式分别为[9,27,31-32]

$$Q_{\mathrm{VrZPE}} = \prod_\sigma \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0}\right)^{1/2} = \left(\frac{A_e}{A_0}\frac{B_e}{B_0}\frac{C_e}{C_0}\right)^{1/2} \quad (31)$$

$$Q_{\mathrm{VrEXC}} = 1 + \frac{1}{2}\sum_i \frac{\delta_i}{\exp(u'_i)-1} \quad (32)$$

其中，σ 代表不同转动轴转动常数，δ_i 为转动耦合常数，可表示为

$$\delta_i = \sum_\sigma \alpha_{\sigma,i}/\sigma_0 \quad (33)$$

下面我们讨论配分函数的转动量子力学校正，前文已经提及，传统 Urey 模型转动配分函数是经典形式，而不是量子力学形式。虽然经典形式的配分函数适用于许多情况，但是在描述一些特殊体系时却不适用(如氢同位素体系)。此外，为了进一步提高精度，在计算时考虑分子转动的量子力学效应是有必要的。前人对此已经有了很好的理论推导，经典转动配分函数的量子力学校正表达式为[9,33]

$$Q_{\mathrm{QmCorr}} = 1 + \frac{1}{12}\frac{hc}{kT}(2A_0 + 2B_0 + 2C_0 - \frac{B_0C_0}{A_0} - \frac{A_0C_0}{B_0} - \frac{A_0B_0}{C_0}) \quad (34)$$

其中，A_0、B_0 和 C_0 分别定义为处于振动基态、绕转动轴 A、B 和 C 的转动常数。

1.4.3 配分函数离心形变校正和内转子校正

对于分子转动配分函数的校正，除了考虑量子力学效应外，还需考虑分子的离心形变效应。离心形变同样来自于分子转动与振动之间的相互作用，这个效应使得分子在运动过程中质心位置会发生一定的偏离，从而导致转动能的变化。对应于离心形变效应的配分函数校正表达式[29,34-35]：

$$Q_{\mathrm{CenDist}} = 1 - \frac{hckT}{4\hbar^4}(3\tau_{\mathrm{aaaa}}I_A + 3\tau_{\mathrm{bbbb}}I_B + 3\tau_{\mathrm{cccc}}I_C + 2\tau_{\mathrm{bbaa}}I_BI_A + 2\tau_{\mathrm{ccbb}}I_CI_B + 2\tau_{\mathrm{ccaa}}I_CI_A) \quad (35)$$

其中，τ 的单位为 cm^{-1}，代表四次项的离心形变常数，I 是绕对应转动轴的转动惯量。

造成传统 Urey 模型在处理一些特殊体系时结果不够精确甚至失败的原因，除了前文提到的非谐效应，还有分子内部的转动也是原因之一。分子内部的转动，简称为“内转子”，是指在分子内部，分子的一部分会相对于另一部分而转动，它占据着分子振动自由度中的一个或者多个，是一种特殊形式的分子振动。它在许多分子体系中都有发现，特别是有机分子体系中。分子内一部分相对于另一部分的转动幅度大小受温度和能垒高低的限制，在温度较低或者能垒较高的情况下，内转子能垒不足以克服能垒，所以转动幅度小，表现的与简谐振动相似；相反，当温度很高或者能垒很低的情况下，内转子能量足以克服能垒，其转动就会像自由的转子一般。虽然现在关于内转子的理论已经比较完善，但是计算和识别内转子依然是一项极其复杂耗时的工作。

目前，常用于描述内转子效应的配分函数有两个，一个主要是 Pitzer 和 Gwinn[36] 1942 年的工作，常被称作“Pitzer-Gwinn 近似”，Pitzer 对内转子的

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

研究做出了巨大的贡献[37]，由 Pitzer 提出的内转子配分函数表达式是内转子研究的基础，一直沿用至今，其形式如下

$$Q_{\mathrm{Tor}}^{\mathrm{PG}} = \prod_i \frac{(2\pi kT)^{1/2}}{s_i\hbar} I_i^{1/2} \left[\frac{Q_{\mathrm{Quant}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}})}{Q_{\mathrm{Class}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}})}\right] \exp(-W_i/2kT) I_0(W_i/2kT) \quad (36)$$

式中，I 是内转子的转动惯量；W 是内转子需要克服的能垒高度；s 是内转子的对称数；I_0 是零阶贝赛尔函数；$Q_{\mathrm{Quant}}^{\mathrm{HO}}$ 和 $Q_{\mathrm{Class}}^{\mathrm{HO}}$ 分别代表内转子所处振动自由度上谐振子简谐配分函数的量子力学形式和经典形式：

$$Q_{\mathrm{Quant}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}}) = \frac{\exp(-hc\omega_i^{\mathrm{tor}}/2kT)}{1-\exp(-hc\omega_i^{\mathrm{tor}}/kT)} \quad (37)$$

$$Q_{\mathrm{Class}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}}) = \frac{kT}{hc\omega_i^{\mathrm{tor}}} \quad (38)$$

其中，ω_i^{tor} 指的是第 i 个内转子所具有的简谐频率。

另一个描述内转子的配分函数由 Truhlar[38] 1991 年提出，其形式如下：

$$Q_{\mathrm{Tor}}^{\mathrm{T}} = \prod_i Q_{\mathrm{Quant}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}}) \tanh\left(\frac{Q^{\mathrm{FR}}(I_i)}{Q_{\mathrm{Class}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}})}\right) \quad (39)$$

Truhlar 在谐振子和内转子间插入了一个 tanh 函数以完成平滑的过渡，其中，

$$Q^{\mathrm{FR}}(I_i) = \frac{(2\pi kT)^{1/2}}{s_i\hbar} I_i^{1/2} \quad (40)$$

有研究者提出 Pitzer-Gwinn 近似能够更准确的描述内转子，Liu 等[16] 2010 年也推荐使用以下形式的内转子校正配分函数：

$$Q_{\mathrm{HIR}} = \prod_i \frac{(2\pi kT)^{1/2}}{s_i\hbar} I_i^{1/2} \exp(-W_i/2kT) I_0(W_i/2kT)/Q_{\mathrm{Class}}^{\mathrm{HO}}(\omega_i^{\mathrm{tor}}) \quad (41)$$

上式中，各个自由度间内转子的配分函数采取了简单乘积的方式，并未考虑他们之间的相互影响。这种处理方式是否绝对可靠还有待证实。另外，分子中不同内转子之间也存在耦合作用，但这处理起来更加困难。考虑到内转子的能量一般很低，因此，上式实际上是目前一种较安全、较简单的处理方式。

1.5 基于路径积分分子动力学的非谐校正

上面论述的非谐效应校正和其他高级校正，只是针对一个分子内部而言。有很多体系（比如水溶液）存在极为强烈的分子之间的量子效应，需要用诸如路径积分（Path Integral）的分子动力学或 Monte Carlo 方法来解决。

路径积分方法的基本思想最初是由 Norbert Wiener 提出并将其应用于扩散和布朗运动的研究中。20 世纪 30 年代初英国理论物理学家、量子力学的奠基者之一 Paul Dirac 将路径积分的思想引入了量子力学。Richard Feynman 则在量子力学、量子统计力学、量子电动力学等领域中发展了路径积分方法，因此该方法也被称为费恩曼路径积分[39]。不同于经典力学认为体系运动路径是确定和唯一的，路径积分方法将体系的运动视为其在始态和终态间所有可能路径的加权平均，即对路径与其几率幅的积分。路径积分分子动力学方法（PIMD）是将路径积分理论引入经典分子动力学，从而通过经典分子动力学方法获得粒子量子性质的分子模拟方法[40-41]。路径积分与 Monte Carlo 方法相结合则被称为路径积分蒙特卡洛方法（PIMC），也是获得体系量子性质的另一种重要分子模拟方法。

经典分子动力学和经典蒙特卡洛方法由于忽略了粒子的量子效应，无法得到最准确的结果。PIMD 则弥补了这个缺陷，已经逐渐成为模拟同位素平衡分馏的新手段。

路径积分方法把时间和空间、量子现象和随机现象之间建立了联系，是近代理论物理学的重要手段之一。费恩曼路径积分方法对量子场的传播子的表达式为

$$K = \langle x,t | \mathrm{e}^{-i(t-t')H} | x',t' \rangle = \sum_{\mathrm{paths}} \exp(i \int_{\mathrm{paths}} L\mathrm{d}t) \quad (42)$$

公式中 L 是体系的拉格朗日（Lagrange）量，$L = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x,t)$。

量子体系的配分函数的表达式为

$$Z = \mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}] = \mathrm{tr}[(\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{n}\hat{H}})^n] = \mathrm{tr}[(\mathrm{e}^{-\beta_n\hat{H}})^n] \quad (43)$$

将其变换后可得：

$$Z = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^n \int d^n q \int d^n p\, \mathrm{e}^{-\beta_n \sum_{k=1}^n \left[\frac{p_k^2}{2m} + \frac{m\omega_n^2(q_k-q_{k-1})^2}{2} + V(q_k)\right]} \quad (44)$$

如果定义一个由弹簧串起的 n 个珠子组成的环状物（n 为无穷大），则它的哈密顿量为

$$H_n(q,p) = \sum_{k=1}^n \left[\frac{p_k^2}{2m} + \frac{m\omega_n^2}{2}(q_k - q_{k+1})^2 + V(q_k)\right] \quad (45)$$

其经典配分函数的表达式即可以写成

$$Z = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^n \int d^n q \int d^n p\, \mathrm{e}^{-\beta_n \sum_{k=1}^n \left[\frac{p_k^2}{2m} + \frac{m\omega_n^2(q_k-q_{k-1})^2}{2} + V(q_k)\right]} \quad (46)$$

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

明显可以看出环状物的经典配分函数表达式与单个粒子的量子化配分函数表达式相同。因此容易推断经典体系的哈密顿量为

$$H(p,q)=\frac{p^2}{2m}+V(q) \tag{47}$$

而量子体系的哈密顿量则为

$$H_n(p,q)=\sum_{k=1}^{n}\left[\frac{p_k^2}{2m}+V(q_k)+\frac{m(nk_BT)^2}{2\hbar^2}(q_k-q_{k+1})^2\right] \tag{48}$$

从此,可以将分子动力学中的一个粒子量子化的问题转化成一串粒子组成的环状物的经典力学问题。

在现实的模拟中,计算量与"珠子"数 n 成正相关,因此在保证计算结果充分收敛的前提下要尽量减小 n 值。不同的体系要选用不同的"珠子"数,一般的规律是体系温度越低、粒子质量越轻,其量子效应越明显,就要选择越多的"珠子"。

路径积分分子动力学方法(PIMD)在同位素平衡分馏的理论计算中有着很大的发展潜力。通过对体系进行 PIMD 模拟,可以获得每个目标粒子的准确动能,进而通过化学反应平衡常数与吉布斯自由能间的关系式获得精确的同位素平衡分馏系数。使用这种方法不需要进行简谐近似和非谐校正,因为计算结果已经包含了粒子真实的非简谐振动的动能。

PIMD 还可以与第一性原理电子结构计算相结合,通过第一性原理方法获得准确的粒子间相互作用势,并且获得体系电子结构的相关性质,这在处理一些没有经验势模型的体系和极端高压等特殊条件下的同位素分馏都是非常重要的。然而 PIMD 获取粒子动能的精确度与模拟时间长度和粒子数量呈正相关,因此要计算准确的同位素平衡分馏数据必须付出非常昂贵的计算资源代价。这些问题随着计算方法的改进、计算机速度的提高将会得以解决。目前,PIMD 已经在一些免费开源软件里被实现,例如 CP2K 和 CPMD。

近年来,PIMD 方法已经开始应用于稳定同位素地球化学领域。美国斯坦福大学的 Markland 教授利用 PIMD 方法计算了氢同位素在水不同相之间的平衡分馏系数,用于解释全球大气中水的同位素差异和分布,该工作 2012 年发表在 PNAS[42] 上。Webb 和 Mille 2014 年利用 PIMC 方法获得精确的 CO_2、N_2O 和 CH_4 等气体的 Clumped 同位素分馏系数[43]。Pinilla 等 2014 年利用 PIMD 方法对液/气和固/气相间水中氢和氧同位素平衡分馏进行研究,发现 PIMD 的结果与现有的相关实验结果取得了一致,发表在 GCA 杂志[44] 上。

1.6 同位素平衡分馏的压力效应

温度和压力是描述体系强度性质最为常用的状态函数,同位素平衡分馏系数与温度之间的函数关系一直是稳定同位素研究中最重要的信息,然而压力对分馏系数的影响,即"压力效应",则一直存在争议。

Joy 和 Libby 1960 年发表了第一篇定量估算压力效应的文章[45],他们预测同位素平衡分馏具有明显的压力效应。Hamann 等 1960 年采用德拜模型研究立方晶系的 LiH、MgO、CaO、ZnS、PbS 和 FeS_2 的同位素平衡分馏系数与压力的关系,他们认为 1 GPa 压力条件下的硫同位素分馏系数与常压下仅相差 0.1‰,这个差距在同位素地质测温中是可以被忽略的[46]。Mineev 等 1989 年利用压力效应解释了两篇实验报道中氢同位素在水-蛇纹石间平衡分馏系数的不同[47]。Polyakov 1994 年发表了同位素压力效应的重要文章,建立了一种定量计算压力效应的方法[48]。

Polyakov 方法[48] 的理论推导也是从 Urey 模型出发,约化配分函数 f(即 RPFR 或 β 因子)可以用下式计算:

$$f=\prod_{i=1}^{3N-6}\frac{u_i^*\sinh\left(\frac{u_i}{2}\right)}{u_i\sinh\left(\frac{u_i^*}{2}\right)} \tag{49}$$

式中星号 * 代表同位素取代后的形式,u_i 是由公式(12)定义的量纲为 1 的频率。

Polyakov 认为由于简谐近似无法描述压力和体积对振动频率的影响,而准简谐近似模型则可以定量计算这种影响。在准简谐近似模型中,振动频率 ν_i 与体积遵循以下函数关系

$$\gamma_i=-\left(\frac{\partial\ln\nu_i}{\partial\ln V}\right)_T \tag{50}$$

上式中 γ_i 代表第 i 种晶格振动的格林艾森常数。量纲为 1 的频率 u_i 对体积的求导

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial\ln V}\right)_T=-\gamma_i u_i \tag{51}$$

另一方面,u_i 对温度的求导可得

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial T}\right)_V=-\frac{u_i}{T} \tag{52}$$

