

# 国内理论及计算地球化学十年进展

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

**摘 要:** 理论及计算地球化学使用物理、化学、数学的理论和方法, 通过计算模拟等方式, 来研究地球物质的化学成分、物理状态和动力学过程。它提供从微观到宏观多尺度时空范围内的研究手段, 是很多地球科学分支之间的纽带和桥梁。本文简要回顾了国内该领域近十多年以来的进展情况。

**关 键 词:** 计算地球化学; 量子化学计算; 分子动力学; 状态方程; 地球化学动力学

**中图分类号:** P599    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1007-2802(2013)05-0531-13

## Ten-year Progress in Theoretical and Computational Geochemistry in China

LIU Yun

*State Key Laboratory of Ore-deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

**Abstract:** Theoretical and computational geochemistry uses theoretical methods from physics, chemistry and mathematics to study chemical compositions, properties and kinetic processes of Earth materials, especially via the aid of computational modeling. It provides bridges for gaps of geological problems at different scales. This paper reviews the ten-year progress in theoretical and computational geochemistry in China.

**Key words:** computational geochemistry; quantum chemistry calculation; molecular mechanics; equation of state; geochemical kinetics

基础研究的竞争是全球性的, 各国科学家往往专注于同样的项目, 竞争的焦点在于率先开辟重要科学问题的新的解决方式和建立某个方向的核心理论基础。长期的实践表明, 只有实验和理论紧密结合才能使科学问题得到最快的解决, “理论及计算地球化学”这一学科在前沿基础科学问题研究中起着极为关键的作用。

“理论及计算地球化学”使用物理、化学、数学的理论和方法(包括量子力学、统计力学、热力学和流体力学等), 通过解析和升华实验数据、发现定理和公式、建立物理化学模型以及进行计算模拟验证等方式, 来研究地球物质的化学成分、物理状态和动力学过程。它提供从微观到宏观多尺度时空范围内的研究手段, 是很多地球科学分支之间的纽带和桥梁。它的研究范围主要包括: ①基于量子力学或统计力学, 在原子和分子级别上进行的物质性质

计算和理论研究; ②基于热力学或物理化学, 对物质的宏观性质进行的计算和理论研究; ③基于热力学、流体力学或数学模型, 对宏观地质体系的动力学过程进行的计算和理论研究。这三个方面的工作, 为人们提供了从原子、分子级细节机理到宏观过程的解释和预测。

在近十多年期间, 国内理论及计算地球化学领域发生很大变化: 一是由于计算机硬件条件得到大幅改善, 一些物理化学性质的计算瓶颈被突破; 二是因为一些相关方向的研究者被引进回国; 三是因为多数基础地学研究者都了解到实验和理论相结合的重要性, 他们都或多或少地兼做理论计算。因此, 目前从事理论计算工作的队伍越来越壮大, 这是国内地球化学研究的一个新趋势。如果反观在化学、物理等领域从事理论计算人员的生长情况, 这个趋势是同别的基础学科保持同一方向的。

收稿日期: 2013-07-02 收到, 07-18 改回

第一作者简介: 刘耘(1968—), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 理论及计算地球化学。E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn.

由于理论及计算地球化学这个领域跨度非常大,涉及的研究方法和具体的应用方向繁多,笔者恐难全面概括总结其进展和全貌,本文的总结仅限于笔者自身的认识。总的看来,如果对比前十年,该领域有了跨越式的变化,出现较多的在国际上可以骄傲的特色和亮点,它无疑属于国内这十年发展最快的地学分支领域之一。

## 1 基于量子力学和统计力学的理论和计算研究

### 1.1 高温高压下矿物性质的计算

由于实验条件的限制,对地球深部处于极端温压条件下物质的种类和状态的研究不得不依赖(或部分依赖)于理论计算,因此,对地球内部处于极端高温高压下的物质性质的计算,一直就是理论及计算地球化学领域的传统主研方向。该方向在国外拥有较多的杰出科学家,属于历史较久、学科底蕴浓厚的方向。它的一个特点是,很多这个方向的研究者具备物理、化学、数学、材料科学或计算机科学的背景,他们往往将别的基础学科的最新成果,很快应用到地球深部物质性质的研究中。由于这一方向不言而喻的重要性,国内一些课题组也逐渐加入到其中,目前主要有中科院地质与地球物理研究所、南京大学地球科学系、北京大学地质系、中国科学技术大学地空学院和中国地震局地震预测研究所等单位的研究者。

