

文章编号: 1000-4734(2011)01-0126-07

稳定同位素交换反应平衡常数与 平衡分馏因子的关系

——过量因子的实质及计算方法

张继习, 刘耘*

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

摘要: 理论计算稳定同位素平衡分馏因子(α)是以计算平衡常数 K 为桥梁,但是 K 与 α 之间并非简单的指数关系,二者之间还存在一个较为神秘的过量因子 X (excess factor)。然而,几乎所有的理论计算工作都直接忽略了过量因子,并没有人详细研究过过量因子的实质及其可以被忽略的条件,因此,针对这个现状,本文从最基础的理论推导开始,精确推导了 α 和 K 之间的关系,并得到了过量因子的具体表达式,同时也给出了 β 因子(一种物质与其理想气态原子之间的平衡分馏因子)和同位素约化配分函数比(RPFR)之间的具体关系式。本文还以石膏与溶液中硫酸根之间的硫和氧同位素的分馏为实例,具体展示了过量因子产生的原因和计算方法,也提供了精确的石膏和硫酸根之间的硫和氧同位素的平衡分馏参数。

关键词: 平衡分馏因子; 平衡常数; 过量因子; β 因子; Bigeleisen-Mayer公式; 石膏-硫酸根分馏

中图分类号: P597 **文献标识码:** A

作者简介: 张继习,男,1985年生,博士研究生,主要从事理论与计算地球化学研究工作。E-mail: ytzjhx@sinacn.com

Bigeleisen-Mayer公式^[1]从根本上说明了计算同位素平衡分馏系数的理论方法。Urey^[2]几乎同时独立报道了同样的理论方法,并指出稳定同位素在地质学上的潜在重要应用,为稳定同位素地球化学的发展奠定了重要的基础。此后,Richard等^[3]有关Bigeleisen-Mayer公式高级校正的综述文章,一直是稳定同位素地球化学的经典性工作^[3]。

理论上,我们通过Bigeleisen-Mayer公式及其高级修正式可以计算得到几乎所有物质的稳定同位素平衡分馏系数:只要能够准确的获得分子或者矿物的简谐振动频率(或称为声子频率),我们就能够得到该物质的同位素约化配分函数比率(RPFR),两个分子或物质的RPFR值之比,就是平衡分馏系数 α ^[4]。另外,一个物质相对于其单

原子理想气态物质的分馏值(比如,水对于理想单原子气态氧的氧同位素分馏)就是其 β 值。对于只有一个同位素原子发生交换的反应,其RPFR就是 β 值。这种理论计算同位素平衡分馏系数的思路,被广泛应用于同位素平衡分馏系数的计算,使得除了实验方法以外,我们还有一个途径可以解决那些从实验上难以获得的参数,比如在低温下,矿物和矿物之间的分馏需要相当长的时间才能达到平衡,从实验上难以获得真正的平衡分馏参数,但是可以用理论计算的方法来解决^[5]等等。

理论计算同位素平衡分馏系数,其实是计算交换反应的平衡常数。反应平衡常数和地学上的平衡分馏系数是两个不同的概念,二者存在微小的差别。然而,遗憾的是,国内外学者对这两者的差别认识不足,经常混淆使用。基于这种现状,本文将从最基础的定义出发,通过理论推导将两者的关系予以阐明,并且明确地给出过量因子的具体表达式,以丰富理论地球化学的基础理论。

收稿日期: 2010-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 40773005; 41073015); 矿床地球化学国家重点实验室专项经费

* 通讯作者, E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn

1 稳定同位素地球化学中几个基本概念

1.1 同位素平衡分馏系数 α

对于处于热力学平衡的同位素交换体系, 在地球化学研究中, 通常用平衡分馏系数 α 来表征物质之间的同位素分馏情况, 其一般定义为^[3]:

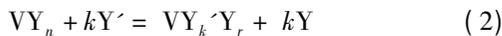
$$\alpha_{a-b} = R_a(Y) / R_b(Y) \quad (1)$$

式中: α_{a-b} 指同位素 Y 在物质 a、b 之间的平衡分馏系数, $R_a(Y)$ 和 $R_b(Y)$ 分别代表同位素 Y 在物质 a 和 b 中的轻重同位素比值。

