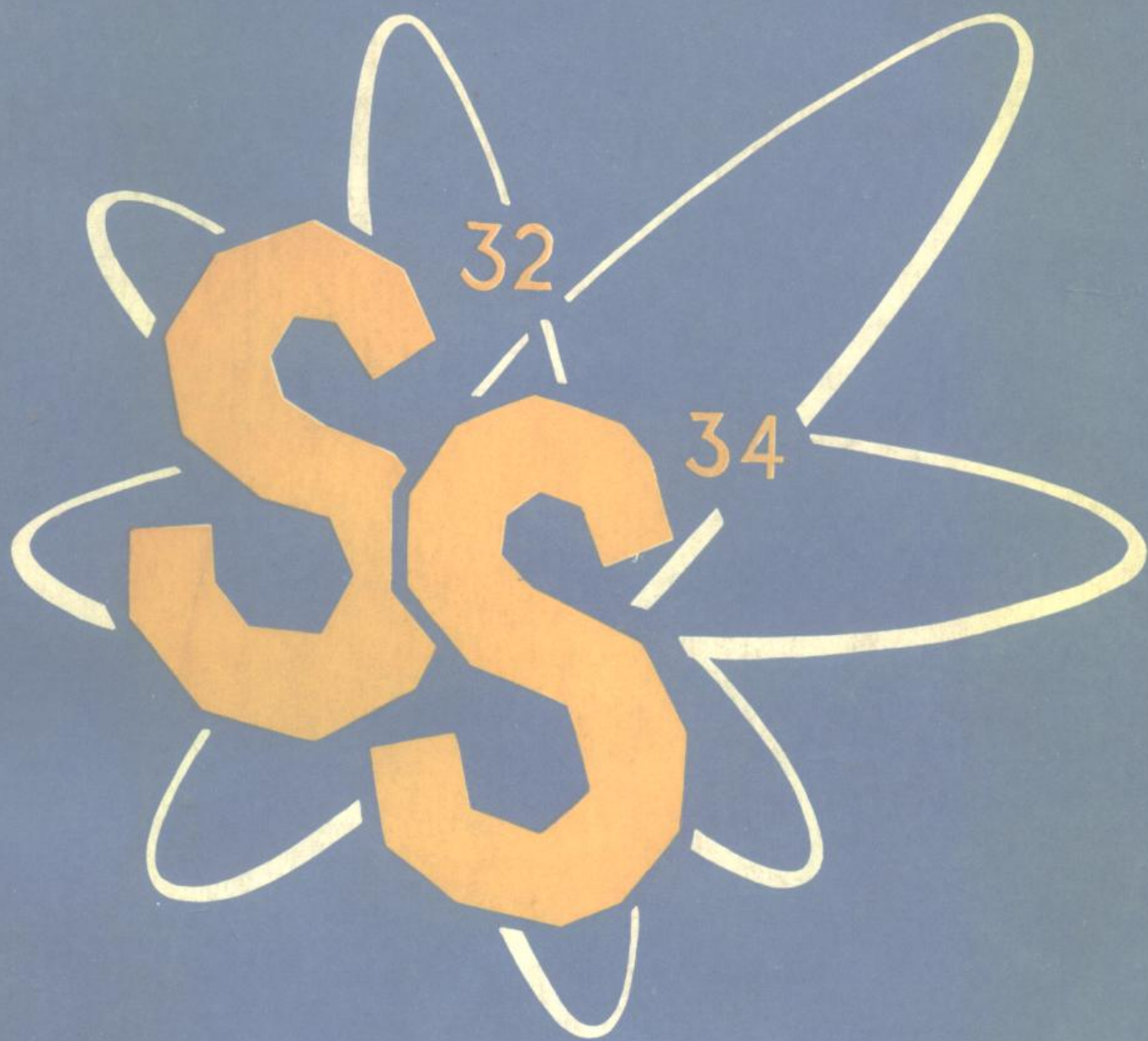




硫同位素地球化学

〔苏〕 B. A. 格里年科 Л. Н. 格里年科 著

硫同位素地球化学

[苏] B. A. 格里年科 Л. H. 格里年科 著

赵 瑞 译

宋炳忠 杨承运 校



内 容 简 介

本书详细地介绍了硫同位素分馏的基本原理和实验资料,以及包括陨石和月岩在内的各种地质体的硫同位素分布特征。着重探讨了各种地质作用中的硫同位素分馏规律。有关成矿物质的硫源和成矿作用的物理化学条件等一系列基本问题。本书内容广泛,资料丰富,对从事稳定同位素地质学的研究人员和有关大专院校的师生以及广大地质工作者,都有参考意义。

В. А. Гриненко, Л. Н. Гриненко
ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА», МОСКВА 1974

硫同位素地球化学

〔苏〕В. А. 格里年科 Л. Н. 格里年科 著

赵 瑞 译

宋炳忠 杨承运 校

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1980 年 10 月第一次印刷 印张: 15 插页: 1

印数: 0001—1,990 字数: 348,000

统一书号: 13031·1365

本社书号: 1890·13—14

定价: 2.40 元

译 者 的 话

B. A. 格里年科和 Л. H. 格里年科合著的《硫同位素地球化学》一书,是迄今第一部系统总结硫同位素地球化学问题的专著。作者为了适应稳定同位素地球化学研究工作发展的需要,在本书中,把近十几年来大量发表的、而不是分散的有关硫同位素地球化学研究的丰富成果进行了系统整理。就有关内容的深度和广度而言,它都超过了 K. 兰卡玛于 1963 年编著的《同位素地质学进展》和 J. 霍夫斯于 1973 年编著的《稳定同位素地球化学》,在后面这两部书中,只有个别章节涉及硫的同位素地球化学问题,显然不可能作广泛深入的讨论。单从这点讲,本书的编著也是成功的。