中科院地质与地球物理研究所张毅刚研究员课题组,研究兴趣集中于高温高压下熔体的物理化学性质,他们使用经典分子动力学方法,对一些熔体体系的物理性质进行了研究,其中对铁镍合金的熔体的粘度研究<sup>[1,2]</sup>,与第一原理分子动力学的结果(如 de Wijs 等<sup>[3]</sup>)一起证实了外核具有较小的剪切粘滞度;他们对  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  和石英成分的硅酸盐熔体的粘度、熔体结构、扩散系数进行了研究<sup>[4,5]</sup>,并以石英熔体为例,探讨了模拟体系的尺寸,对自扩散系数和粘度结果的影响<sup>[6]</sup>。2005年以后,他们开始对高温高压下固体矿物的物理性质进行计算,包括对秋本石(akimotoite)的弹性常数进行分子动力学的计算,以研究其各向异性,他们发现秋本石具有强烈的各向异性,控制了上下地幔交界处岩石的各向异性特征,并将结果应用到判断物质流动方向的动力学研究中<sup>[7]</sup>。他们还计算了  $\text{CaSiO}_3$  成分的钙钛矿(perovskite)从 300 K 到 2800 K,以及从 0 到 143 GPa 压力下的体积,并使用这些数据评判几个常用状态方程的准确性,发现

最合适状态方程是 Keane 和 Holzapfel 状态方程<sup>[8]</sup>。他们发现  $\text{CaSiO}_3$  成分的钙钛矿同  $\text{MgSiO}_3$  成分钙钛矿的绝热体模量很接近,因此,从地震波速中无法区分二者,使得  $\text{CaSiO}_3$  成分的钙钛矿好像是隐形的。他们还使用  $\text{MgO}$  为例,研究了等热体模量对压力的一阶导数与温度的关系,发现这个导数同温度的强烈依赖关系<sup>[9]</sup>。

张毅刚和郭光军<sup>[10]</sup>使用了一种特殊设计的“两相的”从头计算分子动力学,对硅酸盐熔体和液态铁之间的相互作用进行了高温高压下的模拟,以模拟地球形成早期核幔分异过程,这一过程导致主量元素 Si 和 O 在硅酸盐熔体和液态铁之间的分配。他们发现,在岩浆洋底部的温压条件(39 GPa 和 3116 K)和整体地球成分所控制的氧化还原条件下,液态铁含有 2.7% 的硅和 0.5% 的氧。

关于地核中轻元素的含量是另一个充满争议但又非常重要的科学问题,如,尽管人们相信地核中应该含有碳,但到底有多少却无法确定。另外,碳含量强烈影响到其它亲铁和亲铜元素进入地核的量,因此弄清碳含量成为一个连带很广的关键问题。现有关于地核碳含量的数据差别很大,达到一个数量级的差别(十多倍),造成认识的混乱。张毅刚和尹庆柱<sup>[11]</sup>同样以“两相的”第一性原理的分子动力学方法研究了碳和其它一些轻元素(N, H, He, P, Mg, O, Si)在地核中的含量,他们模拟了岩浆洋底部的温压条件下,液态铁和硅酸盐熔体中这些元素的分配,他们发现地核中的碳含量不高,因而其对其它亲铁、亲铜元素进入地核的影响有限<sup>[11]</sup>。

北京大学地质系刘曦、巫翔等人,不仅从事高温高压的实验研究,也开展了出色的理论计算工作。刘曦课题组邓立维博士使用基于第一性原理的密度函数理论和平面波的方法,计算了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的高温高压物理性质<sup>[12,13]</sup>,之后,开展了不同成分的长石在高温高压下的物理性质及可能的相变计算研究<sup>[14,15]</sup>。他们提供了大量的证据,弄清了具有长石成分的一系列物质随温度压力升高而进行相变化的途径,可用于解释钾、钠长石随板块俯冲到上地幔而发生的相变行为和物理性质改变。他们澄清了一个长期的争论,即锰钡矿结构的  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (玲根石),是否在下地幔是一个平衡相? Deng 等<sup>[14]</sup>的计算结果表明,玲根石不可能是一个稳定相,因而纠正了一个长期的错误认识。北京大学巫翔课题组也开展了高压下  $\text{TiO}_2$  和  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{P}$

稳定构型的计算,他们使用基于全电子密度函数理论的静态计算方法,通过对比能量,鉴别了高压下上述物质最可能的稳定结构<sup>[16,17]</sup>。他们还使用实验和理论计算结合,研究了具 CaGeO<sub>3</sub> 成分的钙钛矿的物理性质和相变条件<sup>[18]</sup>。

南京大学尹坤、周会群对钙铁结构和钙钛结构的含铝矿物(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分)的弹性常数、状态方程和热力学性质进行了详细的计算研究,并建议使用压力校正方法,提高基于 GGA 方法的计算精度<sup>[19]</sup>。

中国地震局杜建国等最近开展了几个基于第一性原理的分子动力学计算,他们研究了无水和含水镁橄榄石的结构和弹性性质,以及水对波速和镁橄榄石相稳定区域大小的影响<sup>[20,21]</sup>;他们最近还把类似研究应用到无水和含水的 β 相橄榄石(wadsleyite 石)和 γ 相橄榄石(或称林伍德石)上<sup>[22,23]</sup>。

由于计算在高温高压研究中的重要作用,以及更加重要的是最近中国对高温高压研究的最新布局,可以预见,未来国内有非常多的研究者从事高温高压计算,尤其是一些在国外专门从事计算的研究者陆续回国工作,他们会逐渐成为该方向国际上的主要力量之一。