1.2 热力学平衡常数

平衡常数通常用 K 表示, 是指在特定条件 (如温度、压力等等) 下, 一个反应达到平衡时产物与反应物的浓度之比。

对于下面一个简单的单原子同位素交换反应:



式中: Y、Y' 分别代表轻、重同位素理想气态原子, (VY_n) 、 $(VY_k'Y_r)$ 分别代表参与该同位素交换反应的两种不同种类物质的分子式, 如 $^{12}C^{16}O_2$ 、 $^{12}C^{18}O^{16}O$ 所示的形式; $r = n - k$, 系数 k 代表参与该反应交换的同位素原子数目。

从化学平衡的角度来考虑, 反应 (2) 式的平衡常数表达式为:

$$K_2 = R_c(VY_n) / R_c(Y)^k \quad (3)$$

式中: R_c 代表该反应达到同位素交换平衡时物质间的浓度比, 上角 k 代表交换的同位素原子数目。根据相关物理、化学知识, 一个同位素交换反应的平衡常数可以用反应式中各物质的配分函数来表示。一种物质的亥姆霍兹 (Helmholz) 自由能同分子配分函数有下面的关系^[6]:

$$F = -k_b N_A T \ln Q \quad (4)$$

这里, F 代表亥姆霍兹 (Helmholz) 自由能, Q 是分子的平均配分函数, k_b 是波尔兹曼 (Boltzmann) 常数, N_A 是阿伏伽德罗常数, T 是热力学温度。根据量子力学处理的结果, 配分函数 Q 的定义为:

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/k_b T} \quad (5)$$

Q 被称为粒子的配分函数, 是无量纲量。指数项 $(-E_i/k_b T)$ 通常被称为波尔兹曼因子, 求和遍及粒子的所有能量状态, 因此配分函数又被称为状态和。 E_i 是分子的能级, g_i 是对应于能级 E_i 的简并

度。

在低压情况下, 吉布斯 (Gibbs) 自由能变 (ΔG) 可以近似用亥姆霍兹自由能变 (ΔF) 来代替, 则根据化学热力学关系, 平衡常数和吉布斯自由能变 ΔG 的关系为:

$$\Delta G^0 = -k_b N_A T \ln K \quad (6)$$

式中: ΔG^0 代表该反应的摩尔吉布斯自由能变, K 为该反应的平衡常数。

将 (4)、(5)、(6) 式代入 (3) 式, 可得到用配分函数 Q 表示的平衡常数 K 的表达式为:

$$K_2 = \frac{Q_{VY_k'Y_r} / Q_{VY_n}}{(Q_{Y'} / Q_Y)^k} \quad (7)$$

式中 Q 为参与反应的各物质的配分函数。

根据 Bigeleisen-Mayer 公式^[1] (或者称为 Urey 模型^[2]), 有如下关系式:

$$\frac{s_k Q_{VY_k'Y_r}}{s Q_{VY_n}} = \left[\frac{M'}{M} \right]^{3k/2} \times \prod_{i=1}^l \frac{u_{ik}}{u_i} \times \frac{e^{-u_{ik}/2}}{1 - e^{-u_{ik}}} \times \frac{1 - e^{-u_i}}{e^{-u_i/2}} \quad (8)$$

$$\frac{Q_{Y'}}{Q_Y} = \left[\frac{M'}{M} \right]^{3/2} \quad (9)$$

式中: s 是分子对称数, l 是分子振动自由度数目 (对于线性分子为 $3N-5$, 对于非线性分子为 $3N-6$, 其中, N 是分子中包含的原子数目), $u_i = hc\omega_i / k_b T$, c 代表光速, ω_i 是第 i 个振动模式的角频率, M 和 M' 分别为轻、重原子的质量。

将式 (8)、(9) 代入 (7), 得到只含有分子对称数、分子简谐振动频率的平衡常数表达式为:

$$K_2 = \frac{s}{s_k} \times \prod_{i=1}^l \frac{u_{ik}}{u_i} \times \frac{e^{-u_{ik}/2}}{1 - e^{-u_{ik}}} \times \frac{1 - e^{-u_i}}{e^{-u_i/2}} \quad (10)$$