本书系统论述了各种地质体(水体、海洋沉积物、各种岩石和各类矿床)和各种地质作用(内生作用、外生作用、特别是生物作用)的硫同位素地球化学问题。作者在论述各种问题时,尽可能地把各种地质体的硫同位素比值同硫同位素分馏的实验资料以及各种地质体的详细地质资料加以对比,这也许是本书的一个显著特点。

硫同位素地质学发展到现在,已经逐步地进入了把硫的同位素组成资料与其他元素(氢、氧和碳)的同位素组成资料,把含硫矿物(各种硫酸盐和各种硫化物,而不是其中孤立的几种)的硫同位素组成资料与呈分散状态的硫的同位素组成资料,把各种自然条件下的硫同位素组成资料与各种模拟地质作用的实验室资料加以对比的阶段。硫同位素地球化学的深入研究,有助于探讨地质学中迄今还存在着的,像地壳成因、大气圈起源、早期生命演化及矿床形成条件等一系列重大理论课题。本书所介绍的研究方法和实际资料,无疑对我国的地质工作者都有一定的参考价值。

原书在排版过程中出现了一些错误,在翻译时均一一作了订正。由于译者水平所限,译文中的缺点错误在所难免,敬请读者批评指正。

原 序

近二十年来,在地质学研究中为了解决象地壳形成、大气圈起源及矿床形成条件等一系列问题,越来越多地在采用物理化学的研究方法。造岩矿物和矿石中的硫、氧、碳等轻元素的同位素分析就属于这种方法。

具有不同同位素比值的同一元素的化合物,因其物理和化学性质略有差别,所以在地球化学过程中就可能发生一定的同位素分馏。因此,天然样品中元素的同位素组成就能反映出物质的来源和导致某种化合物形成的反应。一般地说,地质体中元素的同位素组成是自然作用的“大事记”。同位素资料的正确判读可以使研究者更详细地了解有关岩石、矿物和矿石的性质及其形成方式,更深刻地理解发生在数十到数百个百万年以前的各种地质作用。要解决这类问题,不仅要查明天然样品的同位素分布状况,而且也要了解导致同位素分馏的作用。

硫在自然界分布广泛,并能形成一系列不同类型的化合物,况且在许多自然过程中起重要作用,所以就上述研究而论,它的确是个很有意义的元素。此外,硫的同位素组成对矿物形成条件的反应也很敏感,如果没有在新的氧化还原条件下发生物质的再沉积,那么它在以后的地质作用中也不会发生变化。

最先研究硫同位素地球化学的著作是在五十年代初出现的。至今已经阐明了硫同位素在各种成因矿床中分配的主要规律,在理论上已计算出许多同位素交换反应的平衡常数,在实验上已研究了在自然条件下导致硫发生同位素分馏的各种重要作用。

物理-化学家和地球化学家的共同努力被证明是有成效的,曾应用硫的同位素分析结果成功地解决了地质学在理论上和实践上的一些问题。例如,用这种方法阐明了一系列硫化物矿床的硫源,某些自然硫矿床和砂岩中的铀、铜矿床的成因。近来,对相互共生的各种硫化物矿物之间的硫同位素分配,又进行了很有意义的研究,使我们可以判断矿物形成的物理-化学条件及生成顺序。根据硫同位素资料可以获得有关石油及天然气形成的重要资料。也有人认为,对于一定类型的硫化物矿床,可以把硫同位素组成的特点看作是一种找矿标志。

虽然近年来进行的硫同位素研究的范围很广,但至今在这方面还没有总结性的著作。所以有必要把发表在许多文章中的有关硫同位素比值的分散资料进行系统整理,笔者在本书中就试图这样做。

目 录

第一章 硫同位素分馏的物理-化学作用	1
硫的稳定同位素	1
同位素分馏的原因	1
同位素的热力学效应	2
同位素的动力学效应	6
分子内同位素效应	8
平衡和定向反应中的同位素分馏规律	9
有关硫同位素交换的实验资料	11
有关同位素动力学效应的实验资料	16
某些高温下的硫同位素分馏作用	24
第二章 陨石	33
不同类型硫化物中的同位素变化	33
硫同位素在宇宙射线作用下的形成	38
月球	39
第三章 硫同位素生物地球化学	41
硫酸盐的同化作用	41
有机物的分解	42
硫酸盐的细菌还原作用	42
亚硫酸盐的细菌还原作用	46
还原型硫的氧化	47
自然界硫酸盐还原过程中最强的同位素效应	50
细菌还原作用中的同位素分馏机理	52
第四章 海相沉积物中硫的还原型化合物	55
总论	55
水体中的生物成因硫化氢	55
沉积物形成时的硫同位素分馏模式	58
水盆地含硫化氢地段的表层沉积物	60
水盆地通气地段的表层沉积物	62
现代沉积层中硫同位素组成的变化	63
沉积物的石化作用	67
地台和地槽中的沉积物	69
第五章 水和蒸发岩	73
降水	73
陆地地表水	74
现代海洋硫酸盐	77
现代蒸发岩	78
古代蒸发岩	80

地下水和温泉	85
第六章 可燃性矿产	89
石油	89
石油矿床中夹杂的气体	92
煤	94
第七章 外生自然硫矿床	96
总论	96
同生矿床	97
后生矿床	101
在成因上有争议的矿床	106
第八章 火山活动产物	110
总论	110
高温气体	111
火山区的低温喷气孔和温泉	113
自然硫	116
活火山区的外生硫酸盐	120
第九章 火成岩	122
超基性岩和基性岩	122
酸性侵入岩和伟晶岩	126
喷发岩	127
小结	128
第十章 金属矿床中的硫同位素分馏	130
硫源	130
硫同位素变化特点和分馏趋势	133
热液中的硫同位素分馏	136
深成硫化物-硫酸盐组合	141
变质作用中的硫同位素性状	146
第十一章 铜镍矿床	151
第十二章 黄铁矿类矿床	161
关于成因的概念	161
前寒武纪岩层中的黄铁矿类硫化物矿层	162
古生代、中生代和新生代火山-沉积岩层中的黄铁矿类硫化物矿层	166
沉积岩层中的黄铁矿类硫化物矿层	180
黄铁矿类矿床硫同位素组成的基本特征	186
第十三章 钼矿床	189
第十四章 层状铜矿床和铅锌矿床	195
红色砂岩中的铜和铀矿床	195
层状铅锌矿床	202
不同类型硫化物矿床中硫同位素比值的对比	212
第十五章 沉积壳和地壳中的硫同位素组成	216
参考文献	221