## 1.2 流体物种及性质的计算

在基于最新一代同步辐射光源的 X 射线技术(如 XANES、μ-XANES、XAS、XERT、EXAFS 等)真正能够完成对流体中微量金属物种的赋存状态精确鉴定前,依靠理论模拟仍然是一个必须的阶段,尤其是对一些具有不稳定、变价络合物状态的金属,它们在高温高压下,与 S<sup>2-</sup>、HS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 等阴离子(团)在溶液中形成的微量的二元、三元物种形式,仍然是目前从实验上难以精确确定的问题,然而,这样的信息,又是研究金属在地质流体中迁移和沉降的前提,是矿床学、环境地球化学、有机地球化学、海洋化学等学科的基础知识。

南京大学刘显东、陆现彩、王汝成等人的主要研究兴趣之一就是流体中物种赋存状态计算模拟。他们使用基于第一性原理的分子动力学方法,研究了 Au、Ag 等金属元素在高温高压成矿流体中的存在形式,提供准确的物种信息<sup>[24,25]</sup>。这种利用分子动力学研究高温高压下地质流体物种的方式,最近成为计算地球化学领域的一个热点方向,涌现大量文献,而刘显东等人的工作是同国际前沿同步的。Liu 等<sup>[24]</sup>采用第一性原理的分子动力学方法研究了地质流体中, Au<sup>+</sup> 与 HS<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>S 所形成的配合物种类,发现 Au<sup>+</sup> 趋向于形成二次配位结构,并排除了

前人提出的 AuHS(H<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> 四次配合物的可能性。Liu 等<sup>[25]</sup>采用第一性原理的分子动力学方法及 metadynamics 的新技术,对地质流体中 Ag<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O 和 Ag<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> 络合物的形式进行了研究,发现随温度升高, Ag<sup>+</sup> 的水分子配位数,将从 4 减小到 3;而在高温下,最稳定的 Ag<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> 络合物是 AgCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 和 AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>。Liu 等<sup>[26,27]</sup>使用“约束型”分子动力学的方法,研究溶液中配合物的热力学稳定性和化学反应动力学,他们研究了含 Si、Al 的小分子集团及碳酸分子的质子化态、解离态、过度态的水化结构,并根据自由能结果计算了它们的酸度值。他们还研究了水合 Y<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的水分子配位数<sup>[28~30]</sup>,发现 Cu<sup>2+</sup> 的配位数是 5 和 6,而通常情况下, Zn<sup>2+</sup> 的配位数是 4、5 和 6,但是随温、压力的升高, Zn<sup>2+</sup> 主要是 4 和 5 配位;他们发现水合 Y<sup>3+</sup> 是八配位的,并计算了它失去每个水分子的水解系数。

南京大学刘显东、陆现彩、王汝成、周会群、徐士进等人还从事了大量粘土矿物层间膨胀性、表面吸附性质的计算工作<sup>[31]</sup>。他们解释了钾离子能阻止粘土矿物(钾蒙皂石)吸水膨胀的原因是<sup>[32]</sup>含一层间水合物的钾蒙皂石是能量最低的,因而很难获得更多水分子加入,而钠蒙皂石的能量最低点含两层水分子,使其层间膨胀的可能性大增。他们用 Monte Carlo 方法计算了 Ar 吸附到针铁矿(010)面以及 2:1 型粘土矿物的四面体片层面的情况,均发现存在两个不同吸附的位置,彼此存在大约几个千焦每摩尔的吸附能差别<sup>[33,34]</sup>。他们使用经验力场和经典分子动力学方法,计算了烷基氨柱撑蒙皂石的情况<sup>[35,36]</sup>,研究无水和有水时,柱撑的形式,以及烷基链长度的影响。蒙皂石常被用于吸收核废料溶液中的铯(Cs),他们使用同样的经典分子动力学方法,计算了铯蒙皂石的一系列性质<sup>[37]</sup>,包括结构、可膨胀性、层间阳离子的可迁移性等,这些结果可以帮助人们了解铯在蒙皂石中的稳定性和影响因素。他们还研究了羧酸盐(比如乙酸盐)吸附到粘土矿物(010)面上的情况<sup>[38]</sup>,他们研究了一个大尺度范围的情况,包括形成 inner-sphere 吸附物和 outer-sphere 络合物的情况,以及形成这些吸附物、络合物对矿物表面结构和性质的改变。

他们使用基于第一性原理的 Car-Parrinello 分子动力学方法,研究了含铁的蒙皂石在氧化状态和还原状态下的结构改变情况<sup>[39]</sup>,发现结构改变很小,但是可以引起层间羟基振动峰位置的改变。他们同样使用基于第一性原理的分子动力学方法,研