通过比较公式(51)和公式(52),我们可以得到如下关系式

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial\ln V}\right)_T=\gamma_i T\left(\frac{\partial u_i}{\partial T}\right)_V \tag{53}$$

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

相对应地，同位素取代后的上式变为

$$\left(\frac{\partial u_i^*}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma_i^* T \left(\frac{\partial u_i^*}{\partial T}\right)_V \tag{54}$$

将公式(49)代入公式(53)和公式(54)，我们能够得到

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma T \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V, \tag{55}$$

式中的 γ 代表

$$\gamma = \frac{\sum_i [\gamma_i u_i \coth(0.5u_i) - \gamma_i^* u_i^* \coth(0.5u_i^*)]}{\sum_i [u_i \coth(0.5u_i) - u_i^* \coth(0.5u_i^*)]} \tag{56}$$

β 因子对压力 P 求导，可得

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\frac{\gamma T}{B_T}\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V, \tag{57}$$

其中的 $B_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T^{-1}$，是等温体积弹性模量。

通过公式(57)，我们可以定量计算 β 因子的压力效应。B_T 可以通过实验测量和理论计算方式获得，γ 则可以通过下式求解：

$$\gamma \approx \gamma_{\text{th}} = \frac{\alpha V B_T}{C_V} \tag{58}$$

式中 C_V 是等体积摩尔热容，α 是热膨胀系数。

Polyakov 等[48]利用这套方法计算了硅酸盐(石英、钠长石、顽辉石、镁铝榴石、钙铝榴石、镁橄榄石)、金红石、方解石中氧同位素以及水镁石和水中氢同位素平衡分馏的压力效应，他们发现当压力达到几个 GPa 时压力效应是显著的，甚至可以改变同位素平衡分馏的方向。

近年来，在非传统同位素领域中，Shahar 等[49] 2011 年通过实验证明在 2 200 ℃的温度下，硅同位素仍然能在金属铁和硅酸盐间发生 1.86‰左右的分馏，她认为这个不可思议的高温分馏是由压力效应导致的，而且她的实验压力仅为 7 GPa。2009 年 Polyakov[50]在 *Science* 发表的文章认为，当压力达到核幔边界的 150 GPa 时，铁方镁石(Mg,Fe)O 和后钙钛矿相对于金属铁更趋于富集重的铁同位素，这与低压条件下的铁同位素平衡分馏方向相反。Polyakov 认为这能够解释地球和月球玄武岩相对火星和灶神星的陨石更富集重的铁同位素，并推测形成月球的“大碰撞事件”发生在地球金属铁核形成之后。中国科学技术大学的黄方教授和吴忠庆教授利用第一性原理方法计算了一系列高压矿物的同位素分馏系数[51-53]，并建立了一种计算同位素压力效应的简便方法。Huang 等[51] 2013 年指出，由于 β 因子是声子频率和温度的函数，声子频率又是体积 V 的函数，设定不同的体积 V，计算相应的声子频率，就可获得一系列的 β 因子，最后就可以拟合出 β 因子和体积 V 间的函数关系式。

基于准简谐近似，自由能的表达式为[51]

$$F(V,T) = U(V) + \sum_{qj} \frac{\hbar\omega_{qj}(V)}{2} + K_B T \sum_{qj} \ln\left(1 - \exp\left[\frac{\hbar\omega_{qj}(V)}{K_B T}\right]\right) \tag{59}$$

式中 F 为赫姆霍斯自由能，q 为第一布里渊区内的一个波矢，j 代表频率为 ω_{qj} 的声子模式，K_B 和 $\hbar$ 分别表示玻尔兹曼和普朗克常数。式中按顺序排列的三项分别是：静态内能、零点振动能、振动能，它们都可以通过第一性原理方法和晶格动力学方法获得。通过公式(59)获得赫姆霍斯自由能 F 与温度 T、体积 V 的函数关系式后，根据热力学关系式

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{60}$$

可以获得压力 P 与温度 T、体积 V 的函数关系式，即体系的状态方程。

通过以上两步，已经获得 β 因子与 T、V 以及 P 与 V、T 间的函数关系式，仅需要进行简单的数学处理，就可以获得 β 因子与 T、P 的函数关系式。黄方和吴忠庆提出的这套方法，以基于准简谐近似的状态方程为桥梁，巧妙地把 β 因子与压力联系在了一起。

Huang 等[51] 2013 年利用上述方法计算了 Mg 同位素在石榴石、斜辉石、斜方辉石、橄榄石间的平衡分馏，以及 α 与温度和压力之间的函数关系式，并指出这些矿物间的 Mg 同位素分馏存在可见的压力效应。Huang 等[52] 2014 年用同样方法计算了地幔硅酸盐矿物间硅同位素的平衡分馏，他们认为硅酸盐熔体中硅原子配位数随压力的上升而增加，也更趋向于富集较轻的硅同位素，在低压条件下获得的硅同位素平衡分馏数据不能应用于高温高压下的问题。最近，Wu 等[53] 2014 年又用类似方法评估了地幔矿物镁橄榄石(Mg_2SiO_4)由相变引起的镁和硅同位素平衡分馏的压力效应。他们发现当压力升高时，硅同位素在各相间分馏略微减小，而镁同位素在各相间的分馏则明显降低。

1.7 同位素平衡分馏的核体积效应

核体积效应是非传统稳定同位素体系特有的现象[54-62]，改变了一些对同位素分馏的传统认识，是未来涉及第五、六周期的重金属同位素分馏研究不可

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

或缺的部分。一个非常普遍但并不正确的看法是，随着原子序数增加，重元素的同位素分馏会逐渐减少，直到接近于零。然而，重元素同位素的“平衡分馏”趋势并非随原子序数增加而单调减小，而是常常被扩大，例如，一些非常重的同位素体系(比如 Hg、Tl、U 等)，都发现了远远超过预期的分馏。这主要归功于核体积效应，它有效地增加了重金属同位素的分馏程度[55]。

核体积效应的概念最早在光谱学研究中被提出，但当时并没有意识到它对同位素分馏的影响[63]。1989 年，Fujii 等[64]在研究 U 同位素的交换反应时，发现根据传统的质量依赖分馏理论计算得到的 $^{235/234}$U 分馏系数与 $^{238/235}$U 分馏系数的比值为 1/3，比实验所得到的比值(1/7)大很多的怪异现象。遗憾的是，当时 Fujii 等认为这是由核自旋效应引起的同位素分馏异常，错失了首次发现由核体积效应引起的同位素分馏这一现象。直到 1995 年，Nishizawa 等[54]也发现类似的 Sr 同位素分馏异常，他们正确地将这种异常归结为核体积效应。1996 年，Bigeleisen[55]和 Nomura 等[56]几乎同时都认识到核体积效应能够引起重元素较大的稳定同位素分馏。并且，Bigeleisen[55]修正了同位素分馏计算的公式，在质量变化项的基础上加入了核体积变化项和其他一些修正项

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \ln K_{\mathrm{anh}} + \ln K_{\mathrm{BOELE}} + \ln K_{\mathrm{fs}} + \ln K_{\mathrm{hf}} \tag{61}$$

其中，$\ln\alpha_0$ 是传统的同位素分馏系数，即由 Bigeleisen-Mayer 公式确定的质量依赖分馏系数[5-6]；$\ln K_{\mathrm{anh}}$ 是非谐校正项(参看前面的非谐校正部分)；$\ln K_{\mathrm{BOELE}}$ 是 Born-Oppenheimer 近似校正项，一般非常小；$\ln K_{\mathrm{fs}}$ 是核体积效应项；$\ln K_{\mathrm{hf}}$ 是平衡分馏的核磁效应项，同样非常小，但在化学反应中涉及它的动力学分馏会很大(见后面动力学部分)。

我们说的“核体积效应”实际上包括了核形状效应和核大小效应[55,57,63]。由于核大小不同是引起核体积效应的主要原因，核形状效应很小，所以经常笼统地用核体积效应代替两者的总和。核体积效应可近似表示为与核半径均方差之差成正比($\ln K_{\mathrm{fs}} \propto \delta\langle r^2\rangle$，且 $\delta\langle r^2\rangle = \langle r^2\rangle_{\mathrm{A}} - \langle r^2\rangle_{\mathrm{A'}}$)[63]。Bigeleisen 还指出核体积效应对化学键只是二阶修正，换言之，核体积效应对原子间振动频率影响很小[65]，故对传统的质量依赖同位素分馏部分没有什么影响。

核体积效应的一个主要研究者是日本京都大学的 Toshiyuki Fujii 博士，他和合作者们开展了大量重元素体系的实验研究，涉及 Ti、Sn、Zr、Ni、Zn、Gd、Nd、Cr、Sr、Te 和 Cd 等同位素体系[66-80]。

理论上对核体积效应的研究要稍晚于实验研究。2007 年 Schauble 首次从理论上计算了 Hg、Tl 等重金属同位素分馏系数[57]。他的计算发现室温时 Hg 和 Tl 体系的平衡分馏达到 2‰～3‰水平，远远超过了传统理论的预测，也同通常的实验观测吻合。迄今，已有 U、Hg、Tl、Pb、Zn、Ni 体系的一些化合物的核体积效应被理论计算所研究[57-60,69,71-72,81-82]。对 U、Hg、Tl 和 Pb 体系的研究都得到了相同的结论，即核体积效应对同位素分馏的影响远远超过传统的质量依赖效应。只有 Zn、Ni 体系的研究得到了相反的结论，但是它们是第一过渡族的金属元素，由于核质量太轻，所以没有太强的核体积效应。

这里简单介绍核体积效应的理论计算方法。同位素原子核大小和形状的不同，可更直观地体现为“在核电子密度”不同，也从而导致基态电子能不同。因此，对于同位素交换反应($\mathrm{A'Y + AX = A'X + AY}$)，核体积效应的表达式可以写成下面这个式子[55]

$$\ln K_{\mathrm{fs}} = (kT)^{-1}\{[E^0(\mathrm{AX}) - E^0(\mathrm{A'X})] - [E^0(\mathrm{AY}) - E^0(\mathrm{A'Y})]\} \tag{62}$$

其中 E^0 是基态电子能；AX 和 A′X 是不同同位素替换的化合物；k 是波尔兹曼常数；T 是热力学温度，K。由上式看出，当温度一定时，核体积效应与基态电子能之差(δE_{fs})成正比。核体积效应也与原子在核电子密度之差成正比[63]。在核的电子密度($|\Psi(0)|^2$)，也叫做接触密度：

$$\delta E_{\mathrm{fs}} \propto (|\psi(0)_{\mathrm{A}}|^2 - |\psi(0)_{\mathrm{B}}|^2)\Delta\langle r^2_{\mathrm{isotopes}}\rangle \tag{63}$$

其中 $\Delta\langle r^2\rangle$ 是不同同位素核半径均方差的差值，可以通过核物理实验方面的文献得到。因此，核体积效应的计算方式有两种，一是直接计算基态电子能，二是计算相关分馏物种原子的接触密度。

由于计算接触密度较为复杂，在这里只介绍直接计算基态电子能的方法。重金属元素由于内层电子运行速度太快，都具有强烈的相对论效应，必须使用含相对论效应处理的量子化学方法，来准确计算其化合物的基态电子能，同时，由于要处理核体积效应，必须还要使用“有限核模型”的方法，不能只把原子核当成点电荷处理。国际上比较权威的相对论效应处理方法，是基于四组分的 Dirac-Hartree-Fock (DHF)理论。目前有一些软件(比如 DIRAC 软件

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

包)[83]都实现了这些理论处理方法。应用 Dirac 等软件对研究体系进行优化计算后,可以再通过改变高斯指数 ξ($\xi=\frac{3}{2\langle r_{\mathrm{Nuc}}^2\rangle}$)[84],求出同位素体系的基态电子能,从而得到核体积效应。

随同位素质量的变化,核体积大小的改变并非一个线性关系,而是时大时小,这就引发了更为有趣的现象。一些含有三个以上同位素的重金属体系(如 Hg、Pb 等),由于核体积效应,导致了独特的非质量分馏的现象。例如,最近的研究表明核体积效应不仅能引起 Hg 同位素体系大的质量依赖分馏,还能引起奇数 Hg 非质量分馏(Δ^{199}Hg 和 Δ^{201}Hg)和偶数 Hg 非质量分馏(Δ^{200}Hg)[85-90]。这开辟了另外的维度来研究同位素分馏。以 Hg 同位素为例,核体积效应引起的非质量分馏计算公式如下

$$\Delta_{\mathrm{NV}}^{\mathrm{A}}\mathrm{Hg}=(\lambda_{\mathrm{NV}}-\lambda_{\mathrm{MD}})\delta'^{202}\mathrm{Hg} \tag{64}$$

其中,$\delta'^{202}\mathrm{Hg}=1\ 000\ln(1+\frac{\delta^{202}\mathrm{Hg}}{1\ 000})$是依据 Miller 和 Young 等人的建议[91-92];λ_{MD}是传统的质量依赖分馏比例因子;λ_{NV}是核体积效应比例因子。λ_{MD}实际上是通过平衡分馏高温近似式进行计算[92-93]:

$$\lambda_{\mathrm{MD}}=\frac{\left(\frac{1}{m_{\mathrm{i}}}-\frac{1}{m_{\mathrm{j}}}\right)}{\left(\frac{1}{m_{\mathrm{i}}}-\frac{1}{m_{\mathrm{k}}}\right)} \tag{65}$$

λ_{NV}通过核半径均方差进行计算[57]:

$$\lambda_{\mathrm{NV}}=\frac{\langle r_{\mathrm{i}}^2\rangle-\langle r_{\mathrm{j}}^2\rangle}{\langle r_{\mathrm{i}}^2\rangle-\langle r_{\mathrm{k}}^2\rangle} \tag{66}$$

其中 m_{i}、m_{j} 和 m_{k} 分别是同位素 i、j、k 的质量;$\langle r_{\mathrm{i}}^2\rangle$、$\langle r_{\mathrm{j}}^2\rangle$和$\langle r_{\mathrm{k}}^2\rangle$是他们的核半径均方差。并且,重元素同位素体系的 λ_{MD}值对温度的依赖很弱[93]。因此,高温近似式公式(65)也被直接用于低温下的重元素同位素体系[94]。