第一章 硫同位素分馏的物理-化学作用

硫的稳定同位素

硫有四种稳定同位素,其相对丰度为: S^{32} ——95.1%, S^{33} ——0.74%, S^{34} ——4.2%, S^{36} ——0.016%。

地球样品中硫的同位素比值有微弱的变化。同时当同位素之间的质量百分数差异加倍时,同位素比值的百分数差异也加倍 (Thode et al., 1949)。例如,若样品的 S^{32}/S^{34} 比值与标准相差 1%,那么这一样品的 S^{32}/S^{36} 比值就必然与标准相差 2%。地球样品中同位素的这种分配证明,同位素分馏的原因不是核反应,而是物理和化学作用。因此,地球样品中硫的同位素组成就只用两种同位素的比值表示。

在地球化学研究中,一般考虑分配最广泛的 S^{32} 和 S^{34} 这两种同位素的比值, δS^{34} 则是这一比值的另一种更方便的表示形式。 δS^{34} 是用千分数表示的,它代表样品同位素组成与标准之间的差异。同位素比值和 δS^{34} 值之间的关系如下:

$$\delta S^{34}(\text{‰}) = \frac{S^{34}/S^{32}_{\text{样品}} - S^{34}/S^{32}_{\text{标准}}}{S^{34}/S^{32}_{\text{标准}}} 1000. \quad (1)$$

国际标准是凯尼昂迪布洛陨石的陨硫铁硫,它的 S^{32}/S^{34} 比值一般为 22.22 ($S^{34}/S^{32} = 0.045$), δS^{34} 为 0.00 (Jensen, 1962)。当 δS^{34} 值具正号时表示样品硫比陨石富集同位素 S^{34} , 具负号时表示样品硫比陨石富集同位素 S^{32} 。

在早期的硫同位素地球化学研究中,不少学者的分析结果是相对于各自的实验室标准而言的 ($\delta S^{34}_{\text{样品相对于实验室工作标准}}$)。为了把这些资料换算成相对于陨石标准的数值,必须知道工作标准与陨石标准的同位素组成差异 ($\delta S^{34}_{\text{工作标准相对于陨石标准}}$)。其换算公式如下:

$$\delta S^{34} = \left(1 + \frac{\delta S^{34}_{\text{工作标准相对于陨石标准}}}{1000} \right) \delta S^{34}_{\text{样品相对于实验室标准}} + \delta S^{34}_{\text{工作标准相对于陨石标准}}. \quad (2)$$

同位素分馏的原因

元素的化学性质和某些物理性质决定于原子核周围的电子壳层的数目和结构。对于轻元素,外部壳层具有重要意义。电子壳层与核的距离取决于核电荷,而这种核电荷对同一个元素的所有各种同位素都相同。同位素核的质量差异对外部电子壳层的作用是很小的 (Меландер, 1964)。看来只有氢例外,氘那个唯一的电子的轨道半径比氕电子的轨道半径略小。由此可见,分子中原子间的距离及束缚着原子的力,几乎与引起同位素置换的原子质量变化无关。

假如研究分子中原子的振动,那么质量差异就有重要意义了。此外,原子的质量数对化合物的一系列物理常数和热力学函数都有重大影响。因此,在扩散、结晶、熔融和溶解这样一些物理作用中,以及一些单向和平衡的化学反应中就发生了某种同位素分馏。

同位素质量的相对差异愈大,同位素分子在化学和物理性质上的差异也愈大。正如所料,在各种作用中,氢的同位素分馏最强,因氢中氘的质量超过了氕质量的 100%。对硫的 S^{32} 和 S^{34} 两种同位素,这种质量差异近 7%。

在多数情况下进行分馏的单位不是单个原子,而是多原子的分子。这种同位素分子在质量上的差异,同它们的分子量相比,显然是很小的。然而,正是这种很小的分子量差异却导致了轻元素明显的同位素分馏。可以推论,象硫、氧和碳这些元素,其同位素含量的变化,在天然样品中可达 10%。

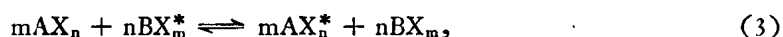
在地表水中,氢和氧同位素组成的变化取决于物理作用—— H_2O^{16} 分子的优先蒸发和 D_2O^{18} 分子的优先冷凝。地质作用中的硫同位素分馏,主要依赖化学反应——高温条件下的同位素交换平衡作用(同位素热力学效应)和常温条件下的单向化学反应(同位素动力学效应)。

同位素的热力学效应

尤里和格雷夫(Urey, Greiff, 1935) 首先指出,含有不同同位素的化合物的热力学参数(自由能 F 、热力势 Φ 和熵 S 等)决定了元素的同位素化学性质上的差异,这种差异就导致了同位素交换反应过程中的明显分馏。

提出“同位素交换反应”这一术语的原因在于,只有借助于“示踪”原子的帮助才能发现这种作用。这种同位素交换反应的特点是,反应物质的浓度恒定,只发生组分间元素的同位素再分配。同位素再分配取决于,由同一元素的不同同位素组成的分子在能级上的微小差异。

典型的交换反应可以写成:



式中, X 和 X^* 为在分子 AX_n 和 BX_m 之间进行交换的同位素原子。

方程式指出,由于交换作用,化合物 AX_n 富集了同位素 X^* , 化合物 BX_m 富集了同位素 X 。这种反应的特点可以用平衡常数 K 来描述,平衡常数可写为:

$$K = \left[\frac{AX_n^*}{AX_n} \right]^m : \left[\frac{BX_m^*}{BX_m} \right]^n. \quad (4)$$

由热力学可知,对于能用理想气体方程式描述其特点的物质,这常数可以表示成统计和的形式:

$$K = (Z^*/Z)_{AX_n}^m : (Z^*/Z)_{BX_m}^n. \quad (5)$$

这样,平衡常数的计算就简化为,计算参加反应的所有化合物的状态统计和。

对于含有不同同位素的分子,统计和比值的计算可以简化,因为这种分子在平移能、旋转能、电子激发和自旋能变化上差异不大。正如尤里和里顿伯格(Urey, Rittinberg, 1933) 及比奇里森和迈耶(Bigeleisen, Mayer, 1947) 所指出的,计算可以简化为,求进行着交换作用的分子中两种同位素状态振动和的比值:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{S}{S^*} \prod_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{u_i^*}{u_i} \right) \left(\frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \right) \left(\frac{1 - e^{-u_i}}{1 - e^{-u_i^*}} \right), \quad (6)$$

式中, S 为分子的对称数,即当分子围绕各自对称轴旋转 360° 时显示出的那种难以分辨

其位置的数目;数 $3n - y$ 表示含 n 个原子的分子中振动子的数目; $U = \frac{hc\omega_i}{RT}$, ω_i 为分子第 i 个振动的主频率(厘米⁻¹), h 为普朗克常数, R 为玻耳兹曼常数, c 为光速, T 为绝对温度。在含有三个以上原子的复杂分子里 ($n > 3$), 有 $3n - 6$ 个自由度同振动能相当。在线状分子里有 $3n - 5$ 个自由度同振动能相当。

对于复杂分子的实际计算,尤里(1947)提出了更简单的公式:

$$\ln \frac{Z^*}{Z} = \sum_i^{3n-6} \ln \frac{u_i^*}{u_i} + \sum_i^{3n-6} \delta_i \coth X_i, \quad (7)$$

式中, $X_i = \frac{u_i + u_i^*}{4}, \delta_i = \frac{u_i - u_i^*}{2}。$

比奇里森和迈耶 (Bigeleisen, Mayer, 1947) 引出一个更为简单但不太精确的式子:

$$\frac{Z^*}{Z} = 1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i, \quad (8)$$

式中, $\Delta u_i = \frac{hc}{kT}(\omega_i - \omega_i^*), G(u_i) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} - \frac{1}{e^{u_i-1}}。$

根据(8)式可以计算出与不同 u_i 值相当的一系列 $G(u_i)$ 值 (Рогинский, 1956)。

这类计算不仅适用于化学平衡,而且也适用于物理平衡,例如固体和液体的平衡。在这种条件下,对于结晶物质要专门研究两种类型的原子振动,即爱因斯坦型原子振动(E)和德拜型原子振动(D)。

按照酒井 (Sakai, 1968) 意见,可以把固体物质统计和之比值写为:

$$\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right) = N^{-1} \left[\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)_D + \ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)_E \right] = N^{-1} \left[\sum_i^D G(u_i) \Delta u_i + \sum_i^E G(u_i) \Delta u_i \right], \quad (9)$$

式中, N 为晶体分子中的原子数。对于微小的 u_i 值,函数 $G(u_i)$ 接近于 $\frac{1}{24} \Delta u_i^2$,所以式子可以简化为:

$$\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)^E = \frac{1}{24} (hc/kT)^2 \Delta \omega_i^2 = \frac{1}{24} (hc/2\pi kT)^2 \Sigma \Delta \lambda_i, \quad (10)$$

式中, $\lambda_i = 4\pi^2 \omega_i^2$ 。同样可以简化 $\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)^D$,但方程式(10)中的 ω_i^2 用 $\frac{3}{5} \nu_m^2$ 代替,这里的 ν_m 为最大的德拜频率。这样, $\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)^D$ 可以写成:

$$\ln \left[\frac{Z^*}{Z} \right]^D = \frac{3}{40} \frac{\Delta \theta_D^2}{T^2}, \quad (11)$$

式中的 $\Delta \theta_D = \theta_D^* - \theta_D$, θ_D 为晶体的德拜温度。

如果用自然坐标系描述硫原子的运动,那么 λ 值的和可以写为:

$$\Sigma \lambda_i = k_s/m_s + k_x/m_x + k_y/m_y + \dots, \quad (12)$$

式中的 k_s 为硫位移不大时力的常数, m_s 为硫原子质量,而 k_x, k_y, m_x, m_y 为同硫连接的原子的力常数和质量。由同位素代换决定的 $\Sigma \Delta \lambda_i$ 数值,可以用方程式

$$\Sigma \Delta \lambda_i = k_s \Delta m_s / m_s m_s^* = \Sigma \lambda_i \Delta m_s / m_s (1/\beta), \quad (13)$$

计算。其中 $\Delta m_s = m_s - m_s^*$, $\beta = (1 + k_x m_s / k_s m_s + \dots)$ 。联立方程式(13)和(10),

酒井 (Sakai, 1968) 得出:

$$\ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right)^E = 1/24 (\Delta m_i / m_e) (1/\beta) (hc/kT^2) \Sigma \omega_i^2, \quad (14)$$