究了在粘土矿物层间的水的酸碱性质<sup>[40]</sup>,他们发现,层间电荷密度是影响层间水酸碱性的主要因素,但层间电荷密度达到最大值时,蒙皂石层间水的酸碱度( $pK_a$ )值可以达到大约 11.3。他们同样使用基于第一性原理的分子动力学方法,研究了粘土矿物(010)、(110)型断面和水溶液之间的分子级“介面结构”<sup>[41]</sup>,一个有趣的发现是,对于不同的断面,八面体层的  $Al^{3+}$  和  $Mg^{2+}$  离子在介面上的配位数是不一样的,比如对于(010)型断面, $Al^{3+}$  的稳定配位数可以是 5 和 6,但  $Mg^{2+}$  只能是 5,而对于(110)型断面, $Al^{3+}$  的稳定配位数是 6,但  $Mg^{2+}$  可以是 5 或者 6。他们还研究了四面体片层在断面的酸碱性及受到影响的因素。

他们使用分子动力学研究了甲烷在 Na-蒙皂石层间的水化作用<sup>[42]</sup>,发现层间水的数目是形成稳定甲烷水合物的关键,该水合物的形成至少需要 12 个层间水的参加,而且还需要六个粘土矿物层面上的氧原子,而不同层间电荷密度,也可以通过影响水分子的移动性来影响甲烷水合物的形成<sup>[42]</sup>。

郭光军、张毅刚前期也做过一些流体性质的计算模拟,例如,他们使用经典分子动力学方法,计算了液态水和超冷水(supercooled)的整体粘度(bulk viscosity)和剪切粘度<sup>[43,44]</sup>。

近几年,郭光军等又开始转为研究天然气水合物形成的成笼机理。天然气水合物,又称“可燃冰”,是一种水合数不固定的笼型化合物,其中气体分子被束缚在水分子通过氢键而形成的笼子里,通常在低温高压下稳定存在。天然气水合物研究的一个重要科学问题是它的形成过程和方式,即它形成的成核结晶动力学。这方面的知识有助于人们理解天然气水合物的分布和储藏特点。郭光军等通过分子动力学计算,发现单个的水合物笼子在液态水中的寿命呈对数正态分布,少数笼子的寿命较长,其结果支持前人提出来的团簇成核假说<sup>[45,46]</sup>。郭光军等<sup>[47]</sup>发现单个的水合物笼子在吸附甲烷时,寿命明显增长,因此,他们又提出了吸附导致的成核假说。他们在后续工作中<sup>[48]</sup>,通过计算甲烷和笼子之间的相互作用力,发现该平均作用力在笼子的面心方向上,强度与氢键相当,是控制成核结晶的内在驱动力。郭光军<sup>[49]</sup>分析了甲烷水合壳的笼形程度,以研究非标准水合物的结构。他们在 2011 年<sup>[50]</sup>进一步研发了面饱和和笼子的搜索程序,可以鉴别出不同类型的非标准水合物,如使用他们的程序,可以发现 Walsh 等<sup>[51]</sup>发表在 *Science* 杂志上的天然气水合物的成核轨迹计算模拟结果,其实包含

了上千种笼子类型,而且整体结晶度只达到 0.16,是属于非晶相的。

### 1.3 稳定同位素分馏系数计算

质谱仪技术获得了二十年的高速发展,同位素方法超越许多别的分析方法而成为地球化学主要的研究工具之一。这从近几届 Goldschmidt 大会的情况看,有超过百分之五十的地球化学研究依靠同位素方法,因此对其在技术或理论上的改进,有可能会广泛促进地球化学各个分支学科的发展。

随着质谱仪分析精度的提升,同位素方法中的稳定同位素地球化学,在研究的对象和方式两个方面有了深刻的变化,研究对象从 C、H、O、N、S 同位素体系,扩展到 Li、B、Mg、Si、Cl、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ge、Se、Br、Sr、Mo、Cd、Hg、Tl 等新的“非传统同位素”体系。同时,研究方式也出现了较大变化,涌现了 clumped 同位素方法、multi-elemental 同位素方法(多元素同位素耦合方法)、微小非质量分馏方法、非平衡过程同位素分馏(包含各种梯度下)、超高压下的同位素分馏、各种新非质量分馏机理的研究(如 Hg 同位素极其异常的、三维的非质量分馏现象等)、同位素分支分馏(即增强版 Rayleigh 分馏过程)等新的方式。无论是非传统同位素体系还是这些新兴分支方向,它们的理论基础都较薄弱,大量的理论和计算工作亟待开展。

1.3.1 稳定同位素平衡分馏系数的计算 稳定同位素地球化学的深入研究需要大量“矿物-矿物”、“矿物-分子”、“矿物-流体”之间的平衡分馏系数作为基础,由于实验上获得这些数据较困难,目前这类平衡分馏系数主要通过理论计算获得。稳定同位素平衡分馏系数的计算主要有以下四种方法:

一是由中国科大郑永飞院士在 Schutze 提出的在“增量法”基础上建立的“修正的增量法”<sup>[52~56]</sup>。它主要使用键强作为衡量同位素分馏的指标来对各种矿物进行参数化工作,以几个被实验充分研究的矿物作为参照点,来确定各种矿物之间同位素分馏的相对大小。郑永飞关于氧同位素平衡分馏系数的计算,提供了大量含氧化合物、硅酸盐矿物、碳酸盐矿物和硫酸盐矿物的氧同位素平衡分馏系数<sup>[52~56]</sup>,被广泛应用于众多方向的地学研究中,也为国内地球化学研究赢得了国际声望。Zhao 和 Zheng<sup>[57]</sup>通过对各种主要成岩矿物贡献的加和,还将该方法用于比较岩浆岩之间氧同位素的相对分馏,发现富集氧同位素的顺序是:酸性岩 > 中性岩 > 基性岩 > 超基性岩。Zhou 和 Zheng<sup>[58]</sup>利用实验和理论计算的方法,研究了饱受争议的方解石和文