尽管核体积效应的研究在天体化学、环境地球化学、岩石学、矿床学等领域开展已是大势所趋,但是,前人的研究体系多限于简单气体分子和简单液相的体系,并无固相体系的研究。直到 2013 年,Schauble[95]开发了一种计算晶体中核体积效应的新方法,它是基于密度泛函理论的投影缀加波方法(DFT-PAW)。他计算了 Hg、Sn 和 Cd 体系的一些固相体系的核体积效应。然而,针对于重元素的巨大的相对论效应,此方法还存在一些明显不足,因此,开发准确的核体积效应固相体系的计算方法,是目前研究核体积效应的一个十分紧迫的任务。

2 稳态下的同位素分馏理论

稳态(steady state)是一种介于平衡和非平衡之间的状态,这里我们专指那些在某些"场"或"梯度"下,在足够长的时间后,体系的化学和同位素成分达到动态平衡的状态。例如,在温度场、压力场、电场等作用下,体系达到动态平衡后,尽管化学成分和同位素有明显分异和分馏,但它们不再变化,保持着一种"稳定状态"。目前仅温度梯度场对同位素分馏影响的研究较多,其他场对同位素分馏的影响研究很少,这里将只介绍在温度梯度下的同位素分馏理论。

在温度梯度下,处于化学平衡状态的液相系统中某些组分会自发地产生浓度梯度,最后会在冷端或者热端富集,这一现象称为 Soret 效应,也叫热扩散。实验发现,这些过程中不仅元素会发生分异[96-97],在高温硅酸盐熔体中的 Li[98]、K[98]、Mg、Ca、Fe、Si 和 O 同位素[99-103]也会发生明显的分馏。

Richter 等[99-101]实验测定了高温硅酸盐熔体中 Fe、Ca、Mg、Si 和 O 同位素在热扩散和化学扩散过程中的分馏,数据显示温度梯度下的同位素分馏比平衡分馏要大很多,并且和温度梯度有一定的函数关系。Huang 等[103]在 *Nature* 上发表的工作表明,同位素分馏的大小($\Delta^{\mathrm{X}}M$)实际上是在一定温度梯度下,轻、重同位素的 Soret 系数(S_T)之间差的积分,表达式为

$$\Delta^{\mathrm{X}}M=-\int_{T_0}^{T}\Delta S_T\mathrm{d}T \tag{67}$$

根据实验数据,他们还得出了一个重要结论,即同位素分馏只与温度的梯度大小(ΔT)有关,不随其他因素(比如熔体的组成,粒子以及总温度等)的变化而变化。

这一结论引起了众多同行的关注,因为如果它成立,将极大地简化热梯度下同位素分馏的问题。Richter 等[104]对这一结论提出了异议,尤其以 Mount Hood 安山岩为例,指出 Mg 同位素分馏的大小随温度的变化并不完全成一条直线,并不能说明其只与温度梯度有关。

Huang 等[102]用进一步收集的数据进行回答,认为所有的数据都是近似地落在一条直线上,局部的偏离可能是由于实验过程中温度确定的不太准确造成的。可惜的是,这些争论都是基于实验的观测,没有理论依据,因为当时对热扩散过程的微观机理

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的了解有限。

目前,主要有 3 种新的理论模型来处理温度梯度下的同位素分馏,简单介绍如下。

2.1 基于过渡态理论的热扩散模型

过渡态理论是建立在统计热力学和量子力学的基础之上,1935 年由 Eyring[105] 提出,理论的要点是认为由反应物分子转变为生成物分子的过程中间,要经过一个能级较高的过渡态,在这个过渡态,反应物部分断键,部分成键,其能量是势能面上的鞍点,与反应物的能量差是反应必须克服的能垒。

2011 年 Dominguez 等[106] 在 *Nature* 上发表文章,首次应用过渡态理论提出一个热扩散的理论模型,即同位素扩散反应的发生需要通过能垒。活化能近似地等于反应物与过渡态的电子能和零点振动能之间的差别。由此推出扩散粒子量子机制的零点能是引起同位素交换反应的主要因素。最后,得到一个仅与温度有关的定量公式来计算同位素分馏

$$\delta^{X}M(T_{L})-\delta^{X}M(T_{H})=\left[\frac{h\sqrt{\kappa}}{k_{b}}\left(\frac{1}{\sqrt{m_{1}}}-\frac{1}{\sqrt{m_{2}}}\right)\right]\left(\frac{1}{T_{L}}-\frac{1}{T_{H}}\right) \quad (68)$$

κ(kappa)是有效(或表观)力常数,m 是扩散原子的同位素质量,T 是温度并且下标表示温度梯度的冷端和热端,h 和 k_b 分别是 Planck 和 Boltzmann 常数。在使用近似的力常数下,他们计算了一些硅酸盐熔体在高温下 Mg、Ca、Fe、Si 和 O 同位素的分馏,除了 Si 和 O,其他同位素的数据与实验[100-101,103] 基本相符。

用过渡态理论处理热梯度下同位素分馏是一个非常好的想法,它将由于同位素扩散速率的差别引起分馏,纳入了基于物理化学、统计力学的框架,而且捕捉到扩散过程最关键的一个动力学环节。然而,笔者认为 Dominguez 等[106] 的模型从理论上还不是很严密,误用了一些关键理论处理:(1)忽略了过渡态复合物的动能差别。Dominguez 等[106] 近似地认为不同同位素在热扩散过程中经过相同的过渡态,这是合理的假设,但是这个假设只应是通过相同的电子势能面,而非通过相同的总能量的鞍点。他们错误地将不同同位素替换的过渡态复合物的总能量视为相同。过渡态理论都强调每个态表示的是 Gibbs 自由能,就像 1981 年 Lasaga 等[107] 在一篇经典的过渡态理论的论述中提到的一样,该能量包括电子势能和动能。虽然,含不同同位素的过渡态复合物的电子势能是相同的,但是他们之间的动能是有差别的,有可能对此过程的分馏有一定的影响,所以,这样直接忽略动能差别就会引起误差。(2)近似地用零点振动能代替高温下的所有动能。此模型只包括电子能和零点振动能,由于电子能相同而致使最后推导的公式中只剩下零点能的差别。而在实际过程中,高温条件下的粒子平动、转动和激发态的振动能都是比较大的,有的能占到总能量的一半左右,放弃这一半的能量,可能会影响到研究同位素分馏的精度。

Dominguez 等[106] 模型的计算结果也引起了一些学者的质疑。Lacks 等[108] 对这一工作在 *Nature* 杂志上做了评论,认为该高温过程的量子效应不是如 Dominguez 等[106] 认为地那样是同位素发生分馏的主要条件。从数据上分析,适合上述模型需要的零点能都出奇的大,例如:^{26}Mg 大约为 0.4 eV,相当于振动频率(ν/c)要达到约 6 500 cm^{-1},这远远高于实际体系中最高的频率,即:H_2 分子的 4 395 cm^{-1},所以 0.4 eV 这么大的 ZPE 实际是不存在的。所以他们认为 Dominguez 模型不正确。

2.2 基于 Chapman-Enskog 理论的模型

Lacks 等[109] 认为,在气相和温度梯度下,同位素也可以发生非常大的分馏,而气相分子间相聚甚远,量子机制的零点能作用根本不大。而如果直接用基于经典力学的分子动力学模拟此类过程的硅酸盐熔体的同位素分馏,与实验数据也基本一致。所以,他们认为,经典力学可能是引起这类高温过程同位素分馏的本质因素。于是,他们提出了一个基于 Chapman-Enskog 理论的新模型来描述热扩散过程[109]。

在气体分子运动论中,通常是用统计的方法研究气体中大量微观粒子的运动,从而得出气体宏观属性的规律,用分子的速率分布函数可以求出许多气体的宏观属性。1872 年玻尔兹曼(Boltzmann)得出了速度分布函数必须满足的非线性积分微分方程,即著名的玻尔兹曼方程,但该方程在当时是无法求解。在 1916—1917 年,Chapman 和 Enskog 将分布函数展开成 Kundsen 数的幂级数,然后逐级近似地求解玻尔兹曼方程,第一次给出了方程的解。所以,Chapman-Enskog 展开是一种求解玻尔兹曼分布方程的一种渐进的分析方法。其中,假设原子间的相互作用是二元弹性碰撞,原子间的作用力是球形对称的,并且用经典力学来描述。在一个温度梯度下,稳态同位素的分馏可以表示为[110-112]

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\delta = -\alpha_0\left(\frac{m_h - m_l}{m_h + m_l}\right)\left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) \quad (69)$$

其中，α_0 是对一级近似的预测，例如对一个刚性体系，在稀薄气体中 $\alpha_0 = 105/118$ 等。Lacks 等[109]通过一个所谓“nonempirical scaling”的校正，使得到的 α_0 可以用于密度增加很多的硅酸盐熔体体系的处理。因此，他们使用用基于经典力学的分子动力学(MD)方法模拟硅酸盐熔体，计算出每个同位素体系的 α_0 值，然后根据公式(69)计算同位素分馏。其模拟的结果大部分与实验一致。但在温度梯度比较大的情况下，他们模拟的结果和实验数据有一定的差距，甚至较 Dominguez 等[106]的结果偏差还大。

2.3 基于局域热动力学平衡理论的理论模型

热扩散是一个非平衡过程，硅酸盐熔体中的扩散包括了一系列成键和断键的过程，因此，好的方法一定做到两点：一是要包含量子机制；二是要基于严格的统计力学处理的非平衡过程。Li 和 Liu[113] 2015 年用局域热动力学理论(LTE)来处理温度梯度，并结合量子力学计算，推导出了定量的包含所有动能能量项的同位素分馏公式。

局域热动力学理论是一种常用的处理非平衡过程的方法[114-116]。此方法把研究体系分成许多小的体积元，一方面，这些体积元从宏观角度来看是非常小的，可以认为他们中的热动力学变量(如 T、P 等)能用一个定值来表示就足够了；另一方面，从微观角度来看，这些体积元也足够大，它包含的粒子数目满足使用统计力学的要求，如满足使用 Maxwell-Boltzmann 分布关系的要求。

Eastman 第一次用 LTE 处理了温度梯度下小但是宏观粒子的运动[114-116]。Duhr 和 Braun[117-118]用 LTE 方法处理了温度梯度下液体中分子的运动。最后他们得出了 S_T 与体系正则转化熵的关系

$$S_T = \frac{1}{k_b T} S \quad (70)$$

把此公式带入公式(67)中即可得

$$\Delta^X M = -\int_{T_0}^{T} \frac{1}{k_b T} \Delta S \mathrm{d}T \quad (71)$$

把每个小体积元看做是统计力学中的正则系综，则可运用这个关系

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (72)$$

U 是内能，F 是 Helmholtz 自由能，它们能用正则系综配分函数(Q)来表示，所以

$$S = k_b T \frac{\partial}{\partial T}\ln Q + k_b \ln Q \quad (73)$$

把公式(73)带入公式(71)中，即可得出了一个普适性的热扩散过程的同位素分馏计算公式[113]

$$\Delta^X M = -\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial \ln \frac{Q^*}{Q}}{\partial T} + \frac{1}{T}\ln\frac{Q^*}{Q}\right)\mathrm{d}T \quad (74)$$

只要知道体系中轻重同位素的配分函数比(即能量之比)与温度之间的关系，即可通过积分得到某一温度梯度下的同位素分馏大小。

在温度大于 800 ℃，利用高温近似处理，热梯度下的同位素分馏可以进一步用此公式来表示[113]

$$\Delta^X M = A\ln\frac{T}{T_0} + B\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (75)$$

A、B 均为常数，T 和 T_0 是两端的温度(以 K 为单位)。由于高温下第二项通常非常小，在万分之一或更小，通常可以忽略不计，因而得到一个异常简单的计算高温热梯度体系同位素分馏的 Li-Liu 公式[113]

$$\Delta^X M = -\frac{3}{2}\ln\frac{m^*}{m}\ln\frac{T}{T_0} \quad (76)$$

m^* 和 m 是两个同位素的相对质量(比如对 Mg 同位素，m^* 是 26，m 是 24)。此公式显示了在非常高的温度下，同位素分馏只与温度梯度有关，与其他化学结构方面因素无关，这一结论澄清了前人的相关争论。另外，该公式把看似复杂的热扩散过程同位素的分馏计算大大简化了，任何人都可以用它方便地计算几乎所有同位素体系在高温热梯度下的分馏，可以应用于许多地学相关方向的研究。

该公式的预测能够与包括镁、铁、钙等同位素体系的一系列实验数据[110-111,113]相吻合。对于 O 和 Si 同位素结果与实验有差异，因为 O 和 Si 是“network formers”[113]，所以扩散可能是以一个团簇的形式([SiO_2]、[SiO_3]、[SiO_4]或者[Si_2O_5])运动，需要用扩散物种的相对分子质量(M)代替相对原子质量(m)到公式(76)中，这样我们还能用分馏大小来反推扩散物种的形式，例如通过 Si 同位素的数据，可以计算出硅酸盐熔体中 Si 是以[SiO_4]官能团或者稍重一些的形式进行扩散的[113]。

对于 Li 和 K 同位素，一个最近的实验工作[98]同上述提到的几个理论模型[106,109,113]的结果均存在巨大差异。Richter 等[98]做了一个时间异常短的硅酸盐熔体热扩散实验，他们认为即使体系的化学成分远未达到稳态，但是由于 Li 和 K 扩散的速度快，它们的同位素分馏大小已经达到稳态，后面体系进

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

行的长时间的成分调整，同 Li 和 K 的同位素分馏无关。他们实验测得的同位素扩散热敏感系数（即单位质量在每 100 ℃温差下的分馏大小）$\Omega_{Li}=6.0$ 和 $\Omega_K=1.1$[98]，而根据公式(76)计算的 Ω_{Li} 和 Ω_K 结果分别是 12.9 和 2.09，理论预测和实验存在巨大差距。但是，有两个观察事实同 Richter 等[98] 2014 年的实验结果相矛盾：(1)如果使用 $\Delta^{26/24}$Mg 和 $\Delta^{7/6}$Li 作为单位，Li 同位素成分在很多高温岩石学体系中的变化范围是 Mg 同位素的大约几倍至十多倍，而 Richter 等[98]的硅酸盐熔体热扩散实验却令人惊讶地显示 Li 的分馏小于 Mg 的分馏大小；(2)对比 Richter 等[98] 2014 年的 K 同位素数据和他们 2009 年[100]的 Ca 同位素数据，Ca 同位素在热梯度下的分馏居然要远大于 K 同位素的分馏。这些结果同通常的认识相矛盾，我们认为也许需要使用更长时间的实验工作来证实 Li 和 K 的同位素数据。