上式表示的也就是物质 $(VY_k'Y_r)$ 的 RPFR 同热力学平衡常数 K 之间的关系。现定义如下一个 f 函数, 则 f 函数和 RPFR 函数的关系为^[1]:

$$\frac{s_k f_k}{s} = \frac{s_k}{s} K_2 = \text{RPFR}(VY_k'Y_r) = \prod_{i=1}^l \frac{u_{ik}}{u_i} \times \frac{e^{-u_{ik}/2}}{1 - e^{-u_{ik}}} \times \frac{1 - e^{-u_i}}{e^{-u_i/2}} \quad (11)$$

上式中, RPFR 的表达式遵从 Wolfsberg 的定义^[7]。

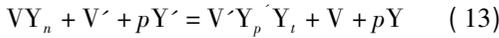
当交换反应按照 (2) 式进行时, 根据 (3) 式和 (11) 式, 我们可以得到物质 $(VY_k'Y_r)$ 的浓度:

$$[VY_k'Y_{n-k}] = f_k \times [VY_n] \times \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^k \quad (12)$$

$[VY_k'Y_r]$ 、 $[VY_n]$ 、 $[Y']$ 和 $[Y]$ 分别代表在同位

素交换反应式(2)中,不同同位素物种的平衡浓度。

同理,我们来考虑一个更加复杂、更加普遍的同位素交换反应,当元素V含有两种同位素时对应于下式:



上式中 $t = n - p$ 。解得物质 $(VY_p'Y_t)$ 的平衡浓度为:

$$[V'Y_p'Y_t] = f_p' \times [VY_n] \times \frac{[V']}{[V]} \times \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p \quad (14)$$

上式中:

$$f_p' = \frac{s}{s_p} \times \prod_{i=1}^t \frac{u_{ip}'}{u_i} \times \frac{e^{-u_{ip}'/2}}{1 - e^{-u_{ip}'}} \times \frac{1 - e^{-u_i}}{e^{-u_i/2}} \quad (15)$$

由上面的公式推导,可以得到在物质 VY_n 中,元素V的同位素比值为:

$$\begin{aligned} \left[\frac{V'}{V} \right]_{VY_n} &= \frac{\sum [V'Y_p'Y_t]}{\sum [VY_p'Y_t]} = \\ &= \frac{\sum_{p=0}^n f_p' \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p}{\sum_{p=0}^n f_p \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p} \times \frac{[V']}{[V]} \end{aligned} \quad (16)$$

上式中 f_p 对应于同位素交换反应为: $VY_n + pY' = VY_p'Y_t + pY$ 。

同理,物质 VY_n 中元素Y的同位素比值为:

$$\begin{aligned} \left[\frac{Y'}{Y} \right]_{VY_n} &= \frac{\sum_p p \times ([V'Y_p'Y_t] + [VY_p'Y_t])}{\sum_t t \times ([V'Y_p'Y_t] + [VY_p'Y_t])} = \\ &= \frac{\sum_{p=0}^n p \times \left(f_p' \frac{[V']}{[V]} + f_p \right) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^p}{\sum_{p=0}^n t \times \left(f_p' \frac{[V']}{[V]} + f_p \right) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^p} \end{aligned} \quad (17)$$

1.3 β 因子

对于 β 因子,本文采用一个较为普遍的定义,即:对于物质 VY_n ,同位素Y的 β 因子可以理解为 VY_n 和其理想气态原子Y之间的平衡分馏系数^[3]。对于同位素交换反应(2)式,当 $k = n$ 时,对应于同位素全交换反应,其 β 因子的表达式为:

$${}^Y\beta = {}^Y\alpha = \frac{[Y'/Y]_{VY_n}}{[Y'/Y]_Y} \quad (18)$$

上式中, $[Y'/Y]$ 表示轻、重同位素丰度比值。若用 β 因子来表示平衡分馏系数,则物质 VY_n 和 WY_m 之间的平衡分馏系数表达式为:

$${}^Y\alpha = \beta(VY_n) / \beta(WY_m) =$$

$$\frac{[Y'/Y]_{VY_n}}{[Y'/Y]_{WY_m}} \quad (19)$$

a 代表分子式 VY_n , b 代表分子式 WY_m 。

对于上面一个同位素交换反应式(13),将式(16)代入式(18),得到同位素V'的 β 因子为:

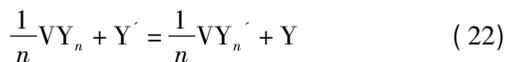
$$\begin{aligned} {}^{V'}\beta_{VY_n} &= {}^{V'}\alpha = \\ &= \frac{\left[\frac{V'}{V} \right]_{VY_n} / \left(\frac{[V']}{[V]} \right)_V}{\frac{\sum_{p=0}^n f_p' \times \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p}{\sum_{p=0}^n f_p \times \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p}} \end{aligned} \quad (20)$$

同理,将式(17)代入式(18),得到同位素Y'的 β 因子为:

$$\begin{aligned} {}^{Y'}\beta_{VY_n} &= {}^{Y'}\alpha = \\ &= \frac{\left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)_{VY_n} / \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)_Y}{\frac{\sum_{p=0}^n p \times \left(f_p' \frac{[V']}{[V]} + f_p \right) \times \left[\frac{[Y']}{[Y]} \right]^{p-1}}{\sum_{p=0}^n (n-p) \times \left(f_p' \frac{[V']}{[V]} + f_p \right) \times \left(\frac{[Y']}{[Y]} \right)^p}} \end{aligned} \quad (21)$$

2 平衡分馏系数 α 和平衡常数 K 的关系: 过量因子 X(excess factor)

通常情况下,地球化学工作者更多的是用平衡分馏系数 α 来代替平衡常数 $K^{[3]}$ 。因此,正确认识平衡分馏系数 α 和平衡常数 K 的关系,是我们准确计算 α 的关键。对于下面一个处于同位素交换平衡的反应:



上式中, VY_n 、 VY_n' 、Y、Y' 分别代表参与同位素交换反应的不同种类物质的分子式, n 为物质 VY_n 中含有元素 Y 的数目。

根据第 2 部分的推导,对应于同位素交换反应(22)的 β 因子可以方便的写为:

$$\begin{aligned} {}^Y\beta &= \frac{\left(\sum_{k=0}^n k [VY_k'Y_r] / \sum_{k=0}^n (n-k) [VY_k'Y_r] \right)}{[Y'/Y]_Y} = \\ &= f_{n,n}^{\frac{1}{n}} \times \left(\frac{\sum_{k=0}^n k [VY_k'Y_r]}{\sum_{k=0}^n [VY_k'Y_r]} \left(\frac{[VY_n]}{[VY_n']} \right)^{\frac{1}{n}} \right) = \\ &= f_{n,n}^{\frac{1}{n}} \times X(VY_n) \end{aligned} \quad (23)$$

上式所描述的就是 β 因子同 f 函数的关系, X

(VY_n) 是过量因子, $r = n - k$, k 为同位素交换反应中交换同位素原子数目, $f_{n,n}^{1/n}$ 对应于同位素 Y 全部被替换时的反应。过量因子 $X(VY_n)$, 其实就是一个包含 VY_n 各同位素体的浓度项和同位素自然丰度比 $[Y'/Y]$ 的函数, 如果元素 V 有多种同位素, 那么这些同位素的浓度项也会出现在 $X(VY_n)$ 的表达式中^[3]。在上式中, 为简便起见, 我们假设元素 V 只有一种稳定同位素。