石之间的氧同位素分馏。郑永飞<sup>[56]</sup>介绍了增量法同别的理论方法的差别,详细对比了各种方法在“碳酸盐矿物—水”之间的氧同位素分馏系数计算的结果,并认为增量法的计算结果同别的方法很接近,也同结果实验值吻合。他还指出,在对比碳酸盐矿物的实验和理论结果时应该非常谨慎,因为碳酸盐矿物生长过程的一些晶体结构调整的因素,有可能造成实验测量同理论计算的差异<sup>[56]</sup>。由于在氧同位素分馏系数上的成功,也有人将“修正的增量法”应用到了硫同位素体系<sup>[59]</sup>。

二是基于“爱因斯坦-德拜近似”方法,该方法将动能的处理分为两个部分,对兴趣原子周围的振动,用爱因斯坦振子处理为内振动,对整个晶格的振动,用德拜光谱近似的方法来处理。该方法曾经被众多国外研究者使用,但是,由于更精确的方法出现,目前已经较少有人使用它,仅刘耘课题组曾经应用于比较几个碳酸盐矿物的氧同位素的相对差别<sup>[60]</sup>。

三是基于声子频率计算(使用密度泛函微扰理论)的方法,该方法直接计算晶体的声子频率,再将声子频率输入 Bigeleisen-Mayer 公式获得矿物的配分函数比率(或 Beta 因子)。这个方法目前采用的人很多,最近南京大学和中国科大的研究者都主要使用该方法。

四是基于分子簇模型的谐振频率计算,再利用原始或修正后的 Bigeleisen-Mayer 公式<sup>[61,62]</sup>进行同位素分馏系数的计算。这种方法的依据是同位素效应的局域性,即一般在三个键之外,由同位素替换产生的效应就消失了,因而可以使用分子簇模型的方法,通过模拟矿物片段来研究处于模型中心部位的同位素替换效应。该方法的优点是:①由于现代量子化学发展的绝大多数技术都是针对分子簇模型的,因而可以轻易地使用更高级别的理论方法进行同位素分馏计算(如考虑非谐效应等一系列高级能量校正);②它可以处理分子、固体、液体、固体中的杂质和“液—固”相界面吸附复合物等一系列体系,而别的方法往往对某些体系的计算存在弱点。Liu 和 Tossell<sup>[63]</sup>最早开始使用分子簇模型进行矿物的同位素分馏性质计算的,他们计算了硼同位素在溶液和白云母等含硼矿物之间的分馏。后来 James Rustad<sup>[64,65]</sup>在 2008 年改进了刘耘的方法,并发表了大量矿物之间分馏的数据,但是, Rustad 的方法仍然存在一些弱点,尤其在模拟“矿物—流体”之间分馏时问题较大,最近,刘耘课题组又改进了这个方法。

以上方法中的后三种,都是依据著名的 Bigeleisen-Mayer 公式<sup>[61,62]</sup>为基础进行同位素分馏计算,该公式是稳定同位素平衡分馏理论的基石,但是,由于该公式基于简谐和刚性转子近似,因而存在一定误差。对 Bigeleisen-Mayer 公式进行各种超越简谐近似的高级校正,把以前忽略的微小的能量项都加进来,就是解决此问题的途径。刘耘课题组进行了一系列在前人工作基础上的改进<sup>[66]</sup>,经过检验和新的修正,提供了七项高级校正的精确的计算公式,并将这些校正编写成一个计算软件(GY09),可以精确地计算各种分子间的同位素分馏。目前,国际上别的研究者最多使用了两、三项校正,而刘耘课题组率先将校正增加至 7 项。增加的这些高级校正,是精确计算低温下氢、硼等同位素体系以及目前新兴的 clumped 同位素分馏的关键。刘琪等<sup>[66]</sup>还指出了很多研究者在使用该公式时的多种错误并提供了正确的方法,这些基础性的工作提高计算同位素分馏系数的精度。

锗(Ge)同位素是新兴的“非传统稳定同位素”,由于这个新同位素体系还没有任何平衡分馏参数,李雪芳等人首次提供了几乎所有重要地质体系的 Ge 同位素平衡分馏系数<sup>[67]</sup>,包括 Ge 在石英、长石、橄榄石、闪锌矿、有机质及海水中 Ge 物种之间的分馏系数。他们发现海水同 Ge 有机物的常温下分馏可以达到 4‰,而同闪锌矿的分馏甚至达到 10‰以上。如此巨大的分馏预示着 Ge 同位素未来的应用前景非常广阔。