另外，在低温下的气体或溶液中，当存在温度梯度时，它的同位素也会发生相当可观的分馏，甚至是非质量分馏[119]。但是，该方面的理论尚在建立完善之中，目前还不能精确计算和解释这些低温体系的热扩散同位素分馏。由于对低温地球化学和天体化学等领域的许多问题的重要意义，未来急需该方面的同位素分馏理论，比如帮助解释一些具有温度梯度的大气层中的同位素分布等。

3 非平衡(动力学)过程的同位素分馏

3.1 化学反应导致的同位素动力学分馏

化学反应导致的同位素动力学分馏是一个很早就被发现的现象，并大量用于鉴别化学反应的路径。在稳定同位素地球化学这一门学科建立伊始，这一效应也如影随形般伴随着它的发展。Urey 和 Epstein 于 1948 年左右开始做第一个稳定同位素地球化学领域的实验，即测试碳酸盐岩中的氧同位素成分，它后来变成无数同位素地球化学实验室一个常规性的实验。他们使用了无水磷酸来酸解碳酸盐以形成 CO_2 和 H_2O，并用气相质谱测试 CO_2 气体的氧同位素值。由于酸分解反应具有的动力学效应，即会优先断裂碳酸盐中的 C—^{16}O 的键，断裂的^{16}O 进入 H_2O 中，导致产生出的 CO_2 气体富集了更多的^{18}O。因此，必须减去动力学富集部分才能获得准确的碳酸盐矿物中的氧同位素成分。对该过程动力学效应掌握的程度，因而决定了实验的精度。从那时起，人们就对化学反应导致的同位素动力学分馏有了初步认识，并不断发现大量的新例子，并逐渐完善了其理论基础。

3.1.1 化学反应的过渡态理论

化学动力学是物理化学的四大支柱一，诺贝尔化学奖有 13 次颁发给了 22 位对化学动力学发展做出贡献的科学家。1889 年，Arrhenius 提出了关于化学反应速率的 Arrhenius 公式

$$k = A\mathrm{e}^{-E_a/RT} \tag{77}$$

这个公式对化学反应实质的暗示，启发了许多科学家，过渡态理论(TST)也随之被提出[105]。

经典的过渡态理论有两个关键的假设：一是化学反应过程中，反应物不是直接转化为产物，而首先会形成一个不稳定的化合物状态(过渡态)，过渡态相比反应物和产物具有较高的势能；二是反应不可逆原则，即过渡态由反应物生成，一旦形成产物后逆反应不可发生。例如一个通常的反应为

$$\mathrm{A+B \rightarrow C+D} \tag{78}$$

过渡态理论将其进程描述为两步：反应物 A 和 B 生成过渡态 M* 的可逆过程；过渡态 M* 生成产物 C 和 D 的不可逆过程。反应式可表示为

$$\mathrm{A+B} \overset{1}{\leftrightarrow} \mathrm{M^*} \overset{2}{\rightarrow} \mathrm{C+D} \tag{79}$$

因此总的反应速率 R 等于过渡态化合物分解的速率。可表述为

$$R = \frac{\mathrm{M^*}}{\tau} = |\nu_L^*|[\mathrm{M^*}] \tag{80}$$

其中[M*]为过渡态化合物浓度，τ 表示过渡态的平均寿命，ν_L^* 为过渡态分解频率(过渡态平均寿命的倒数)[120-121]。过渡态浓度可以假设 $\mathrm{A+B} \overset{1}{\leftrightarrow} \mathrm{M^*}$ 反应处于平衡状态而计算得到[120]

$$[\mathrm{M^*}] = K[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{81}$$

其中[A]和[B]表示反应物的浓度，K 为上述可逆反应的平衡常数。采用统计热力学的方法对平衡常数进行计算

$$K = \frac{Q^*}{Q_A \times Q_B} = \frac{s_A \times s_B}{s^*} \frac{\prod_i^{3N^*-7}\left(u_i^* \times \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}u_i^*}} \times \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u_i^*}}\right)}{\prod_{j_A}^{3N_A-6}\left(u_{jA} \times \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}u_{jA}}} \times \frac{1}{1-e^{-u_{jA}}}\right) \times \prod_{j_B}^{3N_B-6}\left(u_{jB} \times \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}u_{jB}}} \times \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u_{jB}}}\right)} \tag{82}$$

$$u_i^* = \frac{hc\bar{\omega}_i^*}{kT}, \quad u_{jA} = \frac{hc\bar{\omega}_{jA}}{kT}, \quad u_{jB} = \frac{hc\bar{\omega}_{jB}}{kT} \tag{83}$$

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其中 Q^*，Q_A，Q_B 分别为过渡态化合物和反应物的配分函数；$\bar{\omega}^*$，$\bar{\omega}_{jA}$，$\bar{\omega}_{jB}$ 为以波数表示的振动频率；s^*，s_A，s_B 为过渡态和反应物的对称数；N^*，N_A，N_B 为过渡态和反应物的原子数；h 为普朗克常数；c 为光速；k 为波尔兹曼常数；T 为反应温度。

尽管过渡态理论后来有了一些进一步的发展，形成了诸如变分过渡态理论等一些新的形式，但是这些精细的改进对同位素分馏效应改变不大，这是因为同位素效应是比较相对反应速度，而不是需要提供绝对的反应速度。因此，在化学反应同位素效应计算方面，目前几乎所有的工作仍然还是基于经典的过渡态理论。

3.1.2 基于过渡态理论的同位素动力学分馏计算

Washburn 和 Urey[122] 1932 年发现电解水过程中水中富集 ^{2}D 同位素，并首次根据实验现象定义了同位素分馏的化学动力学效应。随着过渡态理论的发展[105]，人们才认识到上述现象是由于同位素之间的零点振动能存在差异所致。Bigeleisen 和 Wolfsberg[123] 1958 年发表了化学反应同位素动力学分馏的经典性文章，将动力学同位素效应表述为过渡态化合物中轻重同位素速率常数之比

$$\mathrm{KIE}=\frac{k_L}{k_H}=\frac{\mathrm{RPFR_{react}}}{\mathrm{RPFR_{ts}}} \tag{84}$$

其中 k_L 和 k_H 分别表示轻重同位素的速率常数；$\mathrm{RPFR_{react}}$ 和 $\mathrm{RPFR_{ts}}$ 分别代表反应物和过渡态化合物的配分函数比率[124-125]。在计算过渡态的配分函数时，由于一个沿着分解路径的振动自由度从配分函数中消失。因此过渡态的配分函数可表达为

$$\mathrm{RPFR_{ts}}=\frac{\nu_L^{\neq}}{\nu_L'^{\neq}}\prod^{3n-7}\frac{u^{\neq}}{u'^{\neq}}\left(\frac{e^{-\frac{u^{\neq}}{2}}}{e^{-\frac{u'^{\neq}}{2}}}\right)\left(\frac{1-e^{-u'^{\neq}}}{1-e^{-u^{\neq}}}\right) \tag{85}$$

其中 $\nu_L^{\neq}$ 表示分解路径的虚频。$\mathrm{RPFR_{react}}$ 的计算参阅前述同位素平衡分馏理论中的 Bigeleisen-Mayer 公式。而公式(84)就是人们一直以来使用的计算化学反应同位素动力学分馏的基本方法。它显示化学反应动力学分馏的实质是反应物和“过渡态复合物”之间的平衡分馏。

单向的化学反应导致了一系列同位素动力学分馏现象。无论是聚合反应还是分解反应，都显示了很大的分馏。下面将介绍一些同非传统稳定同位素分馏有关的特殊化学反应的动力学。

3.1.3 化学反应导致的磁同位素效应

早在 20 世纪 70 年代，人们就在一些实验中发现了一种违背传统质量依赖的同位素分馏效应，即“磁同位素效应”(亦称“核自旋同位素效应”)，英文为 magnetic isotope effect(MIE)。最早它是在研究二苄基甲酮光化学分解的实验过程中被发现的，该分解反应过程的 C 同位素存在着异常的磁同位素效应[124]。随后，一系列的实验也证实磁同位素效应存在于其他同位素体系中[125]。这为同位素的研究开拓了一个有别于质量依赖的新方向[125-126]。

同位素之间除了原子核质量、原子核大小和形状不同以外，很多元素的同位素都有着不同的核磁矩或核自旋量子数(I)。这些同位素核自旋量子数有的是正整数，有的是半整数，有的为零[127-128]。例如，C 的两个稳定同位素 ^{13}C 和 ^{12}C 的自旋量子数分别为 1/2 和 0，^{17}O 的自旋量子数为 5/2 外，^{16}O 和 ^{18}O 的自旋量子数为 0。只有核自旋量子数为半整数的同位素才具有核磁活性。一些涉及与原子核自旋发生耦合的化学反应，其反应产生对不同核的选择性，某些同位素优先反应，在产物中发生同位素异常富集，这种现象称为磁同位素效应或核自旋同位素效应[124-128]。

磁同位素效应最简单的例子是自由基对的反应。该反应过程是与总的电子自旋数的不同有关。因此，同位素化学反应的速度取决于核磁矩或核自旋与电子磁矩之间的相互作用(亦核－电子超精细耦合相互作用)[125-129]，例如三重态(即总电子自旋等于 1)与单重态(即总电子自旋等于 0)的跃迁。核磁性核与非核磁性核之间自由基对的三重态－单重态的跃迁几率是不同的，核磁性核跃迁几率要大很多，而磁同位素效应的大小取决于跃迁几率的差距。

磁同位素效应与质量依赖无关，它所引起的同位素分馏会偏离质量依赖分馏线，也就是发生非质量分馏(MIF)。相比于传统的质量依赖效应，磁同位素效应具有如下特征[128]：(1)通常被限制在涉及自由基和自由基对的反应；(2)磁同位素效应通常在速度不受限制的态上起作用(如自由基对的自反应)；(3)“重核”(^{13}C、^{17}O)的磁同位素效应比传统的质量依赖效应大很多；(4)磁同位素效应对外加磁场很敏感，而传统的质量依赖效应与外加磁场完全无关；(5)磁同位素效应的大小由磁矩的大小决定，而非原子核的质量。

重金属的磁同位素效应的地球化学研究主要以汞元素(Hg)为代表，Hg 元素由于具有高污染性和毒性成为了地学化学领域研究的热点。它的同位素 ^{199}Hg($I=1/2$)和 ^{201}Hg($I=3/2$)具有核磁活性，而 ^{200}Hg 和 ^{202}Hg 的原子核是非磁性核。2004 年，

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Buchachenko 等[130]研究了肌酸激酶与 CH_3HgCl 反应中的磁同位素效应。他们的结果证实肌酸激酶与 CH_3HgCl 之间的反应发生核自旋的选择，并且引起磁同位素分馏效应。Bergquist 等[131] 2007 年发现不同水体的鱼肉中存在极大的 Hg 同位素非质量分馏信号，他们解释为是在有机汞化合物光解过程中产生的分馏，认为引起这种非质量分馏的原因是核体积效应以及磁同位素效应。Hg 同位素的研究还发现光分解条件的改变能引起同位素效应符号的反向和同位素的重新分配；在光照射的过程中样品只有在旋转时才会观察到正的磁同位素效应，而没有旋转观察到的是负的磁同位素效应[129]。

除了 Hg 同位素具有磁同位素效应外，周期表中的很多重元素的磁同位素效应亟待研究。核磁共振法早在几十年前就用于磁同位素效应的研究，它是通过记录具有核磁活性的原子核的自旋磁场信号，侦测该种核的丰度。核磁共振法能够直接观察到分子内部的同位素分馏效应。很多金属元素体系均含有具核磁活性的同位素，未来肯定会开展这些体系的磁同位素效应研究。

人们有时需要区别重元素的非质量分馏究竟是由核体积效应还是磁同位素效应引起的，例如，Hg 同位素的非质量分馏，有的人认为是由核体积效应引起，有的认为是由磁同位素效应引起[130-132]。尽管磁同位素效应与核体积效应都涉及非质量分馏，但是两者引起稳定同位素分馏的机理有本质上的区别。磁同位素效应是由化学反应导致，与反应中原子核自旋的选择性有关，而核体积效应发生在各种过程，是同位素原子本身的特点所致。磁同位素效应的特点是只在一种反应条件下可以产生，比如 Hg 同位素的磁同位素效应必须在光照条件下产生。而核体积效应在所有过程中都具有。

非常遗憾的是，目前没有基于真正精确计算的磁同位素效应研究，还没有人能够在基于量子化学计算的微观反应动力学的层次，精确地从理论上预测磁同位素效应的大小。发展该方面的理论计算方法也是一个同位素地球化学领域期待已久的问题。

3.1.4 核体积效应导致的异常化学反应动力学分馏

在化学反应中一个被广泛接受的原则是，含轻同位素反应物会比含重同位素反应物反应得快，因而在产物中会富集轻同位素。这一原则可以适用于传统同位素，但不适用于非常重的金属同位素体系。

Basu 等[133] 2014 年用比较严谨的实验证实，在六价的铀被细菌还原成 4 价铀的过程中，产生了最多可达 1.0‰($^{238/235}U$)的动力学分馏，而且是产物富集重的 ^{238}U 同位素。这同 Rademacher 等[134] 2006 年的类似实验结果完全相反。但 Basu 等[133] 2014 年的结果和自然界生物成因的一些沉积岩中富集铀重同位素的观察相符合。然而，发生在六价 Se、Cr 上类似还原反应的结果与 U 的结果完全不同，它们仍然是产物富集轻同位素。Basu 等[133] 2014 年认为这种奇怪的现象是因为核体积效应造成的。关于核体积效应的详细介绍，请参看前述平衡分馏理论的相关部分。

基于过渡态理论的同位素动力学分馏的理论有一个重要假设，它认为不同同位素替代后的反应物具有相同的电子能，而且经过同样的过渡态电子势能面鞍点。这一假设对具有大的核体积效应的重同位素体系不再适合，因为这时不同同位素具有不同的电子能，两个同位素似乎变成了两个不同的化学元素一样，不再通过相同的电子势能面进行反应。这时，有可能重同位素通过过渡态的势垒较轻同位素低，因此发生在产物中富集重同位素的现象。可以预见，在例如第六周期开始的重金属同位素体系中，可能会出现很多这种“反常的”同位素动力学分馏效应。但是，目前地学领域还没有任何一个理论工作，在进行过渡态同位素动力学分馏效应的计算中，考虑了核体积效应的校正。这是未来大有发展潜力的一个研究方向。

3.2 低温下矿物生长过程中同位素的动力学效应

矿物生长的同位素动力学效应其实可以看做是“化学反应”(reaction)+“传输限制”(transportation limitation)两个动力学因素的综合结果，是前述化学反应同位素动力学的复杂化版本。

