

· 同位素地质年代学和同位素地球化学 ·

基于统计力学的固体同位素分馏计算方法概述

原杰, 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

基于统计力学固体同位素分馏计算主要有三种方法: 周期性声子、分子簇方法和基于简谐频率和德拜温度的方法。它们都是按照 Urey(1947) 或 Bigeleisen 和 Mayer(1947) 的计算同位素分馏系数的思想和方法展开的, 即要求得到同位素交换反应的配分函数比率。

1. 主要模型。1) 分子簇模型: 同位素交换反应是局域效应, 该模型把晶体中兴趣原子周围的环境保留形成一个大的分子, 将晶体的同位素分馏系数简化为大分子同位素交换反应的配分函数比率。Rustad 工作组和笔者使用此方法。其潜在优势是可以方便地引入更高级修正, 比如非谐校正等等。Liu 和 Tossell(2005) 计算了^{11/10}B 同位素在硅酸盐表面和内部及白云母中的分馏系数。Rustad 等(2008)、Rustad 和 Zarzycki(2008) 计算得到了矿物-气体、矿物-液体之间及碳酸根在土壤氧化矿物针铁矿、三水铝石和水铝石中^{13/12}C 的同位素分馏系数。2) 晶格动力学模型: 该模型使用由晶格动力学(lattice dynamics)获得的非零波矢声子频率来计算晶体同位素交换反应的配分函数比率。Schauble 工作组和 Méheut 工作组使用该方法。Schauble 等(2006) 对碳酸钙、文石、碳酸镁、碳酸钡、碳酸氢钠的内平衡常数进行了晶格动力学计算。Méheut 等(2007, 2009) 计算了高岭石、石英、水的 H、O、Si 同位素的分馏系数。3) 简谐频率和德拜温度的模型: 最早由 O'Neil(1969) 提出, Deines(2004) 加以改进而成。该模型认为碳酸盐晶体的同位素配分函数比率是由碳酸根的内振动(对应简谐爱因斯坦频率)和与之相关的晶格振动(对应德拜温度)间的差别引起的。Chacko 和 Deines(2006, 2008) 应用最近发表的¹⁶O 的内振动的频率和德拜温度数据计算了大量的碳酸矿物的碳、氧同位素的 RPF 值。Kierffer(1982) 对声子的色散关系给出了一些简单近似也可归入这一模型。

2. 存在的误差。1) 计算公式上带来的误差: 所有基于晶格动力学的计算都存在替换的稀有同位素数目过多的问题。Méheut 等(2007) 认为几何平均和算术平均的差别可能造成晶体模型计算 RPF 值

值的误差。Rustad 等(2008)、Rustad 和 Zarzycki(2008) 在计算 RPF 值时使用的公式对平动和转动项的处理不同, 原杰等(2008, 出版中) 支持使用的完整的 Urey 模型计算公式来计算分子簇的 RPF。2) 计算方法存在的系统误差和数值误差: Schauble 等(2006) 指出应用晶格动力学计算同位素频率过程中声子采样的密度、非谐、和非振动同位素依赖能量都有可能最终影响计算结果。Chacko 和 Deines(2006) 使用实验频率和德拜温度也是导致误差的一个重要原因。不同的 DFT 函数也可造成计算的误差(Rustad 等, 2008; Méheut 等, 2007)。3) 同位素在晶格中的不同替换位置也可以导致误差的出现: Méheut 等(2007) 显示高岭石中的 O 在羟基中和不在羟基中得到的 RPF 值是不同的, 而实际晶体中总的氧同位素分馏值由¹⁸O 在上述两个位置的占位率决定。Rustad 和 Zarzycki(2008) 也建议土壤中风化形成的矿物的不同碳位置的同位素替换, 可导致不同的 RPF 值。4) 不同金属阳离子对 RPF 值的可能影响: 对不同碳酸盐矿物中的金属阳离子对其中的碳、氧同位素的贡献有相互矛盾的认识(Schauble 等, 2006; Chacko 等, 2006)。5) 其它: 作者(未发表) 工作发现, 在低温水溶液结晶时, “溶液-晶体界面” 对同位素的选择是至关重要的。上述方法都只考虑晶体内部位置点的能量状态, 没有考虑与表面位置点的能量的不同, 水溶液中低温形成的矿物的同位素分馏, 显然受表面位置点的能量的控制。

3. 展望。基于严格的统计力学的理论研究需要进一步开展, 不同计算公式可能是导致同一物质出现不同预测结果的一个重要因素。固体同位素分馏计算集中在 C、O、Si、H 同位素上, 更多的包括“非传统同位素” 体系的数据有待给出。同时, 上述同位素研究方法的精度, 需要进一步加强(比如引入非谐校正)。低温水溶液形成的矿物的计算方法, 需要重新建立。只有已经建立足够精确的固相计算方法, 才能进一步研究比如固相二元同位素(clumped isotope) 分馏等更细微的课题。