同理, 对于物质 WY_m , 其 β 因子表达式可以写为:

$${}^Y\beta = f_{m,m}^{1/m} \times X(WY_m) \quad (24)$$

根据以上的推导, 对于两种物质之间的同位素交换反应, 其通式可以写为:

$$mVY_n + nWY'_m = mVY'_n + nWY_m \quad (25)$$

式中, VY_n 和 WY_m 分别代表不同的物质, 并且 VY_n 和 WY_m 处于同位素交换平衡, m 、 n 为反应式中分子数目。由各反应平衡常数之间的关系, 以及式(19)、(23)和(24)可以导出 α 和 K 的关系为:

$${}^Y\alpha_{(a-b)} = \frac{f_{n,n}^{1/n} \times \left(\frac{\sum_{k=0}^n k [VY_k' Y_r]}{\sum_{k=0}^n r [VY_k' Y_r]} \left(\frac{[VY_n]}{[VY_n']} \right)^{\frac{1}{n}} \right)}{f_{m,m}^{1/m} \times \left(\frac{\sum_{k=0}^n k [WY_k' Y_q]}{\sum_{k=0}^n r [WY_k' Y_q]} \left(\frac{[WY_m]}{[WY_m']} \right)^{\frac{1}{m}} \right)} = \frac{f_{n,n}^{1/n} \times X(VY_n)}{f_{m,m}^{1/m} \times X(WY_m)} \quad (26)$$

$$X(VY_n) =$$

$$\frac{0 + (f_{n,1} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,1}) \left[\frac{Y'}{Y} \right] + 2(f_{n,2} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,2}) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^2 + \dots + n(f_{n,n} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,n}) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^n}{n(f_{n,0} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,0}) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^0 + (n-1)(f_{n,1} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,1}) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^1 + \dots + (f_{n,n-1} \frac{[V']}{[V]} + f_{n,n-1}) \left[\frac{Y'}{Y} \right]^{n-1} + 0} \times (1/f_{n,n})^{\frac{1}{n}} \left[\frac{Y'}{Y} \right] \quad (29)$$

$$X(VY_n) = \frac{\left(f_{2,1} \frac{[C^{13}]}{[C^{12}]} + f_{2,1} \right) + 2 \left(f_{2,2} \frac{[C^{13}]}{[C^{12}]} + f_{2,2} \right) \left[\frac{[Y']}{Y} \right]}{2 \left[f_{2,0} \frac{[C^{13}]}{[C^{12}]} + f_{2,0} \right] + \left(f_{2,1} \frac{[C^{13}]}{[C^{12}]} + f_{2,1} \right) \left[\frac{[Y']}{Y} \right]} \left[1/f_{2,2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

上式中, $X(VY_n)/X(WY_m)$ 为两种物质的过量因子之比 $q = m - k$, $r = n - k$ 。当平衡常数 K 和平衡分馏系数 α 之间满足如下的关系 $Y_{\alpha(a-b)} = (K_{25})^{1/mn}$ 时, 我们就说 K 和 α 之间满足几何平均规则^[8]。

对于一个同位素“部分”交换反应, 反应方程式如下:

$$x(VY_n) + y(WY_{m-x} Y'_x) = x(VY_{n-y} Y'_y) + y(WY_m) \quad (27)$$

其中 $x < m$, $y < n$ 。对应的平衡常数和同位素平衡分馏系数的关系, 其中包含分子对称系数项:

$${}^Y\alpha = \left(\left[\frac{s^*}{s} \right]_{VY_n}^{\frac{1}{y}} \left[\frac{s^*}{s} \right]_{WY_m}^{\frac{1}{x}} \right) \times K^{\frac{1}{xy}} \times \frac{X(VY_n)}{X(WY_m)} \quad (28)$$

3 结果讨论

3.1 过量因子的进一步分析

根据上文的推导内容, 将过量因子中的浓度项依次展开, 得到式(29);

下面用一个简单的具体例子, 来说明过量因子值的变化范围及其对平衡分馏因子的影响。例如, 对于二氧化碳气体, 在它的所有同位素体中, 以 $^{12}C^{16}O^{16}O$ 、 $^{12}C^{18}O^{16}O$ 、 $^{12}C^{18}O^{18}O$ 、 $^{13}C^{16}O^{16}O$ 、 $^{13}C^{18}O^{16}O$ 和 $^{13}C^{18}O^{18}O$ 含量最多, 式(29)可以简化为式(30);