众多学者发现低温矿物从溶液中结晶时存在较大的同位素分馏，例如方解石或文石结晶时主量元素 Ca[135-136]和微量元素 Sr[137]的同位素分馏。如此大的同位素分馏程度远非已知的平衡分馏或瑞利分馏可以解释。先后出现了 3 种模型，分别为生长速率控制模型[135]，表面捕获模型(surface entrapment model)[136,138]以及表面动力学模型[139]来解释实验数据。

Lemarchand 等[135]观察到无机方解石从溶液中结晶时，相对于溶液，晶体会富集轻 Ca 同位素 ^{40}Ca，并且认为晶体富集 ^{40}Ca 的程度主要受两个过程的控制，一是矿物表面发生的化学平衡反应，在这一过程中晶体趋向于富集重 Ca 同位素 ^{44}Ca；二是在界面

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以外从过饱和溶液中直接结晶出的方解石晶体，结晶出的这部分晶体直接继承了溶液的 Ca 同位素组成。溶液的过饱和度越高，方解石生长越快，直接从溶液中结晶的部分占有的比例越大，那么方解石晶体和溶液之间的 Ca 同位素分馏越小；反之，晶体结晶越缓慢，那么测到的同位素分馏值可能代表平衡分馏值，Lemarchand 等[135]推测室温条件下方解石晶体和溶液之间的 Ca 同位素平衡分馏系数为 −1.5‰，但这一平衡分馏值明显区别于理论计算值 1.5‰[140]和自然样品测定值 0‰[141]。

Tang 等[136]经过非常详细的实验验证，得出了相反的实验结果，即晶体生长越快，晶体和溶液之间的 Ca 同位素分馏越大；结晶温度越高，晶体和溶液之间的 Ca 同位素分馏越小。Tang 等[136]引入了 Watson 和 Liang[138]建立的表面捕获模型(surface entrapment model)来解释观测数据。他们认为晶体表面层明显区别于晶体内部，具有松散的结构，这一薄层亏损 ^{44}Ca，并且可以和溶液快速达到同位素交换平衡。方解石晶体快速生长时，形成的晶格明显亏损 ^{44}Ca，同时在浓度梯度下，^{44}Ca 从溶液向晶体内部扩散，抑制生长出的晶格亏损 ^{44}Ca 的程度。正是这两个过程最终决定了结晶出的晶体的 Ca 同位素组成。而温度的影响主要体现在晶体表面层与溶液之间的 Ca 同位素平衡分馏系数，温度越高，平衡分馏系数越接近 1，即分馏的程度越小。表面捕获模型最大的缺陷在于低温下同位素在矿物晶格中的扩散是极其缓慢的，可能无法抑制生长出的晶格亏损 ^{44}Ca 的趋势。

3.2.1 DePaolo(2011)的表面动力学模型

DePaolo[139]于 2011 年提出一个更为合理的模型，即表面动力学模型。这一模型目前被大多数研究者所接受，成为研究矿物生长过程同位素动力学分馏的主流理论。DePaolo 的模型是特别针对稳态体系的，即晶体表面层的同位素组成在整个晶体生长过程中保持不变，结果是矿物晶体内具有均匀同位素成分。这一模型同时要求溶液中离子向晶体生长面的运输不受扩散速率的限制，只受晶体生长表面反应过程控制。

DePaolo[139]指出净沉淀速率和矿物表面离子交换速率比(R_p/R_b 值)是一个影响晶体和溶液之间同位素分馏的重要因素。在给定的温度和 pH 条件下，当沉淀速率足够高时，即 $R_p = R_f - R_b \gg R_b$ 时，同位素的分馏受离子向矿物表面的吸附动力学过程控制。在这一过程中，钙的轻同位素在方解石中富集，但净沉淀过程中的钙同位素分馏系数 α_p 对沉淀速率 R_p 并不敏感。直到沉淀速率 R_p 足够大，以至于溶液中离子的扩散过程加剧轻同位素富集时，α_p 才急剧变化。当 $R_p \ll R_b$ 时，方解石的钙同位素与外界溶液的钙同位素有足够长的时间进行交换，最终达到近平衡分馏。在这一过程中 α_p 对 R_p 值的变化也不敏感，直到沉淀速率增大，当 $R_p \approx R_b$ 时，α_p 才有较大变化，这时控制钙同位素分馏的机制由平衡分馏转变为动力学过程。

DePaolo[139]同时给出严格的数学推导过程。得到净沉淀过程中的分馏系数与晶体生长速率的关系式。

$$\alpha_p = \left(\frac{r_{solid}}{r_{fluid}}\right)_{ss} = \frac{\alpha_f}{1 + \frac{^{40}R_b}{^{40}R_f}\left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{eq}} - 1\right)} = \frac{\alpha_f}{1 + \frac{^{40}R_b}{^{40}R_p + ^{40}R_b}\left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{eq}} - 1\right)} \tag{86}$$

其中 r 代指同位素比值($^{44}Ca/^{40}Ca$)，α_p 为净沉淀过程中的分馏系数，α_f 为正向反应的分馏系数，α_{eq} 为平衡分馏系数，R_b 为溶解速率，R_p 为净沉淀速率，R_f 为沉淀速率。

当 $R_p \ll R_b$ 时，$\frac{R_b}{R_b + R_p} \to 1$，则 $\alpha_p \approx \frac{\alpha_f}{1 + \left(\frac{\alpha_f}{\alpha_{eq}} - 1\right)} = \alpha_{eq}$

当 $R_p \gg R_b$ 时，$\frac{R_b}{R_b + R_p} \to 0$，则 $\alpha_p \approx \frac{\alpha_f}{1 + 0} = \alpha_f$

以上分析都是建立在 R_b 是常数(R_b 是在没有扩散限制的条件下，通过纯方解石晶体溶解进入高度不饱和的溶液来测定)的基础上的，然而方解石沉淀的各种动力学模型表明，在固定的温度和 pH 条件下，矿物表面的分子交换速率(R_b)并不是固定的。相反，它还依赖于溶液的饱和度，因此与 R_p 相关。

DePaolo[139]认为方解石沉淀过程的 Ca 同位素动力学分馏，是由表面正向和方向反应过程控制，可能与正向的沉淀过程中的离子脱水过程和反向过程中的离子溶解和水化有关。Nielsen 等[142-143]进一步发展了 DePaolo 的模型，加入了表面反应的细节，使 DePaolo 的模型更加精细化。

最新针对 DePaolo 模型的改进工作是加入传输方面的动力学效应，即矿物生长不仅受表面反应所限制，还要受生长所需的物质供应量所限制，使传输限制产生的同位素动力学分馏信号累加到由于表面反应限制所产生的信号上，从而得到完整的矿物生

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

长过程的同位素动力学分馏效应。

3.2.2 吸附和共沉降过程的动力学分馏

吸附过程就是一个化学反应过程，也有“过渡态”和“产物”，它的理论处理方法也是使用基于过渡态的化学反应理论。如果吸附过程的势垒较低，发生吸附的反过程(解吸)也很容易的话，吸附过程就是一个平衡过程，只发生同位素的平衡分馏；如果势垒很高，即不容易吸附，一旦吸附成功，就产生一个非常稳定的吸附物，使得反向的解吸附反应几乎不发生，那么这种吸附反应就有较大的同位素动力学效应；另外一种情况是，如果吸附物能够被快速移出反应的体系，使它来不及进行反向反应，从而保留了吸附物的单向反应的动力学信号。最后这种情况经常出现于吸附导致快速沉降的过程，例如，一些分子之间发生快速吸附反应，由于形成大的聚合物，发生快速沉淀，从而被“移除”，但保留了吸附过程的动力学信号。

正硅酸溶液中，即使溶液处于过饱和状态 H_4SiO_4 分子之间相互结合成簇沉积的过程也非常缓慢，该过程的同位素分馏可能非常接近平衡分馏，但当溶液中存在其他离子，比如 Fe^{2+}，由于 Fe^{2+} 的物种会吸附 H_4SiO_4 分子成核，加快了硅酸盐的沉积，这种现象叫做共沉降反应(co-precipitation)。共沉降反应发生的同位素的分馏与单独沉积时存在明显不同。Zheng 等[144] 2014 年研究发现，由于前寒武纪海洋中缺乏分泌 Si 的有机物，因此在前寒武纪海洋中的 Si 循环与现代具有非常大的不同，前寒武纪 Si 的同位素分馏主要由无机的化学沉降控制。前寒武纪条带状铁建造(BIF)主要发育在硅质岩中，其硅质岩 $\delta^{30}Si$ 的变化范围大于 4‰，而地球火成岩中 $\delta^{30}Si$ 的变化范围非常小(<0.5‰)。这一现象可能是由于 Si-Fe 发生共沉降反应时产生的动力学分馏。对这一过程的了解，可以用来得到控制前寒武纪 Si 循环的一些重要因素。Zheng 等[144] 2014 年利用实验研究了 Fe-Si 共沉降过程中溶液中 Si 和沉降物中的 Si 同位素分馏。其结果显示，沉降产物中的 $\delta^{30}Si$ 比溶液中大约要低 2‰($\Delta^{30}Si_{precip-AAS}$ = (−2.13±0.18)‰)。但是，由于目前缺乏对该过程的 Si 同位素动力学分馏系数，对这个实验的数据还不能进行详细解释。

低温地质体系中还有一个比较有趣的现象，即尽管从平衡分馏的理论上可以得到石英应该较正硅酸溶液($H_4SiO_{4(aq)}$)富集重的 Si 同位素，但是在野外发现的绝大多数石英样品相对于其形成的溶液富集轻的 Si 同位素。由于石英的形成分两步，通常是先形成无定形石英，然后再进行结构调整形成最后的石英晶体，因此，一个合理的猜测是，在形成无定形石英的过程发生了由于吸附和共沉降作用造成的同位素动力学分馏，使轻的 Si 同位素保存到最后的石英晶体其中。Geilert 等[145] 2014 年用实验测定在流体中形成无定形石英的 Si 同位素动力学分馏程度，发现分馏大约为 −2.1‰到 −1.2‰，如果温度从 10 ℃上升至 20 ℃，轻的 Si 同位素富集至无定形石英沉积物中。由于这个实验是一个 flow-through 的实验，时间非常快，因此，产生的分馏不清楚是由于吸附、共沉降还是聚合(polymerization)过程造成的动力学分馏。Oelze 等[146] 2015 年在做类似的石英沉积实验中，认为如果有 Al 参加的单向反应，其中的 Si 同位素动力学分馏最高可达 5‰，石英富集轻同位素。但他们认为在通常的条件下，不会发生这种动力学过程，那时石英同流体之间 Si 同位素分馏几乎是零。总之，目前缺乏所有这些动力学过程(吸附、共沉降、脱水聚合等)精确的 Si 同位素动力学分馏系数，因而无法在分子级机理层次展开更加深入的 Si 同位素研究。而对这些过程的理论处理的方法，同常规的化学反应同位素动力学效应计算并无二致。

3.3 气化过程同位素动力学分馏效应

元素根据其 50%质量凝聚温度(T_c)的不同，可以分为高度挥发性元素、中度挥发性元素和难挥发性元素。中度挥发性元素是指在压力为 10^{-4} bar 时，T_c 在 1 250～650 K 的元素[147]，这类元素包括 P、Mn、Li、As、Au、Cu、K、Ag、Sb、Ga、Na、Cl、B、Ge、Rb、F、Zn、Sn、Te、Se 和 S 等；高度挥发性元素是指 T_c 在 800～532 K 的元素，这类元素包括 Br、Cd、In、Cs、Tl、Pb 和 Bi 等[148-149]。由此可见，许多非传统稳定同位素，其实是易发生气化(vaporization)的同位素体系(如 Cd、In、Tl、Pb、Ag、Sb、Te、Sn 等)。

气化过程在月球(及其他天体)、陨石的形成演化、岩浆去气过程中扮演着非常重要的角色。研究气化过程发生的同位素分馏，是了解天体形成及演化过程信息的有效手段，是天体化学重要的研究方向[150-152]。传统同位素如 C、H、O、S 等的气化过程同位素分馏已经被广泛地应用于天体化学和矿床地球化学等领域[153-158]，而气化过程的“非传统同位素”分馏研究，逐渐成为目前的一个热点。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

越来越多的高温气化实验发现的"巨大"同位素分馏的事实,说明气化过程不是一个平衡过程,否则在极高温下同位素不会发生大的分馏。目前已经有很多关于气化过程同位素分馏的实验研究[152,159-164],均表明该过程能够引发大的同位素分馏。例如,Paniello 等[152] 2012 年在 *Nature* 杂志上的文章指出,月球含 Zn 样品的同位素分布范围非常大,δ^{66}Zn 的变化范围可达 8‰,而在地球和火星等类地行星上只发生很小的同位素分馏,并由此得出 Zn 同位素在高温气化过程的巨大同位素分馏可以作为月球"大碰撞成因"的同位素证据的结论。Davis 等[159] 1990 年同样发表在 *Nature* 的文章发现,镁橄榄石($MgSiO_4$)高温气化过程中,O、Mg 和 Si 同位素在气化残余物剩余为初始熔体质量的 12%时,分别发生 20‰、30‰和 15‰(a. m. u.$^{-1}$)这样大的分馏。Wang 等[160] 2001 年通过 Rayleigh 分馏模型,研究了 Mg、O 和 Si 等元素在经历高温气化过程的同位素分馏系数,在 1 900 ℃时,高温熔体的同位素分馏系数分别为 1.016 9(^{29}Si/^{28}Si)、1.023 7(^{18}O/^{16}O)和 1.016 0(^{25}Mg/^{24}Mg),远远大于传统观念上的同位素平衡分馏系数。Richter 等[161] 2002 年也发现 Mg 同位素在经历气化过程时遵从 Rayleigh 分馏,但是该过程的同位素分馏系数观测值要小于理论预测值。这些实验研究的思路大致相同,即通过获得不同时间的同位素比值和气化残余百分数,然后根据 Rayleigh 分馏公式获得同位素分馏系数。

另外,在观测野外火山气体喷发时,发现其中含有大量的金属,其中 Cr、Mn、Co、Ni、Cu 和 Zn 的浓度可达$(0.1\sim1)\times10^{-6}$,是气体迁移金属的直接证据[165-168]。实验及野外研究均表明,气体不仅可以迁移金属(Cu、Ag 和 Au 等),还有可能形成金属矿床[169-172]。由于气化过程产生的同位素效应明显区别于一些其他过程,非传统同位素中易于气化的那些金属同位素体系(如分馏 In、Tl、Pb、Ag、Sb、Te、Sn 等),就可以用来鉴别是否发生过气化过程以及指示一些成矿条件和作用。

