

稳定同位素蒸汽压效应的研究方法及其地质学应用

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)

蒸汽压效应 (VPIE-Vapor Pressure of Isotope Effects), 是指不同的同位素化合物由于蒸汽压的不同而导致的分离作用, 如: 化工上常用的精馏法, 就是利用蒸汽压效应来分离同位素物种的。在化学领域, VPIE的应用已经相当广泛; 近年来的研究发现, 很多地质过程也与VPIE有着密切的联系。例如, 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。基于此, 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汽压效应。

历史上, 有很多关于VPIE的计算理论 (Johns, 1958; Devyatykh et al., 1962; Kiss et al., 1963; Bigeleisen, 1961)。其中Bigeleisen的方法直接将VPIE同统计热力学中的配分函数联系起来, 计算起来更为简便, 因而得到了广泛的应用。但是, Bigeleisen的理论存在很多的近似处理, 这就为最终的计算结果带来一定的误差, 而且对于一些特殊体系这种误差是不能忽略的。因此, 进一步检查和减少近似条件, 将是本文的工作之一。

另外, 在求解VPIE的过程中, 必须要用到真实气体的状态方程 (EOS-Equation of State)。不同性质的气体, 状态方程有着不同的表达形式, 针对某一特定气体, 选择一个既能保证计算精度要求又能使计算简单的EOS也是本文的主要内容之一。

1 研究方法

1.1 Bigeleisen 的计算方法

Bigeleise (1961) 从统计力学出发, 根据相平衡理论, 推导出 VPIE 的计算表达式。相平衡时, 两相之间的化学势 (偏摩尔吉布斯自由能) 相等。如果考虑轻重两种不同的稳定同位素体, 则存在下式:

$$\mu(v) = \mu(c) \text{ 和 } \mu'(v) = \mu'(c) \quad (1)$$

其中, v 和 c 分别代表蒸汽相和凝聚相, 符号撇 (') 代表重同位素。从而有:

$$[\mu'(v) - \mu'(c)] - [\mu(v) - \mu(c)] = 0 \text{ 或 } \delta\Delta\mu = 0 \quad (2)$$

其中 δ 代表相变过程的差别, Δ 代表不同的同位素体之间的不同。

对于凝聚相, 在相平衡时体系真实的化学势和标准态的化学势差别较小, 因此我们可以近似处理为:

$$\mu(c) \approx \mu^0(c) \quad (3)$$

对于气体体系来说, 体系真实的化学势可表示为:

$$\mu_i(v) = \mu_i^0(v) + RT \ln(P/P^0) + RT \ln(f/P) \quad (4)$$

其中, μ_i^0 代表标准态的化学势; P^0 为标准态的蒸汽压; f 代表真实气体的逸度, (f/P) 是对真实气体的修正项。

$$RT \ln(f/P) = \int (V(v) - RT/P) dP \quad (5)$$

其中, V(v) 是真实气体的体积。

如果要求真实气体的体积表达式, 必须知道其状态方程。以 Virial 气体状态方程为例:

$$PV(v)/RT = 1 + BP^2 + CP \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (5) 式得:

$$\ln(f/P) = BP + CP^2/2 + \dots \tag{7}$$

结合式(2)、(3)和式(4),在一阶近似条件下,有:

$$\ln(P'/P) = VPIE \approx -\delta\Delta(\mu^0)/RT - (B'P' - BP) \tag{8}$$

其中, $\delta\Delta\mu^0 = [\mu^0(c') - \mu^0(c)] - [\mu^0(v') - \mu^0(v)]$ 。

由统计热力学我们知道,体系的化学势 μ 、亥姆霍兹自由能 A 及配分函数 Q 之间有如下关系:

$$A = \mu - PV \text{ 和 } A = -RT \ln Q \tag{9}$$

把9式代入8式,得:

$$\begin{aligned} VPIE &= \ln(Q'_v Q'_c / Q_v Q_c) - (B'P' - BP) + (P'V' - PV)_c / RT \\ &= \ln(RPFR_c) - \ln(RPFR_g) + (P'V' - PV)_c / RT - (B'P' - BP) \end{aligned} \tag{10}$$

RPFR (reduced partition function ratio) 为约化配分函数比,其表达式为:

$$RPFR = \frac{s'}{s} \frac{Q'}{Q} \prod_i \left(\frac{m'_i}{m_i} \right) = \prod_i \frac{u'_i \exp(-u'_i/\lambda) [1 - \exp(-u'_i)]}{u_i \exp(-u_i/\lambda) [1 - \exp(-u_i)]} \tag{11}$$

其中, $u_i = hv_i/k_B T$, h 为普朗克常量, v_i 为分子的第 i 个简谐振动频率, k_B 为波兹曼常数, T 为绝对温度。式(10)表明, VPIE 与凝聚态和气态物质的简谐振动频率及状态方程有关,只要得到这两个参数,就可以得到稳定同位素的蒸汽压效应。

1.2 同位素分馏系数 α 同 VPIE 的关系

设同位素分馏系数 α 的表达式为:

$$\alpha = (y'/y) / (x'/x) \tag{12}$$

对于液/气体系, y 为气相物质的摩尔分数, x 为液相物质的摩尔分数。若该液体为理想溶液(若为实际溶液,则要考虑一些实际校正项),根据拉乌尔(Raoult)定律,有:

$$y = P/P_{o,i} = x_0 P' / P' \text{ 和 } y' = P'/P_{o,i} = x'_0 P' / P' \tag{13}$$

其中, P 和 P' 分别代表轻重同位素的气相分压, P_0 和 P'_0 分别为纯组分的饱和蒸汽压, P_{tot} 是气体体系的总压。

式(13)代入式(12)便可得到:

$$\ln \alpha = VPIE \tag{14}$$

式(14)表明,稳定同位素分馏系数与 VPIE 有着直接的关系,可通过 VPIE 的计算得到液/气体系的同位素分馏系数。

2 计算实例

表1的数据显示对于某一特定的体系(一定温度条件下的特定同位素),理论计算的结果与实验值吻合的很好,但在有些时候计算结果并不理想,需要进一步探索。

表1 理论计算结果(基于量子化学计算)和实验测得数据的对比

温度/°C	Ln (P _{H2O} ¹⁶ /P _{H2O} ¹⁷)		Ln (P _{H2O} ¹⁶ /P _{H2O} ¹⁸)		Ln (P _{D2O} ¹⁶ /P _{D2O} ¹⁸)	
	计算结果	实验测得	计算结果	实验测得	计算结果	实验测得
20	0.0053	...	0.0101	0.0094	0.0088	0.0078
40	0.0043	0.0046	0.0081	0.0081	0.0070	0.0067
90	0.0025	0.0030	0.0048	0.0054	0.0040	0.0045

注:表1据Van Hook, 1967