铁-锰水合物是自然界水体中最主要的吸附剂(scavenger)或共沉降物之一。研究溶液中的金属离子或金属化合物是以何种形式吸附在铁-锰水合物表面,可以了解这些金属被移除的方式、条件和种类,也最终理解溶液中金属元素的分配形式和同位素分馏,是低温地球化学研究的重要方面,但是,该研究有几个难题:①作为吸附载体的铁-锰水合物本身结构是未知的。对于纯的铁水合物(Ferrihydrite),直到 2007 年 Parise 课题组才首次使用“高能中子衍射+计算模拟”的方式,揭示了其结构。但是,对于真实体系中大量掺杂的铁的水合物(如铁-锰水合物),其结构还是未知的;②“变结构”问题,即不能使用沉积物的结构情况来推测表面吸附物的结构。随着铁-锰水合物的沉降、埋藏和进一步脱水(直到最后变成铁-锰氧化物),吸附的金属杂质的配位数和结构会被调整,因而无法反映吸附时的表面赋存形式;③微量问题,即吸附的金属杂质往往以  $10^{-6}$  和  $10^{-12}$  级别存在,这又增加了鉴定其

赋存形式的困难。

李雪芳和刘耘提出可以使用同位素方法解决上述难题<sup>[68]</sup>。这是因为矿物表面形成“稳定”吸附复合物的时间和同位素交换反应结束的时机吻合,如果出现二键、三键螯合的稳定吸附复合物形式,在低温下,吸附的金属就不再和溶液有同位素交换,此时记录的同位素分馏大小,将由形成的表面复合物的结构和形成时的温度控制,即使随着铁锰水合物的进一步沉降、埋藏、脱水,其保存的同位素信号不变,因而可以使用稳定同位素分馏大小来判定表面吸附物结构。他们利用 Ge 同位素在铁水合物表面的吸附作为一个例子,计算了所有可能存在的表面吸附物的结构及其造成的 Ge 同位素分馏大小,并以之同实验测试的分馏结果对比,鉴别出只有一种吸附物形式能满足这一分馏过程<sup>[68]</sup>。

硒同位素是研究比较多的非传统同位素体系,但是,同样几乎没有任何平衡分馏系数。李雪芳和刘耘精确计算了十几种最主要的含 Se 物种(或矿物)之间的平衡分馏系数<sup>[69]</sup>,以及它们在不同温度下的分馏情况。他们发现 Se 的分馏几乎完全受到价态的控制,氧化态越高,越富集重 Se 同位素,并得到如下的分馏顺序:  $\text{SeO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{HSeO}_3^- > \text{SeO}_2 > \text{selenoamino acids} > \text{alkylselenides} > \text{Se}(0)$  或者  $\text{H}_2\text{Se} > \text{HSe}^-$ 。这一工作毫无疑问对任何从事 Se 同位素研究的人都非常有用。

1.3.2 稳定同位素新兴方向的理论框架建设 化学物理学家们曾经对以往的同位素理论体系做过大量工作,但是,目前地球化学前沿涌现众多的新兴同位素方向,地学领域在同位素方面的发展速度远远超过了化学领域,这造成目前在地学领域发展起来的新的同位素方向在化学领域还没有出现,它们的理论基础还未完全建立,需要大量基于量子力学和统计力学的公式、定理来完善它们。中科院地球化学所刘耘课题组是国际上少数几个地学领域进行这方面研究的课题组。

(1) clumped 同位素理论计算: clumped 同位素方法研究物质中“稀-稀”同位素体的浓度,以获取温度及过程的信息,比如,研究  $\text{CO}_2$  中含量极低的  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  同位素体浓度。这一新的方法是美国加州理工大学 Eiler 课题组最近几年率先开展起来的,是质谱仪技术发展到今天的最精细的体现。由于 Clumped 同位素技术在单相物质测温上的突破, Eiler 教授也因此获得 2009 年地球化学创新奖(Epstein 奖章)。虽然 clumped 同位素方向自 2004 年

以来已经发表 30 篇左右的文章(很多都发表在 Nature、Science 和 PNAS 这样的权威杂志上),其理论框架是王峥嵘等人率先建立的<sup>[70]</sup>,但它的理论研究却较薄弱,还有相当多的理论问题未解决,比如达到平衡的速度问题、现有计算方法过于繁琐、没有近似方法可以处理含等同位素体(isotopomer)的分子(如  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  和  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ )等。

刘耘课题组 2007 年在《矿物学报》上发表了国内第一篇研究 clumped 同位素的文章<sup>[71]</sup>,并在该文中首次将“clumped isotope”翻译为“二元同位素”,以区别研究单一同位素浓度的方法。他们使用量子化学计算获得  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  中的 clumped 同位素性质,该结果接近 Ma 等<sup>[72]</sup>的结果。