3.3.1 气化过程的理论处理方法

高温气化过程的理论工作较少。Richter 等[163] 2007 年根据通量计算的方法,推导出气化过程同位素分馏系数的理论表达式。一种元素或同位素由凝聚态扩散到周围气相时的净汽化通量(net evaporation flux)为[163]

$$J_i = \frac{n_i \gamma_i (P_{i,sat} - P_i)}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \tag{87}$$

J_i 为通量,n_i 为气体物种分子中含有的 i 原子数目,γ_i 为气化常数,$P_{i,sat}$ 为 i 的饱和蒸汽压,P 为 i 在气化表面的蒸汽压,m_i 为含 i 的气体物种的摩尔质量,R 为气体常数,T 为热力学温度。上式源自于理想气体动力学理论

$$\frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \tag{88}$$

上式为含 i 物种的表面碰撞速率。

当气化表面蒸气压远远小于其饱和蒸气压时,即 $P \ll P_{i,sat}$ 时,对于只含有一个 i 原子的分子,其净气化通量可以写为

$$J_i = \frac{\gamma_i P_{i,sat}}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \tag{89}$$

两种不同同位素 i 和 k 净气化通量的比率为

$$\frac{J_i}{J_k} = \frac{\gamma_i P_{i,sat}}{\gamma_k P_{k,sat}} \sqrt{\frac{m_k}{m_i}} \tag{90}$$

平衡同位素分馏系数可以定义为

$$\alpha_{ik}^{Eq} = \frac{\left(\frac{P_{i,sat}}{P_{k,sat}}\right)}{\left(\frac{N_i}{N_k}\right)} \tag{91}$$

因此,整个气化过程中所产生的同位素分馏由两种不同同位素的气化通量所决定[163]

$$\alpha_{ik} = \frac{\left(\frac{J_i}{J_k}\right)}{\left(\frac{N_i}{N_k}\right)} = \alpha_{ik}^{Eq} \frac{\gamma_i}{\gamma_k} \sqrt{\frac{m_k}{m_i}} = \alpha_{ik}^{Eq} \times \alpha_{ik}^{Kin} \tag{92}$$

上式中,α_{ik}、α^{Eq}和 α^{Kin}分别代表气化过程总的同位素分馏系数、平衡同位素分馏系数和动力学同位素分馏系数。

3.3.2 气化过程的动力学分馏系数计算

在高温下,气化过程总的同位素分馏主要由动力学分馏决定,动力学分馏占据绝大多数贡献。由于是在高温下的气体,理论上通常将其近似处理为理想气体,其动力学分馏系数为[163]

$$\alpha_{ik}^{Kin} = \frac{\gamma_i}{\gamma_k} \sqrt{\frac{m_k}{m_i}} \tag{93}$$

在高温情况下,可以近似认为不同同位素的气化常数大致相同,所以

$$\alpha_{ik}^{Kin} = \sqrt{\frac{m_k}{m_i}} \tag{94}$$

3.3.3 气化过程的平衡分馏系数计算

如果不是在极端高温情况下,气化过程总的分

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

馏将包含平衡分馏的贡献，气化温度越低，平衡分馏的贡献越大。因此在某些情形下，还必须计算气化过程平衡分馏的大小。

气化过程平衡分馏理论处理的主要方法，仍然是 Bigeleisen[173]提出的。从化学势定义出发，经过一系列的数学推导和公式变形[174]，就可以得到气化过程稳定同位素平衡分馏系数的理论表达式

$$\ln\alpha = \ln(\mathrm{RPFR_c}/\mathrm{RPFR_g}) + (P'V' - PV)_c/RT - (B'P' - BP) \quad (95)$$

上式右边后两项是针对实际气体状态方程(这里使用了 Virial 气体状态方程)，在温度较高情况下，我们可以用理想气体来处理近似处理，因而汽化过程同位素平衡分馏系数简化为[173-174]

$$\ln\alpha = \ln(\mathrm{RPFR_c}/\mathrm{RPFR_g}) \quad (96)$$

其中，RPFR 为约化配分函数比，在前面同位素平衡分馏理论部分有详细的介绍。

因此，只要获得凝聚态和其气化物质的简谐振动频率，就能通过理论计算得到物质在经历气化过程后的平衡同位素分馏系数。再乘上动力学分馏系数，即可获得气化过程总的分馏系数。

3.4 固体矿物中扩散引起的同位素动力学分馏

在已形成的矿物之中，如果环境温度较高，或者时间足够长，那么矿物内部可能会因为扩散作用，造成同位素的重新分布和分馏。由于质量不同，轻同位素扩散更快，所以产生同位素扩散动力学分馏效应。最近，随着空间分辨率更高的质谱仪的逐渐普及，研究单矿物的同位素分布变化已经成为热点，相关实验数据正在快速积累。通过对这些数据的解译，能够得到矿物经历的热历史和一些宝贵的过程信息。

地学领域较早的一些矿物的同位素扩散分馏工作集中在 Li 同位素体系上[175-177]。前人发现，在上地幔、接触性变质带和岩浆体系中 Li 同位素的分馏与 Li 在这些体系中的扩散有关[175-177]。Fe 和 Ni 在铁陨石的矿物冷却过程中，也会发生扩散导致的同位素分馏[178]。一些橄榄石中 Fe 和 Mg 同位素组成也会在岩浆分异过程中发生变化[179-180]。地学领域中关于固体同位素扩散动力学分馏的理论计算工作几乎是空白，但是在固体和材料领域已经有很多工作可以借鉴，由于该方面研究的重要性，笔者深信近期将涌现大量关于矿物中同位素扩散动力学分馏的理论计算研究。

3.4.1 理论研究背景

自 20 世纪 50—60 年代以来，在固体物理和材料领域已经对矿物扩散过程开展了较多的基础理论工作，其中有少数是专门针对同位素扩散效应的。

理想气体(单原子或稀薄气体)在向真空扩散发生的同位素分馏系数的大小，直接可以用不同同位素扩散系数的比值表示

$$\frac{D_\beta}{D_\alpha} = \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)^{1/2} \quad (97)$$

其中 D 为扩散系数，m 为原子质量，α 和 β 分别代表不同的同位素。

但是在固体矿物中，则不遵循上面的公式。Schoen[181]早在 1958 年就研究了空位扩散机制下，原子在一个面心立方晶格的矿物晶体中扩散的同位素效应；Tharmalingam 和 Lidiard[182] 1959 年也研究了空位扩散机制的同位素效应。他们的研究都显示同位素分馏效应，会随着扩散过程偏离纯的随机跃迁(jump)而降低，而且定义了一个衡量同位素效应的强度的概念，用 E 来表示

$$E = \frac{[D(m_\beta)/D(m_\alpha)] - 1}{(m_\alpha/m_\beta)^{1/2} - 1} \quad (98)$$

如果是理想气体扩散，上式的 E 等于 1，但实际体系要偏离 1。

偏离的原因是因为固体中周围的原子(化学结构环境)，对跃迁造成影响。如果我们定义一个概念“w”，它是同位素跃迁到相邻晶格位(包含空位和间隙)的频率，或者平均速率。那么对于像在真空中的情形，发生跃迁原子的振动与其剩余原子的振动无任何耦合关系，原子的质量比与原子跃迁的速率有这样的关系[181]：

$$\frac{w(m_\beta)}{w(m_\alpha)} = \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)^{1/2} \quad (99)$$

实际固体中的 w 的确定，可以通过使用过渡态理论来求得[183]，基于经典力学的 w 的表达式为

$$w = \frac{\prod_i^{3N} \upsilon_i}{\prod_i^{3N} \upsilon_i'} \exp(-\varepsilon_0/kT) \quad (100)$$

其中 N 代表原子数，υ 代表原子的振动频率，υ' 表示过渡态的频率，ε_0 代表活化能，即过渡态与初始结构的能量差。而对于含量子效应体系的 w 表达式为

$$w = \frac{\prod_{i=2}^{3N}\left[\exp\left(-\frac{h\upsilon_i'}{2kT}\right)\Big/1-\exp\left(-\frac{h\upsilon_i'}{kT}\right)\right]}{\prod_{i=1}^{3N}\left[\exp\left(-\frac{h\upsilon_i}{2kT}\right)\Big/1-\exp\left(-\frac{h\upsilon_i}{kT}\right)\right]} \cdot \frac{kT}{h}\exp(-\varepsilon_0/kT) \quad (101)$$

这里定义一个重要概念，即相关系数“f”

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\left(\frac{D(m_\beta)}{D(m_\alpha)}-1\right)=f\left(\frac{w(m_\beta)}{w(m_\alpha)}-1\right) \quad (102)$$

f 用来表示偏离纯的随机跃迁的程度，当 $f=1$ 表示连续的跃迁是无相关关系的，可以按随机跳跃来处理，f 越小，说明连续跃迁之间的相关性越大。

1961 年，Mullen 提出研究固相中原子跃迁时，跃迁频率之间的耦合性应该被考虑[184]，认为公式(99)应该更精确地写为

$$\left(\frac{w(m_\beta)}{w(m_\alpha)}-1\right)=K\left[\left(\frac{m_\alpha}{m_\beta}\right)^{1/2}-1\right] \quad (103)$$

其中，K 是用来反映频率耦合度的，当 $K=1$ 表示无耦合，即 K 越小说明耦合关系越强。

结合公式(102)和(103)，得到

$$E=\left(\frac{(D(m_\beta)/D(m_\alpha))-1}{(m_\alpha/m_\beta)^{1/2}-1}\right)=f\times K \quad (104)$$

这样，f 和 K 的乘积就是一个全面评价固体中同位素扩散效应的量[185]。

3.4.2 相关系数 f 的计算

固体中扩散的方式主要有空位扩散和晶体间隙扩散两种。对于空位扩散时，在较稀空位情况下，

$$f=\frac{u}{u+w_2} \quad (105)$$

其中 w_2 代表杂质－空位之间交换的速率，u 通常是一个函数，包含其他原子的空位交换速率[185]。当然对于不同晶格结构(立方晶系、面心立方、体心立方等)、不同的晶格中跃迁的方式，包括 5-频率[186]、8-频率[187]、9-频率[188] 等模型，f 的表达式都不相同，需要具体问题具体分析。

对于晶体间隙扩散机制，在一般情况下，f 都接近于 1，连续跃迁的方向是随机的，因为所有与扩散的间隙原子相邻的间隙位都可以看成是一样的。

3.4.3 耦合系数 K 的计算

根据 LeClaire 的研究[185]，耦合系数与同位素跃迁速率比和质量比有关，而速率比又是和跃迁时的振动频率有关的，振动频率与力常数有相关关系，所以，耦合常数 K 最终推导得到下述表达式为

$$K=\frac{m_1(a_{11}^2+a_{21}^2+a_{31}^2)}{\sum m_i a_{i1}^2} \quad (106)$$

a_{i1} 是力常数矩阵中的单元值[185]。

对于间隙扩散机制，一般情况下，K 接近于 1，原子跃迁的振动频率不受剩余原子振动的影响。

所以，固体中同位素的扩散速率不同，从而存在同位素的分馏，分馏主要由两方面决定，一是原子跃迁偏离随机步的程度；二是原子振动频率与其周围原子有关，当其跃迁的时候，这种耦合对其的影响程度。

在实际计算过程中，难点在于寻找过渡态，并求解公式(100)和(101)中的活化能(ε_0)。微动弹性带(Nudged Elastic Band，简称 NEB)方法[189-191]是一种用已知反应物和产物，寻找鞍点和最小能量路径(MEP)最常用的量子力学方法，被用于寻找固体中扩散过程的过渡态，以及计算活化能。

3.5 高温硅酸盐熔体中的同位素动力学效应

美国芝加哥大学 Richter 教授建议[192]，将高温熔体体系的同位素扩散系数的比值，也按照同两个同位素原子量的比值的指数形式来归纳，即

$$\frac{D_2}{D_1}=\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^\beta \quad (107)$$

其中 β 即为 Richter 等定义的“同位素动力学分馏因子”。

目前大量实验获得的同位素动力学分馏因子，体现了无规则的变化。例如，硅酸盐熔体中 Li 元素的 β 值为 0.215[193]；Ca 的 β 值为 0.075[193]。目前还没有任何定量的理论来预测硅酸盐熔体的 β 值，只能通过实验[98-100,192-195]和分子动力学模拟[196]来获得。

现有的分子动力学计算多是基于经典势模型的传统分子动力学方法，与实验结果还有很大的出入，未来需要基于第一性原理的分子动力学计算，来提供大量硅酸盐熔体中的同位素动力学分馏因子。

此外，硅酸盐高温体系的同位素动力学分馏实验很多是针对“熔体－熔体”的相互扩散[99,197-198]，虽然陨石中的 Fe 和 C 等同位素信号也被认为是“熔体－熔体”之间发生同位素动力学分馏的结果[197,199]，但是对于地球上的地质过程，“熔体－熔体”之间发生大规模同位素动力学分馏的实例还非常稀少。目前还在对 A 型花岗岩和一些火成碳酸岩的岩浆不混溶成因进行争论，如果这些岩石的确是经历岩浆不混溶过程，那么它们的同位素信号也许会保留一些这种过程的动力学分馏证据，是值得进一步研究的方面。

进行岩浆不混溶过程、岩浆中挥发份(如 CO_2)形成气泡并喷出等过程的理论计算，需要用到地球化学动力学的相关理论。这些过程涉及的多组分体系的扩散理论[200-202]，已经发展得较为完善，只需要进一步发展成为专门针对同位素分馏的相应理论。例如，Watson 和 Müller[202] 2009 年研究橄榄石在硅酸盐熔体中快速生长时，其同位素受扩散控制，并获

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

得如下公式

$$\delta(‰) = 1\,000 \cdot (1 - \frac{D_A}{D_B}) \cdot (\frac{R \cdot BL}{D_A}) \cdot (1 - K) \tag{108}$$

其中 D_A 和 D_B 是含不同同位素的扩散物种的扩散系数，K 是晶体和熔体之间的分配系数，BL 是橄榄石表面有效边界层的厚度，R 是晶体生长速度。这一理论公式实际上也可以用于岩浆不混溶过程，只要把其中一个熔体当成晶体处理就行了。

对唐茂、李雪芳、张思亭、杨莎、张继习、杨宇红、高才洪、何洪涛、刘琪、朱丹提供本文写作的帮助，表示衷心感谢！

参考文献

[1] Lindemann F A. Note on the vapour pressure and affinity of isotopes[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1919, 223: 173-181.