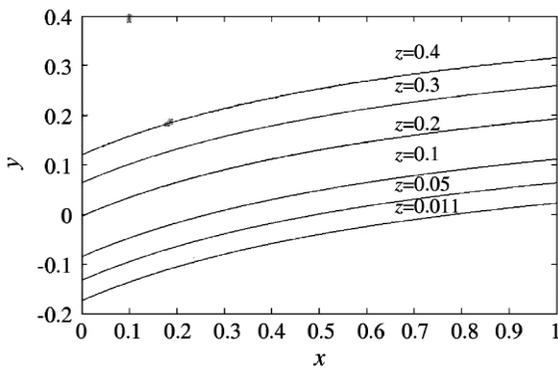
通过应用 Gaussian03 软件包进行计算, 计算水平为 B3LYP/6-311 + G(3df,2p), 比例系数 (scaling factor) 为 0.9908, 得到的 RPF 值和 f 函数值列在表 1 中(温度为 25 °C):

表1 不同 CO₂ 同位素体的 RPFRR 和 f 函数值

Table 1. RPFRR and f function of different isotopologues of carbon dioxide?

	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ O	¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	¹² C ¹⁸ O ¹⁸ O	¹³ C ¹⁶ O ¹⁶ O	¹³ C ¹⁸ O ¹⁶ O	¹³ C ¹⁸ O ¹⁸ O
RPFRR	1	1.11972	1.25424	1.19563	1.34004	1.50244
f 函数值	1	2.23944	1.25424	1.19563	2.68008	1.50244

在自然界中, ¹⁸O 与 ¹⁶O 的元素丰度比大约为 0.002 将该同位素比值代入过量因子表达式中, 则过量因子可以计算为: $X(VY_n) = 0.99983$ 。为了方便、更直观的表达出碳、氧同位素丰度比对过量因子值的影响, 我们用 $1000(X - 1)$ 对 ¹⁸O/¹⁶O 做图, 该做法更加清晰的给出了过量因子偏离 1 的情况。



$x = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}, y = 1000(X - 1), z = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}, X$ 为过量因子

图1 过量因子对不同同位素组成的变化情况

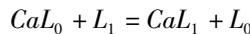
Fig. 1. Isotope compositions vs. excess factors.

图1显示, 对于 CO₂ 来说, 当碳同位素比值固定时, 过量因子随氧同位素组成成一定规律性变化。相同的氧同位素比值, 不同的碳同位素比值, 过量因子也不相同。根据二氧化碳的例子可知, 大部分情况下将过量因子视为 1 是合理的。一般情况下, 由于重、轻同位素比 $[Y'/Y]$ 的数值比较小, 因此在式 (29) 中, 只需要考虑部分交换或者是只交换一个同位素原子的情况, 就能够得到较为精确的过量因子值。例如, 当 $[Y'/Y] = 0.001$ 时, $[Y'/Y]^2 = 0.000001$, 这个数值非常小, 我们只需要考虑交换一个原子的同位素交换反应就可以了。对于 Y 有 2 种以上的同位素的情形, 也只需要考虑浓度最大的几种同位素体就能得到较为准确的 X 值。

3.2 平衡分馏系数 α 和平衡常数 K 的关系的实例讨论

平衡分馏系数 α 和平衡常数 K 的关系是本

文的一个重要的组成部分。Richard [9] 讨论了溶液中硫酸根和水之间的氧同位素分馏。类似的, 下面以一个具体的例子, “石膏-硫酸根”体系中氧同位素的分馏情况, 来阐明 α 和 K 的关系。由于硫酸根中的氧在形成之后, 常温下不会再跟水进行同位素交换, 因此能够很好的反映其形成时的理化环境。“石膏-硫酸根”体系同位素交换反应方程式可以写为:



其中 $L = \text{SO}_4^{2-}$, 下标“0”和“1”分别代表含有 ¹⁶O 和 ¹⁸O 的硫酸根离子。由上面的推导, 该反应的同位素平衡分馏系数为:

$$^{34/32}\alpha_{(e-f)} = \frac{\left[\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{\text{Gypsum}}}{\left[\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{\text{Sulfate}}}$$

$$\frac{\left(\frac{\sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} f_{ij} [^{34}\text{S}^{17}\text{O}_i^{18}\text{O}_j^{16}\text{O}_{4-i-j}^{2-}]}{\sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} f_{ij} [^{32}\text{S}^{17}\text{O}_i^{18}\text{O}_j^{16}\text{O}_{4-i-j}^{2-}]_{\text{Gypsum}}}}{\left(\frac{\sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} f_{ij} [^{34}\text{S}^{17}\text{O}_i^{18}\text{O}_j^{16}\text{O}_{4-i-j}^{2-}]}{\sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} f_{ij} [^{32}\text{S}^{17}\text{O}_i^{18}\text{O}_j^{16}\text{O}_{4-i-j}^{2-}]_{\text{Sulfate}}}} \right)} =$$

$$\frac{\left(\frac{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + f_{01} [^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^{2-}] + \dots}{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + f_{01} [^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^{2-}] + \dots} \right)_{\text{Gypsum}}}{\left(\frac{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + f_{01} [^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^{2-}] + \dots}{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + f_{01} [^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^{2-}] + \dots} \right)_{\text{Sulfate}}} \quad (31)$$

其中 i 为 ¹⁷O 的原子数目 j 为 ¹⁸O 的原子数目 e 为石膏(gypsum) f 代表硫酸根(sulfate)。

自然界中 ¹⁸O 与 ¹⁶O 的元素丰度比大约为 0.002, 自然的, $[^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3^{2-}]$ 和 $[^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}]$ 的丰度比也可以近似认为是 0.002, 其余同位素体的浓度可依次类推。那么, (32) 式可以近似写为下面的形式:

$$^{34/32}\alpha_{(e-f)} =$$

$$\frac{\left(\frac{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + 0.002f_{01} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + \dots}{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + 0.002f_{01} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + \dots}\right)_{\text{Gypsum}}}{\left(\frac{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + 0.002f_{01} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + \dots}{f_{00} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + 0.002f_{01} [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}] + \dots}\right)_{\text{Sulfate}}} = \frac{\left[\frac{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}\right]_{\text{Gypsum}}}{\left[\frac{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}\right]_{\text{Sulfate}}} \quad (32)$$

通过理论水平为 B3LYP/6-311 + G(2df,p) 的计算,得到了所有同位素体相对于 $\text{Ca}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_4$ 的 f 函数,温度为 25 °C。将计算得到的部分 f 值统计在表 2、表 3 中。

根据表 2 和表 3 中的数据,设比值 $(f_{ij}/f_{ij})_{\text{Gypsum}} / (f_{ij}/f_{ij})_{\text{Sulfate}} = K(i,j)$,当 i,j 取具体的数值时,我们得到表 4。

根据表 4 中所给的数据,我们可以得到这样一个结论:对于任何一个同位素体,比值 $K(i,j)$ 之间的差别是较小的,稀有同位素替换越多,差别就越大。然而,自然界中几种稀有同位素同时处于同一个分子或矿物官能团的几率非常小,几乎可以忽略不计,这就是通常情况下会选择直接忽略 $K(i,j)$ 差别的原因。但是,如果处理人为富集同位素的样品,或者某些天体样品时,必须根据实际情况来判定这些稀有同位素体的浓度。另外还有一种罕见的情况,某些化学离子团(如硝酸根、硫酸根、高氯酸根等)在常温下非常稳定,不会同水交换同位素。这些官能团如果继承了某些特殊的稀有同位素体,会一直保留这些同位素体而不会发生内平衡反应再重新分配稀有同位素,如果这些稀有同位素体的浓度足够大,则需要专门处理它们(使用不同的 $K(i,j)$ 值)。

以石膏和硫酸根的分馏为例,结合式(32),就能得到如下一个显而易见的式子:

$$\alpha_{(e-f)}^{34/32} = \frac{\left(\frac{f_{00}}{f_{00}}\right)_{\text{Gypsum}}}{\left(\frac{f_{00}}{f_{00}}\right)_{\text{Sulfate}}} = \frac{\left(\frac{f_{01}}{f_{01}}\right)_{\text{Gypsum}}}{\left(\frac{f_{01}}{f_{01}}\right)_{\text{Sulfate}}} = \dots = \frac{\left(\frac{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}\right)_{\text{Gypsum}}}{\left(\frac{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}{f_{00} + 0.002f_{01} + \dots}\right)_{\text{Sulfate}}} \quad (33)$$

表 2 石膏的 f 函数值

Table 2. The f function values of gypsum

石膏(Gypsum)	^{34/32} S	^{32/32} S
f_{00}	1.08532	1.0
f_{01}	1.19305	1.09904
f_{10}	1.14099	1.05118
f_{11}	1.25427	1.15531
f_{02}	1.31152	1.20793
...