若物质的振动光谱已知时, 那么这个式子是可以计算出结果的。

这样, 同位素平衡常数的计算就简化成求状态振动和的比值, 正如上述方程所示, 这一比值是温度和振动频率的函数, 振动频率又决定于光谱资料。

正如方程式 (8) 所示, 温度升高时 Δu_i 值趋近于零, 统计和之比趋近于 1。但应指出, 在很高的温度下不应当发生由同位素交换引起的同位素分馏, 而只发生体系内分子间的同位素等概率分配。在这种条件下, 平衡常数为决定于对称数的极大值 K_0 :

$$K_0 = (S/S^*)_{AX_n}^n : (S/S^*)_{BX_m}^m. \quad (15)$$

由交换反应引起的分馏效应用同位素分馏系数 α 描述最方便。 α 值决定了在热力学平衡时某种组分中各种同位素的富集程度:

$$\alpha = \frac{([X^*]/[X])_{AX_n}}{([X^*]/[X])_{BX_m}}. \quad (16)$$

联系 α 和 K 得:

$$\alpha = \sqrt[n]{K/K_0}. \quad (17)$$

如果每个分子中只有一个原子进行同位素 X 和 X^* 的交换, 那么平衡常数就与分馏系数一致了。

如果采用前面所述的符号, 那么分馏系数为:

$$\alpha \approx 1 + [\ln(Z^*/Z)_{AX_n} - \ln(Z^*/Z)_{BX_m}]. \quad (18)$$

分馏系数与进行同位素分馏的两种化合物的 δS^{34} 值有关, 其关系如下:

$$\alpha \approx 1 + (\delta S_{AX_n}^{34} - \delta S_{BX_m}^{34}) \cdot 10^{-3}. \quad (19)$$

塔德奇和索德 (Tudge, Thode, 1950) 首先利用一系列硫化物的主频率计算出统计和的比值后, 又根据这些比值计算了硫的许多交换反应在 0°C 和 25°C 时的平衡常数。后来, 酒井 (Sakai, 1957, 1968) 考虑了更高的温度, 对一系列结晶硫化物计算了统计和的比值及平衡常数。酒井的结果列于表 1 和图 1。

如表所示, 在平衡条件下, 同位素 S^{34} 最宜按 S^{2-} 、 S^0 、 SO_2 、 SO_3 、 SO_4^{2-} 这一顺序富集在氧化状态高的硫氧化合物中。

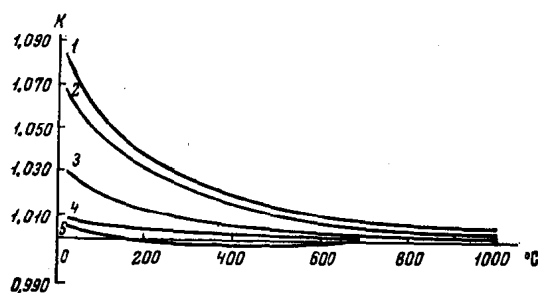


图 1 同位素交换反应平衡常数与温度的关系

1. $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$; 2. $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$; 3. $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$;
4. $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{PbS}$; 5. $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$

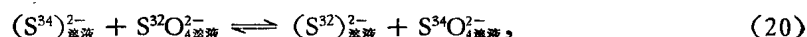
表 1 硫化合物的同位素性质(酒井, 1968) $1000 \ln \left(\frac{Z^*}{Z} \right) (\%)$

化合物 \ 温度 °K	300	400	500	600	700	800
SO ₄ ²⁻ 水中	82.1	51.7	35.2	25.3	18.8	14.0
SO ₃ ²⁻ 水中	71.2	43.1	28.6	20.4	15.2	11.7
SO ₂ 气	43.0	27.6	19.1	13.9	10.6	8.2
H ₂ S	13.0	8.9	6.6	5.1	4.0	3.2
HS ⁻ 水中	9.2	6.7	5.1	3.7	3.0	2.4
S ₈ (1/8)*	15.8	8.9	5.7	4.0	2.9	2.2
S ₂ (1/2)	10.1	6.0	4.0	2.8	2.1	1.6
FeS ₂ (1/2)	18.4	10.9	7.0	4.8	3.6	2.7
黄铁矿						
ZnS	14.3	8.0	5.2	3.6	2.6	2.0
SiS**	12.8	7.5	5.0	3.5	2.6	2.0
PbS	3.6	2.0	1.3	0.9	0.6	0.5
S ²⁻ 水中	0	0	0	0	0	0

* 300°K 时的数值是塔德奇和索德 (1950) 对斜方硫计算的, 其他温度下的数值是按与 $1/T^2$ 成比例的变化法则求得的。

** 哈尔斯顿(1964)的资料

在相互建立起平衡的条件下, 若硫化合物的氧化程度差异愈大, 则分馏系数也愈大。预料, 硫同位素的最大分馏出现在下列平衡中:



当温度为 27°C 时, $K = 1.082$ 。

与水溶液相比, 结晶物质的 SO₄²⁻ 原子团内硫原子的振动能变化极其微小, 所以可以认为, 硫酸盐矿物的同位素性质与硫酸盐离子相接近 (Sakai, 1968)。在室温下于溶液中发生的平衡结晶作用中, 能看到矿物轻度富集同位素 S³⁴ 的现象, 其顺序如下: 铅矾、重晶石、天青石、石膏、硬石膏。应当强调, 在硫化物的高温缓慢共结晶和重结晶作用中, 硫同位素有明显的分馏。按理论计算 (Sakai, 1968; Bachinski, 1969), 硫化物中同位素 S³⁴ 含量减少的顺序为: 辉钼矿、黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、铜蓝、方铅矿、辉铜矿、辉铋矿、辉铊矿。

同位素的热力学效应的理论计算具有很重要的意义, 假若在一定的硫化合物间已经建立起同位素平衡, 那么这种计算既能说明分馏的可能性, 也能相当准确地估价其平衡常数。但应注意, 这种计算丝毫不能说明平衡是否可以建立, 因为热力学只研究化学平衡本身, 不涉及导致平衡的化学反应过程。只有在化合物间发生了同位素交换时, 同位素平衡才能建立。为了证实由热力学效应引起的同位素分馏的可能性, 进行了有关阐明同位素交换的可能性以及研究同位素交换速度的实验。当交换速度很快时, 同位素平衡就可以建立, 且通过实验可以确定出平衡常数。