[2] Lindemann F A, Aston F W. The possibility of separating isotopes[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1919, 221: 523-534.

[3] Urey H C, Rittenberg D. Some thermodynamic properties of the H^1H^2, H^2H^2 molecules and compounds containing the H^2 atom[J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(2): 137-143.

[4] Urey H C, Greiff L J. Isotopic exchange equilibria[J]. Journal of the American Chemical Society, 1935, 57(2): 321-327.

[5] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. Journal of Physical Chemistry, 1947, 13: 261-267.

[6] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. Journal of Chemical Society (London), 1947: 562-581.

[7] Sharp Z. Principles of Stable Isotope Geochemistry[M]. New Jersey: Prentice Hall Press, 2006.

[8] Bottinga Y. Calculations of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water[J]. Journal of Physical Chemistry, 1968, 72: 800-808.

[9] Richet P, Bottinga Y, Javoy M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1977, 5: 65-110.

[10] Kieffer S W. Thermodynamic and lattice vibrations of minerals: 4. Application to phase equilibria, isotope fractionation, and high pressure thermodynamics properties[J]. Reviews of Geophysics and Space Physics, 1982, 20: 827-849.

[11] O'Neil J R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation[J]. Reviews of Mineralogy, 1986, 16: 1-40.

[12] Criss R E. Temperature-dependence of isotopic fractionation factors[M]//Taylor H P Jr, O'Neil J R, Kaplan I R. Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein. Geochemical Society Special Publication, 1991, 3: 11-16.

[13] Criss R E. Principles of Stable Isotope Distribution[M]. New York: Oxford University Press, 1999.

[14] Chacko T, Cole D R, Horita J. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, 43(1): 1-81.

[15] Schauble E A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2004, 55(1): 65-111.

[16] Liu Q, Tossell J A, Liu Y. On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 6965-6983.

[17] Boltzmann L. On the Relation Between the Second Fundamental Law of the Mechanical Theory of Heat and the Probability Calculus with Respect to the Theorems of Heat Equilibrium[M]. Wiener Berichte, 1877.

[18] McQuarrie D A, Simon J D. Molecular Thermodynamics [M]. Sausalito, CA: University Science Books, 1999.

[19] Singh G, Wolfsberg M. The calculation of isotopic partition function ratios by a perturbation theory technique[J]. The Journal of Chemical Physics, 1975, 62(10): 4165-4180.

[20] Redlich O. A general relationship between the oscillation frequency of isotropic molecules(with remarks on the calculation of harmonious force constants)[J]. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, 1935, 28(5): 371-382.

[21] Benedict W S, Gailar N, Plyler E K. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor[J]. The Journal of Chemical Physics, 1956, 24(6): 1139-1165.

[22] Khachkuruzov G A. Vibration constants for isotopic varieties of molecular water[J]. Trudy Gosudart. Inst. Priklad. Khim., 1959, 42: 109-130.

[23] Barone V. Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(7): 3059-3065.

[24] Nielsen H H. The vibration-rotation energies of molecules [J]. Reviews of Modern Physics, 1951, 23(2): 90.

[25] Shaffer W H, Schuman R P. The infra-red spectra of bent *XYZ* molecules: Part I. Vibration-rotation energies[J]. The Journal of Chemical Physics, 1944, 12(12): 504-513.

[26] Wolfsberg M. Isotope effects[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1969, 20(1): 449-478.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[27] Vojta G. The statistical thermodynamics of ideal gases with isotope-substituted molecules[J]. Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1961: 217.

[28] Wolfsberg M, Massa A A, Pyper J W. Effect of vibrational anharmonicity on the isotopic self-exchange equilibria $H_2X+D_2X=2HDX$[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(8): 3138-3146.

[29] Barone V. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(1): 014108.

[30] Stockmayer W H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers: II. General cross linking [J]. The Journal of Chemical Physics, 1944, 12(4): 125-131.

[31] Pennington R E, Kobe K A. Contributions of vibrational anharmonicity and rotation-vibration interaction to thermodynamic functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22(8): 1442-1447.

[32] Bron J, Chang C F, Wolfsberg M. Isotopic partition function ratios involving H_2, H_2O, H_2S, H_2Se and NH_3 [J]. Zeitschrift Naturforschung Teil A, 1973, 28: 129.

[33] Stripp K F, Kirkwood J G. Asymptotic expansion of the partition function of the asymmetric top[J]. The Journal of Chemical Physics, 1951, 19(9): 1131-1133.

[34] Wilson E B Jr, Howard J B. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules: I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1936, 4(4): 260-268.

[35] Kivelson D, Wilson E B Jr. Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric-rotor molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(10): 1575-1579.

[36] Pitzer K S, Gwinn W D. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: I. Rigid frame with attached tops[J]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(7): 428-440.

[37] Pitzer K S. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: II. Unsymmetrical tops attached to a rigid frame[J]. The Journal of Chemical Physics, 1946, 14(4): 239-243.

[38] Truhlar D G. A simple approximation for the vibrational partition function of a hindered internal rotation[J]. Journal of Computational Chemistry, 1991, 12(2): 266-270.

[39] Feynman R P, Hibbs A R. Quantum Mechanics and Path Integrals[M]. New York: McGraw-Hill, 1965.

[40] Chandler D, Wolynes G P. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids[J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, 74: 4078-4095.

[41] Parrinello M, Rahman A. Study of an F center in molten KCl [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 80: 860-867.

[42] Markland E T, Berne J B. Unraveling quantum mechanical effects in water using isotopic fractionation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109: 7988-7991.

[43] Webb M A, Miller T F. Position-specific and clumped stable isotope studies: Comparison of the Urey and Path-Integral Approaches for carbon dioxide, nitrous oxide, methane, and propane[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118: 467-474.

[44] Pinilla C, Blanchard M, Balan E, et al. Equilibrium fractionation of H and O isotopes in water from path integral molecular dynamics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 135: 203-216.

[45] Joy H W, Libby W F. Size effect among isotopic molecules [J]. The Journal of Chemical Physics, 1960, 33: 1276-1276.

[46] Hamann S D, Shaw R M, Lusk J, et al. Isotopic volume differences: The possible influence of pressure on the distribution of sulfur isotopes between sulfide minerals[J]. Australian Journal of Chemistry, 1984, 37: 1979-1989.

[47] Mineev S D, Grinenko V A, Devirts A A. Influence of pressure on stable isotope fractionation[C]// Isotopes in Nature: Abstract of 5th Working Mtg. Leipzig, 1960: 66-67.

[48] Polyakov V B, Kharlashina N N. Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 4739-4750.

[49] Shahar A, Hillgren V J, Young E D, et al. High-temperature Si isotope fraction between iron metal and silicate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 7688-7697.

[50] Polyakov V B. Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions[J]. Science, 2009, 323: 912-914.

[51] Huang F, Chen L J, Wu Z Q, et al. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 367: 61-70.

[52] Huang F, Wu Z Q, Huang S C, et al. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 140: 509-520.

[53] Wu Z Q, Huang F, Huang S C. Isotope fractionation induced by phase transformation: First-principles investigation for Mg_2SiO_4[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 409: 339-347.

[54] Nishizawa K, Satoyama T, Miki T, et al. Strontium isotope effect in liquid-liquid extraction of strontium chloride using a crown ether[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1995, 32: 1230-1235.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[55] 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: 3676-3680.

[56] Nomura M, Higuchi N, Fujii Y. Mass dependence of uranium isotope effects in the U(IV)-U(VI) exchange reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118: 9127-9130.

[57] 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: 2170-2189.

[58] Abe M, Suzuki T, Fuji Y, et al. An ab initio study based on a finite nucleus model for isotope fractionation in the U(III)-U(IV) exchange reaction system[J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 128: 144309-1-144309-6.

[59] Abe M, Suzuki T, Fujii Y, et al. An ab initio molecular orbital study of the nuclear volume effects in uranium isotope fractionations[J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 129: 164309-1-164309-7.

[60] Abe M, Suzuki T, Fujii Y, et al. Ligand effect on uranium isotope fractionations caused by nuclear volume effects: An ab initio relativistic molecular orbital study[J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133: 044309-1-044309-5.

[61] Fujii T, Moynier F, Albarede F. The nuclear field shift effect in chemical exchange reactions[J]. Chemical Geology, 2009, 267: 139-156.

[62] Moynier F, Fujii T, Brennecka G A, et al. Nuclear field shift in natural environments[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2013, 345: 150-159.

[63] King W H. Isotope Shifts in Atomic Spectra[M]. New York: Plenum Press, 1984: 35-53.

[64] Fujii Y, Nomura M, Onitsuka H, et al. Anomalous isotope fractionation in uranium enrichment process[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1989, 26: 1061-1064.

[65] Bigeleisen J. Second-order correction to the Bigeleisen-Mayer equation due to the nuclear field shift[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1998, 95: 4808-4809.

[66] Fujii T, Inagawa J, Nishizawa K. Influences of nuclear mass, size, shape and spin on chemical isotope effect of titanium[J]. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1998, 102: 1880-188.

[67] Moynier F, Fujii T, Telouk P. Mass-independent isotopic fractionation of tin in chemical exchange reaction using a crown ether[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632: 234-239.

[68] Fujii T, Yamamoto T, Inagawa J, et al. Influences of nuclear size and shape and nuclear spin on chemical isotope effect of zirconium-crown complex[J]. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1998, 102: 663-669.

[69] Fujii T, Moynier F, Dauphas N, et al. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 469-482.

[70] Nishizawa K, Meada Y, Kawashiro F, et al. Contributions of nuclear size and shape, nuclear mass, and nuclear spin to enrichment factors of zinc isotopes in a chemical exchange reaction by a cryptand[J]. Separation Science and Technology, 1998, 33: 2101-2112.

[71] Fujii T, Moynier F, Uehara A, et al. Mass-dependent and mass-independent isotope effects of zinc in a redox reaction [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113: 12225-12232.

[72] Fujii T, Moynier F, Telouk P, et al. Experimental and theoretical investigation of isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 2543-2552.

[73] Fujii T, Yamamoto T, Inagawa J, et al. Nuclear size and shape effect in chemical isotope effect of gadolinium using dicyclohexano-18-crown-6[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999, 17: 1219-1229.

[74] Fujii T, Yamatomo T, Inagawaa J, et al. Nuclear size and shape effects in chemical isotope enrichment of neodymium using a crown ether[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2000, 18: 1155-1166.

[75] Fujii T, Suzuki D, Gunji K, et al. Nuclear field shift effect in the isotope exchange reaction of chromium(III) using a crown ether[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106: 6911-6914.

[76] Fujii T, Suzuki D, Yamana H. Nuclear field shift effect of chromium(III) in repeated extraction using a crown ether[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008, 26: 100-112.

[77] Shibahara Y, Nishizawa K, Yasaka Y, et al. Strontium isotope effect in DMSO-water system by liquid chromatography using a cryptand polymer[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2002, 20: 67-79.

[78] Shibahara Y, Takaishi H, Nishizawa K, et al. Strontium isotope effects in ligand exchange reaction[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2002, 39: 451-456.

[79] Moynier F, Fujii T, Albarede F. Nuclear field shift effect as a possible cause of Te isotopic anomalies in the early solar system-an alternative explanation of Fehr et al. (2006 and 2009)[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2009, 44: 1735-1742.

[80] Fujii T, Moynier F, Telouk P, et al. Nuclear field shift effect in the isotope exchange reaction of cadmium using a crown ether[J]. Chemical Geology, 2009, 267: 157-163.

[81] Fujii T, Moynier F, Agranier A, et al. Nuclear field shift

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

effect in isotope fractionation of thallium[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 296: 261-265.

[82] Fujii T, Moynier F, Agranier A, et al. Nuclear field shift effect of lead in ligand exchange reaction using a crown ether [J]. Proceedings in Radiochemistry A Supplement to Radiochimica Acta, 2011, 1: 387-392.

[83] Saue T, Visscher L, Jensen H J A, et al. Program for atomic and molecular direct iterative relativistic all-electron calculations[EB/OL]. http: //dirac. chem. sdu. dk.

[84] Visscher L, Dyall K G. Dirac-Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions [J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1997, 67: 207-224.

[85] Gratz L E, Keeler G J, Blum J D, et al. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 7764-7770.

[86] Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, et al. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 90: 33-46.

[87] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388: 353-359.

[88] Ghosh S, Xu Y F, Humayun M, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2008, 9: Q03004. doi: 10.1029/2007GC001827.

[89] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 2693-2711.

[90] Smith R S, Wiederhold J G, Jew A D, et al. Small-scale studies of roasted ore waste reveal extreme ranges of stable mercury isotope signatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 137: 1-17.

[91] Miller M F. Isotopic fractionation and the quantification of O-17 anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 1881-1889.

[92] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 1095-1104.

[93] Cao X B, Liu Y. Equilibrium mass-dependent fractionation relationships for triple oxygen isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 7435-7445.

[94] Ghosh S, Schauble E A, Couloume G L, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments[J]. Chemical Geology, 2013, 336: 5-12.

[95] Schauble E A. Modeling nuclear volume isotope effects in crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110: 17714-17719.

[96] Lesher C E, Walker D. Solution properties of silicate liquids from thermal diffusion experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 1397-1411.

[97] Kyser T K, Lesher C E, Walker D. The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 133: 373-381.

[98] Richter F M, Watson E B, Chaussidon M, et al. Isotope fractionation of Li and K in silicate liquids by Soret diffusion [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 138: 136-145.

[99] Richter F M, Watson E B, Mendybaev R A, et al. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 206-220.

[100] Richter F M, Watson E B, Mendybaev R, et al. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 4250-4263.

[101] Richter F M, Dauphas N, Teng F Z. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion[J]. Chemical Geology, 2009, 258: 92-103.

[102] Huang F, Lundstrom C C, Glessner J, et al. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 729-749.

[103] Huang F, Chakraborty P, Lundstrom C C, et al. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion[J]. Nature, 2010, 464: 396-400.

[104] Richter F M. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion[J]. Nature, 2011, 472: E1-E1.

[105] Eyring H. The activated complex in chemical reactions[J]. Journal of Chemical Physics, 1935, 3: 107-115.

[106] Dominguez G, Wilkins G, Thiemens M H. The Soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts [J]. Nature, 2011, 473: 70-73.