表 3 硫酸盐离子对($\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$)的 f 函数值

Table 3. The f function values of sulfate ion pairs

硫酸盐离子对(Sulfate-Ion-paired)	^{34/32} S	^{34/32} S
f_{00}	1.08366	1.0
f_{01}	1.18822	1.09627
f_{10}	1.13773	1.04979
f_{11}	1.24753	1.15087
f_{02}	1.30291	1.20185
...

表 4 $K(i,j)$ 的函数值

Table 4. The values of $K(i,j)$

$K(i,j)$	$K(0,0)$	$K(0,1)$	$K(1,0)$	$K(1,1)$	$K(0,2)$...
数值	1.001532	1.001534	1.001539	1.001539	1.001542	...

从上面的讨论,可以看出 $K(i,j)$ 就是对于含有不同氧同位素交换反应的平衡常数。因此,采用任何一种同位素物种,可以得到基本相似的同位素平衡分馏系数。在稀有同位素体含量不高的情况下,可以用 $K(0,0)$ 的值近似等于总的同位素分馏系数。当然,以上我们只是讨论了氧同位素,对于硫同位素也同样适用。

4 结 论

(1) 历史上,关于 β 因子和平衡常数 K (以及 $RPFR$ 和 f 函数)之间的关系,存在理解上的误区。通过本文的研究,可知两者之间除了简单的指数关系外,还应该存在一项过量因子项。

(2) 平衡常数 K 和平衡分馏系数 α 之间的关系,如果不进一步做几何平均近似处理(Rule of Geometric Mean),也存在过量因子一项。只是过量因子在大多数情况下,可以认为近似等于 1,因而可以忽略。然而,在处理稀有同位素体含量过高的样品(人工富集或天体样品等)时,则需要根据具体情况,决定是否要计算过量因子。

致谢:感谢李雪芳和曹晓斌对本文的帮助。

参 考 文 献:

- [1] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(5): 261-267.
- [2] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substance [J]. *J Chem Soc*, 1947, (5): 562-581.
- [3] Richet P, Bottinga Y, Javoy M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules [J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1977, 5: 65-110.
- [4] Liu Yun, Tossoll 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.
- [5] 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.
- [6] 付献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学, 第四版(上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 401-404.
- [7] Wolfsberg W M, Van H A, Paneth P. *Isotope Effects* [M]. New York: Springer, 2010: 93-96.
- [8] Bigeleisen J. Statistical mechanics of systems with small quantum corrections. I. General considerations and the rule of the geometric mean [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23(12): 2264-2267.
- [9] Richard E Z. A new value for the stable oxygen isotope fractionation between dissolved sulfate ion and water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3): 818-828.

The Relationship Between the Equilibrium Constant and Fractionation Factors in Isotope Exchange Reactions: the Role of the Excess Factor and Its Calculation Method

ZHANG Ji-xi, LIU Yun

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

Abstract: Theoretically, the fractionation factor (α) is calculated based on the calculation of equilibrium constant K . However, the relationship between K and α is not simply follow the power-law rule. There is a so-called excess factor in between. Unfortunately, almost all previous studies ignored the excess factor. This study deduced out the precise equation for the excess factor and the relationship between K and α . Consequently, we also obtain the relationship between excess factor, β factor and the reduced partition function ratio (RPFR). For illustrating the excess factor and its calculation procedure, the isotope fractionation of gypsum vs. sulfate was used as an example. Precise equilibrium fractionation factors of O and S isotopes of gypsum and sulfate were also obtained.

Key words: fractionation factor; equilibrium constant; excess factor; β factor; Bigeleisen-Mayer equation; gypsum; sulfate