地质作用是个漫长的过程。如果能通过实验确定出化合物间的同位素交换速度, 且这种速度能说明同位素平衡在一定的地质时期内可以建立, 那么研究这些化合物时就可考虑应用由计算所得出的平衡常数。在某些条件下, 很难用实验确定出两种化合物直接交换的速度。例如, 当温度低于 500°C 时, 平衡



向右进行, H_2S 和 SO_2 的分压是这样小, 以至分离出来的硫的数量不够用做同位素分析。当研究每个组分同硫的交换 $\text{H}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_1} \text{S}$ 和 $\text{S} \xrightleftharpoons{K_2} \text{SO}_2$ 时, 就避免了这一困难。如果 H_2S 和 SO_2 都能很快地分别与元素硫交换同位素, 那么它们本身之间也应当能很快地进行交换。这时, H_2S 和 SO_2 间的平衡常数与反应过程无关。

对地球化学中同位素交换的可能性的研究具有重要意义, 因为这种研究可以评价单个矿物中硫同位素组成的保存状况, 而与它们的形成时间无关。

同位素的动力学效应

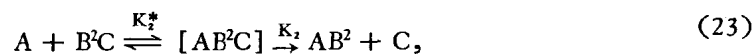
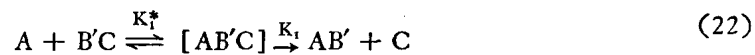
含有同一元素的不同同位素的分子, 在化学键能上是略有差别的, 所以反应发生时就要求有不同的活化能。这种微小差别对化学反应速度是有影响的。同位素对反应速度的这种影响就称同位素的动力学效应。

在常温下, 在多数情况下, 含有轻同位素的分子参加反应的速度要比含有重同位素的分子快。所以, 如果含有不同同位素的分子的混合物参加了反应, 那么首先形成的那部分产物一般富集轻同位素, 而残余物则富集重同位素。反应完成以后, 同位素的分配取决于物质的平衡及热力学分馏系数(在同位素交换条件下), 而与反应速度无关 (Варшавский, Вайсберг, 1957)。

研究同位素对反应速度的影响一般从两种观点出发, 即经典动力学(碰撞理论)观点和中间状态理论(统计方法) (Бродский, 1957; Рогинский, 1956)。为了用前述状态统计总和的比值表示同位素效应, 需要简要地研究一下后一种方法。

绝大多数化学反应是分阶段进行的, 而且在许多阶段都可能是可逆的。即使不可逆阶段也要通过所谓活化中间络合物的形成来进行。

一般把各种同位素分子的反应表示成下列形式:



式中 K_1 及 K_2 分别指含轻同位素和重同位素的分子通过中间络合物进行反应时的速度常数。 K^* 是所形成的中间络合物和原始物质相互反应时的热力学平衡常数, 此平衡常数可以用相应的统计和的形式表示。

根据化学反应绝对速度的统计理论 (Глестон. и др., 1948), 反应速度常数可以适当简化为:

$$K_1 = x \left[\frac{RT}{2m^*} \right]^{1/2} K_1^* t^{-1}, \quad (24)$$

式中 R 为玻耳兹曼常数, m^* 为中间络合物沿坐标分解的有效质量, t 为中间络合物存在时间的倒数, x 为传递系数, 反映出活化络合物分解为原始反应物质和最终产物的几率。

正如比奇里森所说 (Bigeleisen, Mayer, 1947; Bigeleisen, 1949), 一般用分馏系数 α 表示同位素动力学效应中的同位素分馏, 它取决于轻同位素和重同位素反应速度常数的

比值:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \left(\frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{1/2} \frac{t_2}{t_1} \frac{K_1^*}{K_2^*} \quad (25)$$

假若含有不同同位素的中间络合物的存在时间相同,那么 t_2/t_1 为 1。要精确地计算传递系数是很困难的。假设在常温下不同同位素对这个因素的影响不大,尽管这比值比 1 略大或略小,在理论上仍把 x_1/x_2 看作 1。

当把平衡常数 K 表示成统计总和时,那么就得到下列有关分馏系数的方程式:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{S_1}{S_2} \frac{S_2^*}{S_1^*} \left[\frac{m_2^*}{m_1^*} \right]^{1/2} \left[1 + \sum^{3n-6} G(u_{2i}) \Delta u_i - \sum^{3n-7} G(u_{2i}^*) \Delta u_i^* \right], \quad (26)$$

式中,分子 BC 的原子数用 n 表示。在多原子分子里,自由度等于 $3n - 6$ 。而在中间络合物中,自由度等于 $3n - 7$,因为在中间络合物中,原子沿坐标分解的振动被直线运动代替。

根据斯兰特尔 (Slater, 1959) 理论,有效质量(m)与沿分解坐标分布的中间络合物里的原子或原子团的折合质量(μ)相同。比奇里森和伍尔夫斯贝格 (Bigeleisen, Wolfsberg, 1953) 研究了更为复杂的情况,即中间络合物 [ABC] 不发生 B 和 C 间键的简单破裂就在 A 和 B 间形成新键时的情况。在这种情况下,有效质量比可写为:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\frac{1}{M_{B_1}} + \frac{1}{M_{C_1}} + p \left(\frac{1}{M_{B_1}} + \frac{1}{M_{A_1}} \right) + 2p^{1/2} \frac{1}{M_{B_1}}}{\frac{1}{M_{B_2}} + \frac{1}{M_{C_2}} + p \left(\frac{1}{M_{B_2}} + \frac{1}{M_{A_2}} \right) + 2p^{1/2} \frac{1}{M_{B_2}}} \quad (27)$$