[107] Lasaga A C, Kirkpatrick R J. Kinetics of geochemical processes: Transition state theory[J]. Reviews in Mineralogy, 1981, 8: 135-169.

[108] Lacks D J, van Orman J A, Lesher C E. Isotopic fractionation in silicate melts[J]. Nature, 2012, 482: E1-E1.

[109] Lacks D J, Goel G, Bopp C J IV, et al. Isotope fractionation by thermal diffusion in silicate melts[J]. Physical Review Letters, 2012, 108: 065901.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[110] Chapman S. An outline of a theory of magnetic storms[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 1981, 95: 61-83.

[111] Furry W, Jones R, Onsager L. On the theory of isotope separation by thermal diffusion[J]. Physical Review, 1939, 55: 1083-1095.

[112] Kincaid J M, Cohen E G D, de Lopez H M. The Enskog theory for multicomponent mixtures. IV. Thermal diffusion [J]. Physical Review, 1987, 86: 963-975.

[113] Li X, Liu Y. A theoretical model of isotopic fractionation by thermal diffusion and its implementation on silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 154: 18-27.

[114] Eastman E D. Thermodynamics of non-isothermal systems [J]. Journal of the American Chemical Society, 1926, 48: 1482-1493.

[115] Eastman E D. Electromotive force of electrolytic thermocouples and thermocells and the entropy of transfer and absolute entropy of ions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1928, 50: 292-297.

[116] Eastman E D. Theory of the Soret effect[J]. Journal of the American Chemical Society, 1928, 50: 283-291.

[117] Duhr S, Braun D. Thermophoretic depletion follows Boltzmann distribution[J]. Physical Review Letters, 2006, 96: 168301.

[118] Duhr S, Braun D. Why molecules move along a temperature gradient[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103: 19678-19682.

[119] Sun T, Bao H M. Non-mass-dependent ^{17}O anomalies generated by a superimposed thermal gradient on a rarefied O_2 gas in a closed system[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25: 765-773.

[120] Melander L, Saunders J W H. Reaction Rates of Isotopic Molecules[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1987.

[121] Felipe M A, Xiao Y, Kubicki J D. Molecular orbital modeling and transition state theory in geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2001, 42: 485-531.

[122] Washburn E W, Urey H C. Concentration of the ^{2}H isotope of hydrogen by the fractional electrolysis of water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1932, 18: 496-498.

[123] Bigeleisen J, Wolfsberg M. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics[J]. Advances in Chemical Physics, 1958, 1: 15-76.

[124] Buchachenko A L, Galimov E M, Ershov V V, et al. Isotopic enrichment induced by magnetic-interactions in chemical-reactions[J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1976, 228: 379-381.

[125] Buchachenko A L. MIE versus CIE-comparative analysis of magnetic and classical isotope effects[J]. Chemical Reviews, 1995, 95: 2507-2528.

[126] Э·М·加利莫夫, 张鸿斌. 核自旋同位素效应-同位素效应的新类型[J]. 地球与环境, 1980(2): 41-48.

[127] Buchachenko A L. Magnetic isotope effect: nuclear spin control of chemical reactions[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105: 9995-10011.

[128] Turro N J. Influence of nuclear spin on chemical reactions: magnetic isotope and magnetic field effects: A review[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1983, 80: 609-621.

[129] Buchachenko A L. Inversion of the sign of the magnetic isotope effect of mercury in photolysis of substituted dibenzylmercury[J]. Physical Chemistry, 2008, 420: 85-87.

[130] Buchachenko A L, Kouznetsov D A, Shishkov A V. Spin biochemistry: Magnetic isotope effect in the reaction of creatine kinase with CH_3HgCl[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108: 707-710.

[131] Bergquist A B, Blum J D. Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems[J]. Science, 2007, 318: 417-420.

[132] Buchachenko A L, Ivanov V L, Roznyatovskii V A, et al. Magnetic isotope effect for mercury nuclei in photolysis of bis (p-trifluoromethylbenzyl) mercury[J]. Doklady Physical Chemistry, 2007, 413: 39-41.

[133] Basu A, Sanford R A, Johnson T M, et al. Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 136: 100-113.

[134] Rademacher L K, Lundstrom C C, Johnson T M, et al. Experimentally determined uranium isotope fractionation during reduction of hexavalent U by bacteria and zero valent iron[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 6943-6948.

[135] Lemarchand D, Wasserburg G T, Papanastassiou D A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 4665-4678.

[136] Tang J, Dietzel M, Böhm F, et al. Sr^{2+}/Ca^{2+} and $^{44}Ca/^{40}Ca$ fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 3733-3745.

[137] Böhm F, Eisenhauser A, Tang J, et al. Strontium isotope fractionation of planktic foraminidera and inorganic calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 93: 300-314.

[138] Watson E B, Liang Y. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crus-

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

tal rocks[J]. American Mineralogist, 1995, 80: 1179-1187.

[139] DePaolo D J. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 1039-1056.

[140] Rustad J R, Casey W H, Yin Q, et al. Isotopic fractionation of Mg^{2+}(aq), Ca^{2+}(aq), and Fe^{2+}(aq) with carbonate minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 6301-6323.

[141] Fantle M, DePaolo D J. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The Ca^{2+}(aq)-calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rets in Pleistocene sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 2524-2546.

[142] Nielsen L C, DePaolo D J, De Yoreo J J. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 86: 166-181.

[143] Nielsen L C, De Yoreo J J, DePaolo D J. General model for calcite growth kinetics in the presence of impurity ions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 115: 100-114.

[144] Zheng X Y, Brian B L, Reddy T, et al. Experimental investigations of Si-isotope fractionation associated with Fe-Si co-precipitates in simulated Precambrian seawater[C]// AGU Fall Meeting Abstract. 2014.

[145] Geilert S, Vroon P Z, Roerdink D L, et al. Silicon isotope fractionation during abiotic silica precipitation at low temperatures: Inferences from flow-through experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 142: 95-114.

[146] Oelze M, von Blanckenburg F, Bouchez J, et al. The effect of Al on Si isotope fractionation investigated by silica precipitation experiments[J]. Chemical Geology, 2015, 397: 94-105.

[147] Palme H, Larimer J, Lipschutz M. Moderately Volatile Elements. Meteorites and the Early Solar System[M]. Tucson, Arizona, USA: University of Arizona Press, 1988: 436-461.

[148] Anders E, Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 197-214.

[149] Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements[J]. Astrophysical Journal, 2003, 591: 1220-1247.

[150] Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, et al. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 646-667.

[151] Moynier F, Beck P, Yin Q Z, et al. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites [J]. Chemical Geology, 2010, 276: 374-379.

[152] Paniello R C, Day J M, Moynier F. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon[J]. Nature, 2012, 490: 376-379.

[153] Armstrong G T, Brickwedde F, Scott R. The vapor pressures of the deuteromethanes[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21: 1297-1298.

[154] 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: 122-127.

[155] Beer R, Taylor F W. Equilibration of deuterium in the Jovian atmosphere[J]. Astrophysics, 1973, 182: 131-132.

[156] Fouchet T, Lellouch E. Vapor pressure isotope fractionation effects in planetary atmospheres: Application to deuterium[J]. Icarus, 2000, 144: 114-123.

[157] Young E D. Assessing the implications of K isotope cosmochemistry for evaporation in the preplanetary solar nebula [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 183: 321-333.

[158] Javoy M, Balan E, Méheut M, et al. First-principles investigation of equilibrium isotopic fractionation of O- and Si-isotopes between refractory solids and gases in the solar nebula[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 319: 118-127.

[159] Davis A M, Hashimoto A, Clayton R N, et al. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4[J]. Nature, 1990, 347: 655-658.

[160] Wang J H, Davis A M, Clayton R N, et al. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2 rare earth element melt system [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65: 479-494.

[161] Richter F M, Davis A M, Ebel D S, et al. Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 521-540.

[162] Young E D, Galy A. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2004, 55: 197-230.

[163] Richter F M, Janney P E, Mendybaev R A, et al. Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 5544-5564.

[164] Richter F M, Dauphas N, Teng F Z. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion[J]. Chemical Geology, 2009, 258: 92-103.

[165] Gemmell J B. Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research,

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1987, 33: 161-181.

[166] Symonds R B, Rose W I, Reed M H, et al. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 51: 2083-2101.

[167] Ulrich T, Guenther D, Heinrich C. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits[J]. Nature, 1999, 399: 676-679.

[168] Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C, et al. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 337-346.

[169] Bischoff J L, Rosenbauer R J, Pitzer K S. The system NaCl-H_2O: Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300° to 500° C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 1437-1444.

[170] Armellini F J, Tester J W. Solubility of sodium chloride and sulfate in sub-and supercritical water vapor from 450-550 ℃ and 100-250 bar[J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 84: 123-142.

[171] Barnes H, Seward T. Geothermal systems and mercury deposits[J]. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 1997, 3: 699-736.

[172] Migdisov A A, Williams-Jones A, Suleimenov O. Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 3817-3827.

[173] Jancso G, van Hook W A. Condensed phase isotope effects (especially vapor pressure isotope effects)[J]. Chemical Reviews, 1974, 74: 689-750.

[174] **张继习, 刘耘. 稳定同位素分馏蒸汽压效应的计算方法**[J]. **地球化学**, 2014, 43(1): 1-10.

[175] Lundstrom C C, Chaussidon M, Hsui A T, et al. Observations of Li isotopic variations in the trinity ophiolite: Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 735-751.

[176] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 243: 701-710.

[177] Parkinson I J, Hammond S J, James R H, et al. High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 257: 609-621.

[178] Dauphas N. Diffusion-driven kinetic isotope effect of Fe and Ni during formation of the Widmenstatten pattern[J]. Meteoritics Planetary Science, 2007, 42: 1597-1613.

[179] Dauphas N, Teng F Z, Arndt M T. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 74: 3274-3291.

[180] Teng F Z, Dauphas N, Helz R T, et al. Diffusion-driven magnesium an iron isotope fractionation in Hawaiian olivine [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 308: 317-324.

[181] Schoen A H. Correlation and the isotope effect for diffusion in crystalline solids[J]. Physical Review Letters, 1958, 1: 138-140.

[182] Tharmalingam K, Lidiard A B. Isotope effect in vacancy diffusion[J]. Philosophical Magazine, 1959, 4: 899-906.

[183] Vineyard G H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes[J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 3: 121-127.

[184] Mullen J. Diffusion of interstitial solute-vacancy pair in a dilute alloy[J]. Physical Review, 1961, 121: 1649-1658.

[185] LeClaire A D. Some comments on the mass effect in diffusion[J]. Philosophical Magazine, 1966, 14: 1271-1284.

[186] LeClaire A D. Impurity diffusion in crystals[J]. Philosophical Magazine, 1955, 46: 1218-1237.

[187] Ganeshan S, Hector L G Jr, Liu Z K. Firnciples calculations of impurity diffusion coefficients in dilute Mg alloys using the 8-frequency model[J]. Acta Materialia, 2011, 59: 3214-3228.

[188] Huang S, Worthington D L, Asta M. Calculation of impurity diffusivities in α-Fe using first-principles methods[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 1982-1993.

[189] Mills G, Jonsson H. Quantum and thermal effects in H-2 dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems [J]. Physical Review Letters, 1994, 72: 1124.

[190] Henkelman G, Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113: 9978.

[191] Henkelman G, Uberuaga B P. A clumbing image nedged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113: 9901.

[192] Richter F M, Liang Y, Davis A M. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 2853-2861.

[193] Richter F M, Davis A M, DePaolo D J, et al. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 3905-3923.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[194] Watkins J M, DePaolo D J, Huber C, et al. Liquid composition-dependence of calcium isotope fractionation during diffusion in molten silicates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 7341-7359.

[195] Watkins J M, DePaolo D J, Ryerson F J, et al. Influence of liquid structure on diffusive isotope separation in molten silicates and aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 3103-3118.

[196] Goel G, Zhang L, Lacks D J, et al. Isotope fractionation by diffusion in silicate melts: Insights from molecular dynamics simulations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 93: 205-213.

[197] Mueller T, Watson E B, Trail D, et al. Diffusive fractionation of carbon isotopes in γ-Fe: Experiment, models and implications for early solar system processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 127: 57-66.

[198] Roskosz M, Luais B, Watson H C, et al. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 248: 851-867.

[199] Cohen B A, Levasseur S, Zanda B, et al. Kinetic isotope effect during reduction of iron from a silicate melt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 3139-3148.

[200] Zhang Y X. Geochemical Kinetics[M]. Princeton: New Jersey, USA: Princeton University Press, 2008.

[201] Zhang Y X, Ni H W, Chen Y. Diffusion data in silicate melts[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2010, 72: 311-408.

[202] Watson E B, Müller T. Non-equilibrium isotopic and elemental fractionation during diffusion-controlled crystal growth under static and dynamic conditions[J]. Chemical Geology, 2009, 267: 111-124.

《地学前缘》网上查询和浏览方法

方法一:
(1)登录中国地质大学网站,网址为 http://www.cugb.edu.cn
(2)点击首页上部"科学研究" 栏目下方的"学术期刊"选项
(3)选择《地学前缘》下方的【进入】按钮,进入《地学前缘》办公自动化平台查阅摘要和全文
方法二:
(1)登录中国地质大学网站,网址为 http://www.cugb.edu.cn
(2)点击首页下侧"数字图书"选项
(3)在"中文资源"中部点击《地学前缘》进入办公自动化平台查阅摘要和全文
方法三:
(1)登录中国地质图书馆网站,网址为 http://www.cgl.org.cn
(2)光标移到首页中部【期刊论文】→数字资源→在中文电子期刊中点击《地学前缘》进入办公自动化平台查阅摘要和全文
方法四:
(1)登录中国地学期刊网站,网址为 http://www.geojournals.cn
(2)在期刊门户网站点击《地学前缘》进入办公自动化平台查阅摘要和全文
方法五:
(1)登录北京大学网站,网址为 http://www.pku.edu.cn
(2)点击首页上部科学研究中的学术期刊
(3)点击网页中部的《地学前缘》进入办公自动化平台查阅摘要和全文
方法六:
(1)登录北京大学地球与空间科学学院,网址为 http://sess.pku.edu.cn
(2)点击首页上部的【科研外事】按钮
(3)在网页左下方【学术期刊】中点击《地学前缘》(主站)查阅摘要和全文
方法七:
直接登录 http://www.earthsciencefrontiers.net.cn 或 http://dxqy.cbpt.cnki.net

阅读全文需要安装 Acrobat Reader(PDF)软件

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net