

升华及挥发过程的稳定同位素分馏：理论及实例计算

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；贵州省贵阳市南明区观水路46号 550002

摘要：大量的理论和实验研究结果显示，气相可以迁移金属。气相在迁移金属的过程中，会产生同位素分馏的信号，这些同位素信号可以用来指示成矿作用、早期天体演化过程以及提供环境地球化学信息。本研究认为，升华和挥发过程的稳定同位素分馏可以分为三个过程，即：1) 本体溶液（或矿物）同气化或升华化合物表面之间的平衡稳定同位素分馏，以 α_{eq} 表示其分馏系数；2) 气化或升华物从液-气或固-气界面，往周围环境扩散的动力学分馏，以 α_{kin} 表示其分馏系数；3) 气体化合物再沉降为固相时发生的 Rayleigh 分馏。这样，我们就可以综合平衡过程稳定同位素分馏理论、动力学过程稳定同位素分馏理论以及 Rayleigh 分馏理论来处理 and 解释升华和挥发过程中的稳定同位素分馏。

关键词：过渡族金属 挥发 升华 同位素分馏 天体化学 RPFR Bigeleisen-Mayer 公式

一、研究背景

截至目前为止，国内外已经有很多研究关注气体迁移金属 (Henley et al., 1978; Hedenquist et al., 1994; Henrich et al., 1992; Migdisov et al., 1999; Archibald et al., 2001等)。芝加哥大学的Wang Jianhua等的研究发现，气化过程在CAIs (Ca-Al-rich inclusions)形成时起到了至关重要的作用；以气相形式搬运迁移的一些金属矿床(Cu、Au等)的形成过程，也容易出现蒸汽压效应；液态Hg的蒸发过程中，伴随有巨大的Hg的非质量分馏现象(Estrade et al., 2009)等。大量的实验研究也表明，气体可以迁移金属，并有可能形成金属矿床。欧美学者在观测火山气体喷发时，也发现在气体里存在有大量金属，是气体迁移金属的实例和证据(Ulrich et al., 1999; Gemmell, 1987; Symonds et al., 1987; Taran, 2000; Toutain et al., 2008)。考虑到这么多的地学应用实例，本研究希望从理论计算的角度出发，研究一些重要地质体系中稳定同位素的蒸发以及挥发过程。

大量的月球样品、陨石样品都经历了高温气化过程，这些过程将会导致比较大的同位素分馏，研究这样的同位素分馏，可以为研究陨石、月壤等天体样品提供过程示踪信息。已经有很多前人研究关注这些过程发生的同位素分馏，例如：H-D同位素体系 (Beer and Taylor, 1973; Merlivat and Nief, 1967; Armstrong et al., 1953; Fouchet, 2000)；华盛顿大学 Moynier et al. (2010) 发现天体样品在经过气化过程后，会产生极大的Zn同位素分馏，并以月球Zn同位素的极大分馏来支持月球的碰撞形成假说；Young 和 Galy (2000, 2004) 研究K同位素气化在早期天体星云演化过程中的示踪，他还研究Mg同位素的汽化过程的分馏，可以应用于天体化学很多方面的研究；Wombacher et al. (2007) 研究了镉 (Cd) 稳定同位素在气化过程的分馏及其在天体化学方面的应用；Javoy et al. (2012) 利用第一性原理研究太阳系星云固体和气体物质之间的O和Si同位素分馏，他们对天体样品的O和Si同位素分馏系数进行了计算，并且给出了分馏系数同温度的具体依赖关系。

但是还有大量重要的同位素体系，比如Zn, Cu, S, Cd等，没有人进行详细的理论研究，缺乏大量的基本参数。

此外，稳定同位素在蒸发过程的分馏在环境地球化学的研究中也有非常重要的应用，比如目前新兴“微小非质量分馏”领域中，以研究用水蒸汽挥发导致 O 同位素的微小非质量分馏来指示空气湿度和全球生物产量的变化 (Luz et al., 2009)。

二、研究方法

本研究认为，挥发及升华过程的同位素分馏包括三个过程：1) 本体溶液（或矿物）同气化或升华化合物表面之间

的平衡稳定同位素分馏，以 α_{eq} 表示其分馏系数；2) 气化或升华物从液-气或固-气界面，往周围环境扩散的动力学分馏，以 α_{kin} 表示其分馏系数；3) 气体化合物再沉降为固相时发生的 Rayleigh 分馏。

2.1 平衡过程同位素分馏理论

历史上，已经有很多关于蒸气压效应的理论，如：Johns (1958) 的方法、Rabinovich (1962) 的方法以及 Bigeleisen (1961) 的方法。我们在本研究中采用的是 Bigeleisen (1961) 的方法。该方法给出的蒸气压效应的公式如下：

$$VPIE = \ln \alpha = \ln \frac{P'}{P} \\ = (\ln(RPFR_c) - \ln(RPFR_g)) + \frac{(P'V' - PV)}{RT} + \left\{ (B_0P + \frac{1}{2}C_0P^2) - (B_0P + \frac{1}{2}C_0P^2) \right\} - G(\sigma, \sigma')$$