Wang 等<sup>[70]</sup>定义了这个领域的两个基本概念:  $\Delta_i$  和  $\Delta_{\text{mass}}$ ,并建立了  $\Delta_i$  和  $\Delta_{\text{mass}}$  的计算方法。曹晓斌和刘耘<sup>[73]</sup>对该计算方法进行了改进,将其中最关键的变量( $\Delta_i$ )的原始定义转换为等价的基于能量的定义,并使一些内在性质和定理凸显出来。Wang 等<sup>[70]</sup>的近似方法有几个局限性,如不能够处理含“等同位素体”的体系、不能处理“单替换同位素体”的  $\Delta_i$  为较大数值的体系等,稍大一些的分子几乎都含有等同位素体,不能处理等同位素体将极大限制计算方法的应用范围。曹晓斌和刘耘提出的近似计算方法无以上缺点。另外,曹晓斌和刘耘的近似方法的精度能够提高到同精确方法的结果非常接近,因为他们的近似方法单方向、系统性地偏离精确值 1% 到 2%,所以可以使用简单的校正处理就能够使结果进一步接近精确值<sup>[73]</sup>。

除了改进计算方法,曹晓斌和刘耘还推导了一些新的公式来描述 clumped 同位素体系的性质和行为。分析了 clumped 同位素的非谐效应、频率计算的校正处理带来的误差等<sup>[73]</sup>。这些工作有助于提高对 clumped 同位素的计算精度和理论解释水平。

(2) 微小非质量分馏研究理论计算: 随分析仪器精度的进一步提高,“微小非质量分馏”研究的可行性已被学界认可。以色列 Hebrew 大学 Boaz Luz 从上世纪 90 年代就创立了“微小非质量分馏”这一新的研究领域,他证实“微小非质量分馏”与“环境变化”之间存在联系<sup>[74~80]</sup>,因此获得 2009 年环境地球化学 Patterson 奖章。Luz 研究组不仅用冰川中氧气的微小  $^{17}\text{O}$  异常信号来指示全球生物的生产率,而且还使用小于 0.045‰ 的信号波动,来指示环境湿度的变化。

目前,学界已经证实不同物质体系之间的平衡

分馏、不同过程的分馏,都具有稍微不同的质量分馏线(如 Young 等<sup>[81]</sup>)。对一般氧同位素非质量研究,可以使用笼统的质量分馏线(如斜率为 0.52)。对微小非质量分馏的研究,必须使用针对具体分馏反应的精确的质量分馏线(斜率  $\lambda$  值或比率  $\lambda$  值要求到小数点后第三位)。遗憾的是,实验上确定这些质量分馏线较为困难,不仅需要高精度的实验分析条件,更需要设计一个完全独立的过程。因此,目前仅靠 Luz 研究组<sup>[74~80]</sup>长期的反复实验测试,获得少数几个可靠的氧交换反应的质量分馏线,例如:光合作用过程中产生的氧气的  $\lambda$  值为 0.521,呼吸作用消耗的氧气的  $\lambda$  值为 0.518,水与水蒸气之间平衡分馏的  $\lambda$  值为 0.529 等。

由于精确的质量分馏线是“微小非质量分馏”研究最重要的基本参数,如要进一步推广“微小非质量分馏”的工作,必须要有大量的精确的质量分馏线。自然界氧同位素交换反应的数目是一个天文数字,为每一个交换反应提供质量分馏线位置,将是一个工作量无比巨大的、几乎不可能的事情。

Cao 和 Liu<sup>[60]</sup>解决了这一问题,他们的工作立足于解决所有氧同位素质量分馏线位置的问题,而非仅提供几个重要交换反应的质量分馏线,因而具有重要学术意义。他们推导了一个新的质量分馏线计算公式,在这个公式中,他们定义了一个新的概念“ $\kappa$ ”(kappa)。每个化合物都有一个特定的  $\kappa$  值,计算任意交换反应的质量分馏线位置时,只要比较反应中的两个化合物的  $\kappa$  值以及它们的<sup>18</sup>O 分馏的  $\beta$  值即可,而后者已经大量存在于各种文献中。使用  $\kappa$  值的重要原因,不仅是使用它可以方便地保存和显示数目庞大的质量分馏线数据,而且还因为具有相似化学官能团的化合物都有几乎完全相同的  $\kappa$  值,因此,只需确定少数  $\kappa$  值就可以获得几乎所有化合物的  $\kappa$  值数据库。比如,所有碳酸盐矿物的  $\kappa$  值差别在 0.0004 以内,因而可以使用一个平均的  $\kappa$  值代替所有碳酸盐矿物的  $\kappa$  值。硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐矿物等,均有相似的情况,这使得计算或估计质量分馏线的工作变得简单。曹晓斌和刘耘提供了常见化合物的  $\kappa$  值<sup>[60]</sup>,并讨论了  $\kappa$  值的变化趋势与特性,还以几个重要氧同位素交换反应为例,显示了如何利用  $\kappa$  值计算出质量分馏线精确位置。研究者们可以利用其方法,方便地计算出所需要的各种质量分馏线位置,这类计算的精度至少达到小数点后第 3 位(如 0.5xx),完全满足目前“氧同位素微小非质量分馏”领域的需要。

