

· 同位素地质年代学和同位素地球化学 ·

稳定同位素非质量分馏定义的重新确定： 以氧同位素为例

曹晓斌, 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, 贵阳 550002

在地球化学和宇宙化学中,三核素图(three-isotope plot)有着重要的应用,其中的质量分馏线(MDF)或称类地物质分馏线(TFL),是判别是否发生非质量分馏的依据。质量依赖分馏线(MDF)的位置由斜率(λ)确定, λ 通常的定义是 $\lambda = \ln \alpha^{17}\text{O} / \ln \alpha^{18}\text{O}$ 。利用同位素非质量分馏信息,可以揭示一些特殊的地质过程或星系演化过程,是新兴的热门研究方式。但是,最近国际上出现对非质量分馏定义质疑的声音,Otake等(2008)指出,MDF线的斜率(λ)随物质及温度变化有很大的变化范围,并非定值,使用唯一的 λ 定义方式不准确。该 λ 值一贯采用Bigeleisen-Mayer公式(1947)的高温近似值,同实际出入很大。这些质疑,动摇了非质量分馏研究的基础。

相比Bigeleisen-Mayer(1947)的高温近似式以及Otake等(2008)采用的公式,本文研究所采用的计算方法不含任何近似处理。我们对O同位素体系的 λ 值进行计算。为了计算上的现实可行性,计算的水平采用了Urey模型,即谐振动和刚性转子的近似处理,但是我们对少数体系进行了更高水平的验证,加入了含非谐校正、刚性校正、振转偶合校正等高级校正项,以估计Urey模型方法可能带来的对 λ 值的计算误差。使用B3LYP/6-311+g(3df,2p)的方法,计算了 CO_2 、 CO 、 OCS 、 SO_3 、 NO 、 N_2O 、 SO_2 、 NO_2 、 O_2 、 H_2O 等含氧体系,包括它们在0~300℃范围内的变化。最后,得到结论:

(1)Otake等(2008)的质疑是正确的,我们的结果尽管同他们的有些差别,但是不影响总的结论,即质量依赖分馏线(MDF)的斜率(λ)的确随物质及温度变化有一个很大的变化范围,并非定值。所以,原先的非质量分馏定义是存在纰漏的。

(2)最早由Hulston和Thode(1965)倡议,得到Miller(2002)、Young和Galy(2002)等响应的另一种非质量分馏形式——自然对数形式的非质量分馏定义: $\delta' = \ln(R/R_{\text{ref}})$;如果采用这样的定义,MDF的斜率值虽然随物质、温度的变化有一定变化,但 δ' 值会大大缩小,使用统一的 λ 值产生的误差会大大减小。因此,自然对数形式的定义,在一定程度上可以化解目前的很多质疑。我们第一次为这样的定义提供了基于统计力学的理论解释。但是,若需要非常高精度的 λ 值,具体体系需要具体研究。如水蒸气与水的平衡体系, λ 值为0.529(Barakan和Luz,2005),远高于通常使用的0.52。

(3)不同物质、不同过程及相同物质处于不同的体系中,所得到的 λ 值有细微的差别,如自然水的 λ 值为0.528(Meijer和Li,1998);呼吸作用的 λ 值为0.518(Angert等,2003);岩石的 λ 值为0.525(Miller,2002)。随着实验精度的提高,可以鉴别出这种差别,从而可以更好的为地质过程研究服务。研究这些过程,需要精确的 λ 值,而理论计算恰好能提供这些值。

(4)通过精确的计算可以发现,质量依赖分馏线(MDFL)和类地物质分馏线(TFL)是两个概念,它们的位置有非常细小的差别(比如 λ 值是0.529 vs. 0.524)。TFL是具有统计意义的所有地球含氧物质的平均线,也许从地球形成就继承性地含有少量非质量分馏成分,也许是某些动力学过程造成少许的非质量分馏而又没有经过合理的权重平均,而MDFL是真正的质量分馏应该所处的线。随着实验精度的日益提高,我们建议要区别使用这两个概念。