式中, p 代表键的形成和破裂的程度, M 是原子和原子团的质量。例如, p 为 0.1 和 ∞ 时,分别指出键在完全破裂,一半形成一半破裂以及完全形成的情况。

动力学同位素效应方程式由二种因数组成: 括号内的因数与温度有关,当温度升高时趋向于 1; 括号前的因数与温度无关。但应指出,高温下的同位素分馏可能是由单向反应造成的。

同位素动力学效应的计算要比同位素热力学效应复杂得多,因为要必须知道中间络合物的结构和频率。一般说来,中间络合物在形式上处于反应物和产物之间,因此可以计算出速度常数比值的两种极值界限。分馏的下限与这样一种情况相当,在这种情况下中间络合物与原始物质相似。这样, $\sum G(u_{2i}) \Delta u_i = \sum G(u_{2i}^*) \Delta u_i^*$, 同位素分馏取决于 $(m_2/m_1)^{1/2}$ 数值,即与温度因数无关。若中间络合物与最后的产物相似,那么就得出分馏的上限。在这种情况下, $\sum G(u_{2i}) \Delta u_i > \sum G(u_{2i}^*) \Delta u_i^*$ 。有时,反应使研究的同位素从化合物中分离出来,因为它在络合物中缺失,所以 $\sum G(u_{2i}^*) \Delta u_i^*$ 一项变成零。不论是第一种情况还是第二种情况,方程 (26) 中括号内式子的值大于 1; 分馏系数也大于 1,即轻同位素分子比重同位素分子反应得快。

如果游离的同位素原子或离子参加了反应,而且只同参加的同位素形成键,那么 $\sum G(u_{2i}) \Delta u_i = 0$, 方程 (26) 括号内式子的值变得比 1 小。在这种情况下, k_1/k_2 这个比值小于 1,这就意味着反应产物富集重同位素。如果在中间络合物中起反应的键比原始化合物稳固,那么就可以观察到这种同位素分馏效应。

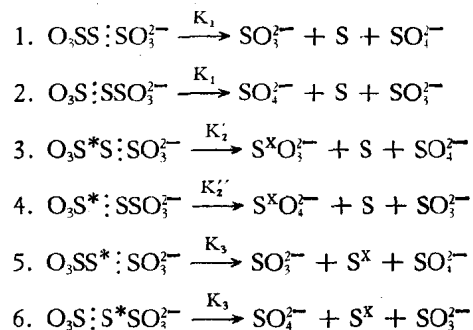
由此可知,同位素的动力学效应的理论计算具有更重要的意义。为了理解所研究反应的进行机理以及控制同位素分馏的阶段,一般要将各中间络合物的理论计算与实验结

果进行对比。

分子内同位素效应

当比较进入同一种分子中的各种同位素间的作用速度时,理论上要适当研究反应的动力学 (Lindsay et al., 1951)。在同一种反应产物中产生的同位素组成的差别称分子内同位素效应。

硫代硫酸盐 (Agarwala et al., 1965) 及连多硫酸 (Agawala et al., 1967) 的分解作用可以当作这类反应的例子。例如,三连硫酸在 HCl 溶液中分解时进行着下列反应:



在反应 3 和 4 中,反应物分子相同,但分解方式不同,反应 3 是 S-S 键的破裂,反应 4 是 S-S* 键的破裂。

对于由反应 3 和 4 表示的分子内同位素效应,理论计算可以大大地简化。因为在这种情况下,反应物由一种同位素分子组成,反应的中间络合物在结构上是相似的,所以在同位素的动力学效应方程式

$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{S_3}{S_4} \frac{S_4^*}{S_3^*} \left(\frac{m_4}{m_3} \right)^{1/2} \left(1 + \sum_{3n-6} G(u_{2i}) \Delta u_i - \sum_{3n-7} G(u_{2i}^*) \Delta u_i^* \right)$$

中, $\frac{S_3}{S_4} \frac{S_4^*}{S_3^*} = 1$, 而 $\sum_{3n-6} G(u_{2i}) \Delta u_i = 0$, $\sum_{3n-7} G(u_{2i}^*) \Delta u_i^* = 0$, 所以分子内同位素效应为

$$\frac{K_3}{K_4} \approx \left(\frac{m_4}{m_3} \right)^{1/2} \quad (28)$$

应当强调,由分子内同位素效应引起的同位素分馏只能在反应完成以后,即在原始物质百分之百的分解以后才能观察到。它们与分子间同位素效应的明显差别也就在这里。

正如三连硫酸分解图所示,同位素分馏的发生不仅依赖于相同同位素分子分解方式的不同,而且也依赖于不同同位素分子反应速度的不同,即同位素组成不相同的各种分子间的相互竞争。

如果,产生这种动力学效应的主要作用是键的破裂,那么就可以利用简化了的公式

$$\frac{K_1}{K_2} \approx \frac{2 \sinh \left(\frac{hc\omega_{1i}}{2kT} \right)}{2 \sinh \left(\frac{hc\omega_{2i}}{2kT} \right)} \quad (29)$$

式中的 $\sinh$ 表示双曲线正弦,它在 $hc\omega_i/kT$ 数值很大时可以写为

$$\sin h(hc\omega_i/2kT) \approx \frac{1}{2}hc\omega_i/2kT. \quad (30)$$

频率 ω_{li} 和 ω_{ri} 分别与含轻同位素和重同位素分子中的断裂键有关。
在许多情况下,理论计算出的同位素效应与实验资料完全相符。

平衡和定向反应中的同位素分馏规律

就同位素的分馏性质而论,化学和物理作用都可以分成两种:平衡作用和定向作用。

同位素分馏一般用所谓分馏因数 β 来描述,它表示两种化合物中同一元素同位素比值之比:

$$\beta = \left(\frac{X^*}{X} \right)_1 / \left(\frac{X^*}{X} \right)_2, \quad (31)$$