其第一项是约化配分函数比率 (RPFR) 的差别导致的分馏；第二项：凝聚相分子体积同位素效应校正项；第三项：真实气体同位素效应校正项；第四项：气相分子非经典转动校正项。其中

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

上式中，S 是分子对称数； $u_i = hv_i/k_bT$ ； v_i 是分子的第 i 个简谐振动频率； k_b 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数。这个公式就是著名的 Bigeleisen-Mayer 公式。

2.2 动力学过程同位素分馏系数处理方法

通过分子扩散常数可以计算同位素分馏系数。分子扩散常数依据 Chapman-Enskog 理论为：

$$D_m = \frac{3}{8N\sigma_0} \sqrt{\frac{kT(m+M)}{2\pi m M}}$$

其中 N 是环境密度 (atmospheric density)，T 是绝对温度，M 是周围环境物质的平均质量，m 是目标粒子的质量， σ_0 是由碰撞积分和分子半径定义而来的一个参数。

分子扩散过程中的同位素分馏系数定义为：

$$\alpha = \frac{D_{m_H}}{D_{m_L}} = \frac{\frac{3}{8N\sigma_0} \sqrt{\frac{kT(m_H+M)}{2\pi m_H M}}}{\frac{3}{8N\sigma_0} \sqrt{\frac{kT(m_L+M)}{2\pi m_L M}}} = \sqrt{\frac{m_L(m_H+M)}{m_H(m_L+M)}}$$

当分子在真空中扩散时，上式为：

$$\alpha = \sqrt{\frac{m_L(m_H+M)}{m_H(m_L+M)}} \approx \sqrt{\frac{m_L(m_H+m_L)}{m_H(m_L+m_L)}} = \sqrt{\frac{m_L}{m_H}} \sqrt{\frac{m_H+m_L}{2m_L}}$$

Richter 等人的文章中利用通量定义的同位素扩散分馏系数为：

$$\alpha_{ik}^{kin} = \sqrt{\frac{m_k}{m_i}}$$

Young (2000) 以及 Richter (2003, 2007) 等，都用到了这个经典的公式。

三、地学潜在的应用体系

具有挥发性元素的体系是本研究的重点。挥发性元素包括中度挥发元素和高挥发元素。中度挥发元素为半挥发质量 (Tc) 在 1250~650 K 之间的元素，这种元素有 P, Mn, Li, As, Au, Cu, K, Ag, Sb, Ga, Na, Cl, B, Ge, Rb, F, Zn, Te, Sn, Se 和 S。高挥发元素为 Tc 在 800-532K 之间的元素，这种元素有 Br, Cd, In, Cs, Tl, Pb, 和 Bi 等。本研究首先

对锌元素进行了详细的研究,将展示我们关于 Zn 在硫化物、溶液中,发生升华或挥发过程可能的同位素分馏及其影响因素。

参考文献

- Richter, F. M., Janney, P. E., Mendybaev, R. A., Davis, A. M., Wadhwa, M., 2007. Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5544-64.
- Toutain, J. P., Sonke, J., Munoz, M., Nonell, A., Polvé, M., Viers, J., et al., 2008. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. *Chemical Geology* 253, 74-82.
- Urey, H. C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 562-81.
- Moynier, F., Beck, P., Yin, Q.-Z., Ferroir, T., Barrat, J.-A., Paniello, R., et al., 2010. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites. *Chemical Geology* 276, 374-9.
- Bigeleisen, J., Mayer, M. G., 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics* 15, 261.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Bischoff, A., Münker, C., 2008. Cadmium stable isotope cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 646-67.
- Javoy, M., Balan, E., Méheut, M., Blanchard, M., Lazzeri, M., 2012. First-principles investigation of equilibrium isotopic fractionation of O-and Si-isotopes between refractory solids and gases in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters* 319, 118-27.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J. E., Donard, O. F. X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2693-711.
- Wang, J., Davis, A. M., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Hashimoto, A., 2001. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ rare earth element melt system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 479-94.
- Young, E. D., 2000. Assessing the implications of K isotope cosmochemistry for evaporation in the preplanetary solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters* 183, 321-33.
- Young, E. D., Galy, A., 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 55, 197-230.
- Beer R., Taylor F. W.. The equilibration of Deuterium in the Jovian atmosphere [J]. *The Astrophysical Journal*. 1973, 182: L131.
- 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. 错误! 未找到引用源。
- Armstrong G. T., Brickwedde F., Scott R.. The vapor pressures of the deuteromethanes [J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1953, 21: 1297-1298.
- Gemmell J B. 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condensates from Nicaraguan and Costa Rican Volcanoes [J]. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 33: 161~181.
- Ulrich T, Gunther D and Heinrich C A.. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature*, 399: 676~678.
- Symonds R B, Rose W I, Reed M H, Lichte F E and Finnegan D L. 1987. Volatilization. Transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano. Indonesia [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2083~2101.

- Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C and Africano F. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico[J]. *Appl. Geochem.*, 15: 337~346.
- Henley R W and McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement[J]. *Econ. Geol.*, 73: 1~20.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 370: 519~526.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E and Suleimenov O M. 1999. The solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3817~3827.
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A. E. 2001. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 4413~4423.
- Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P and Eadington P J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1566~1583.