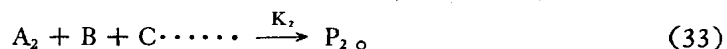
式中之 X 和 X^* 表示同位素分布量。分馏因数说明了一定时间内同位素分馏的情况。定向过程中,分馏因数依赖于已反应物和反应残余物之比例,所以就这一意义而论,它并不能确定同位素分馏。

正如前面所述,化学平衡过程中,化合物间的同位素分布决定于平衡常数,而平衡常数与平衡过程中参加物的浓度无关,只与温度有关。所以,如果在封闭体系中,在各种相或各种反应产物间建立起平衡时,那么在同一温度下,各化合物间同位素组成的差异仍然为常数,而同反应产物数量之比无关。例如,若在高温条件下的封闭体系中把硫化氢缓慢地氧化成二氧化硫,并在其间建立起同位素平衡时,那么二氧化硫将总比硫化氢富集相同数量的 S^{34} (图2)。对于平衡反应,分馏因数 β 同分馏系数 α 是一致的。

用实验求 α 的值有两种方法:1)确定平衡建立后两种物质的同位素组成;2)当交换以前物质的同位素组成和数量已知时,测定平衡达到以后一种物质的同位素组成,然后根据物质的平衡方程式计算 α 值。

在单向反应以及开放体系的平衡过程中,分馏因数永远是起反应物数量的函数,因为有一部分产物在不断地缓慢地丢失。

我们研究这样一种反应,在这种反应中有两种同位素分子 A_1 和 A_2 与物质 B 和 C 起反应生成产物 P ,同时此产物与原始化合物不进行同位素交换。这种反应可表示为



如果含有某种同位素的分子(比如 A_2)的数量比含有另一种同位素的分子(比如 A_1)的数量少得多,那么可以相对地看作是只有一种分子 A_1 参加的反应。这意味着在由 A_2 参与的中间络合物中, A_1 的加入量很小,并不影响 k_2 的确定(Меландер, 1964)。对于这种不可逆反应,同位素分子含量随时间的变化可以用下列方程式表示:

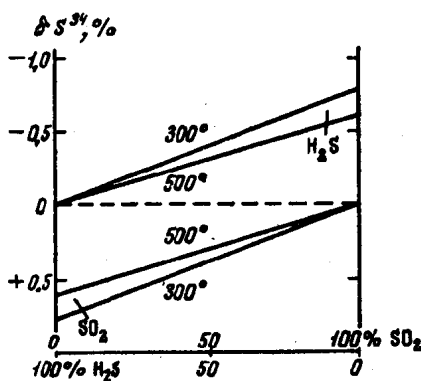


图2 H_2S 和 SO_2 中硫同位素组成的变化与它们的比例及温度的关系

$$-dA_1/dt = k_1 A_1 \dots \quad (34)$$

$$-dA_2/dt = k_2 A_2 \dots \quad (35)$$

如用 a_0 表示开始时 A_1 之浓度, 用 $R_0 = \frac{A_2^0}{A_1^0}$ 表示初始同位素比值, $F = \frac{P_1}{a_0}$ 表示物质起反应的程度, 为方便起见, 再引入 $E = e^{-kt}$ 和 $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$, 那么反应产物中的同位素含量即为:

$$P_1 = a_0(1 - E), \quad (36)$$

$$P_2 = a_0 R_0 (1 - E^\alpha). \quad (37)$$

研究上述有关 α 的方程式可以证明:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(1 - F)}{\ln\left(1 - \frac{FR_0}{P_2}\right)}. \quad (38)$$

当 F 数值很小时, 这方程式可以简化为:

$$\alpha = \frac{R_0}{R_p}.$$

由此可见, 如果由于单向反应只形成一小部分产物 (约 1—2%), 那么当确定了初始物质和分解产物中的同位素组成后, 就可求得分馏系数 α 。后者可以阐明该反应中同位素分馏的可能性。

反应物同位素比值 (R_A) 和产物同位素比值 (R_P) 对反应程度的依赖关系, 可以分别用方程式

$$R_A = \frac{A_2}{A_1} = R_0(1 - F)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}}, \quad (39)$$

$$R_P = \frac{P_2}{P_1} = R_0 \frac{1 - (1 - F)^{\frac{1}{\alpha}}}{F}, \quad (40)$$

来表示。

方程式 (39) 与描述蒸发过程中同位素分馏情况的瑞利公式相似 (Бродский, 1957)。在这种物理作用中, 同位素分馏是以不同同位素组分的挥发性差异为基础的。 α 值为在气相中分配量少的同位素含量与液相中该同位素含量的比值。

显然, 用方程式 (39) 和 (40) 描述的物质及其变化产物的同位素组成变化规律, 也是所有单向的化学和物理作用的特点。这些方程也可用于描述开放体系中的平衡反应。例如, 在 $H_2S \rightleftharpoons SO_2$ 平衡体系中, 当 H_2S 逐步结合为硫化物, 并离开平衡体系时, 那么这些方程就可用于确定这种平衡体系中气体总硫同位素组成的变化。

图 3 就表明了, 当 α 值确定时, 反应产物和原始物质的同位素组成随单向反应过程而变化的情况。由图所示, 每一时刻分解的产物, 其同位素组成都与原始化合物相差 α 值。当过程进行了 60% 时, 产物中的同位素组分就比原始化合物富集了重同位素。总反应产物的同位素组成, 在作用开始时与原始化合物差别很大, 但随着作用的进行, 就逐步与原始化合物接近了。残余物中同位素组成的变化最大, 而且, 残余物愈少, 愈富集某一种同位素。

由此可见, 为了确定出数值不很大的分馏系数, 最好使反应进行到底, 达 90—95%,