## 2 地质流体体系宏观物理化学性质的计算模拟

国内对地质流体体系宏观物理化学性质的计算模拟主要是由中科院地质与地球物理研究所段振豪课题组完成的。地质流体在成矿元素的运移和沉淀、油气迁移和储藏、地热传送、岩浆活动、变质作用和环境污染物质的传播等过程中,发挥着至关重要的作用<sup>[82]</sup>。地质流体的状态方程是描述流体的压力、体积、温度和组成(PVTX)之间关系的数学函数,并可从中导出许多物理化学性质,如:相(不混溶性、溶解度、相平衡)、容(体积、密度、压缩性)、热(焓、热容)和化学性质(化学位、活度、逸度)等信息<sup>[82]</sup>。

状态方程的实质是对已知实验 PVT 数据进行数学公式的拟合,并扩展到没有实验数据涵盖的温压范围,从而获得更多的 PVT 数据。从范德华 1873 年发表其获得诺贝尔奖的状态方程以来,已经最少发表了几千个状态方程,表明了科学研究对状态方程的依赖性。这个领域的特点是,对任何一个体系,尽管有很多方法来建立各种各样的状态方程,但是只有很少一些能够被广泛接受和利用,其余的都被埋在文献中。而那些被广泛接受的状态方程都具有以下的特点:①在很宽泛的温压范围同实验结果精确吻合;②除提供很好的 PVT 数据外,同时也提供很好的相平衡关系(如果是包含两相或三相的体系);③纯端元组分的状态方程能够在处理混合体系时,依据明确的混合法则来建立很好的混合物的状态方程。满足这些条件并不容易,对地质学具有重要性的“气-水-盐”体系而言,建立好的状态方程长期以来就是一个挑战。

段振豪及其合作者的研究工作可以归纳为三个方面:①建立更好的状态方程把具有地质重要性的流体体系的实验数据扩展到更高的温压范围,以充分实现实验数据的价值;②对于没有实验数据或者只有很少实验数据的体系,使用分子动力学的方法进行模拟,提供所需的 PVT 和组成关系的数据,再采用合理的状态方程来拟合它们;③从状态方程出发,对具有重要意义的地质流体体系的物理化学性质进行详细研究,包括这些体系的物种和含量、相平衡关系、溶解度、饱和蒸汽压等等。

段振豪<sup>[83,84]</sup>在早期成功处理 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 纯端元组分及其“气-水”混合物体系的状态方程的基础上,进一步开展了“气-水-盐”体系的状态方程的研究<sup>[85]</sup>。段振豪及其合作者一直追求建立更好



的状态方程来模拟实验数据,段振豪尚在美国工作时就试图建立一些“通用的”状态方程。例如,Duan等从分子动力学的离子能量参数和粒子大小参数获得灵感,建立了一个超临界流体通用型状态方程<sup>[86]</sup>。该方程不仅可以预测超临界流体 PVT 性质,而且可以预测极高的温度和压力条件下,混合体系流体—流体两相共存现象。这种相共存现象导致在流体的不混溶过程中,从均一流体相分离出的两相在组成上相差极大,产生大的化学分馏。由于这种现象发生在高温高压区,因此已报道的实验数据非常少。Duan等<sup>[86]</sup>采用上述状态方程预测了 H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> 体系的超临界相分离。段振豪和胡家文 2004 年<sup>[87]</sup>提出了一种新的模拟自然流体“气—水”平衡和体积关系的状态方程,他们发现其在模拟饱和蒸汽压等性质方面好于前人的方程。接着,他们进行了一些更基础的工作:建立了一种理论方法,可以用来确定“方势阱型”和“方肩势阱型”流体的局部化学组成和配位数,该工作可以用来改进相关流体的状态方程<sup>[88,89]</sup>。Duan等<sup>[90]</sup>提供了高温下 H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> 二元体系的状态方程。由于 CO<sub>2</sub> 在卤水溶液中的状态和溶解度涉及 CO<sub>2</sub> 储藏中的一些关键科学问题,胡家文等<sup>[91]</sup>综述和评价了地质流体中非常重要的“CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O”和“CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl”体系的状态方程的情况,指出现有数据的精度无法用于评估 CO<sub>2</sub> 储藏的一些情况<sup>[91]</sup>。

段振豪等<sup>[92]</sup>在 1992 年首次使用分子动力学方法对地质流体体系进行模拟,以获取 CH<sub>4</sub> 体系没有实验数据涵盖部分的 PVT 数据,该工作是地质流体研究领域最早的分子动力学模拟之一。以后的工作中,段振豪及其课题组使用经典分子动力学或 Monte Carlo 方法计算了大量地质流体体系的 PVT 数据,并以此为基础来推导出数目众多的、涵盖范围更广的状态方程。他们的工作从使用经典的势模型(比如 Lennard-Jones 势,描述原子间作用力),发展到自己通过量子化学静态从头计算来建立一些更有针对性的势模型。由于经典分子动力学不能处理高温高压下可能的化学反应,最近段振豪课题组逐渐使用从头计算的分子动力学进行计算,以提供更准确的数据。这些以分子动力学和 Monte Carlo 方法为基础的工作包括:张志刚和段振豪<sup>[93]</sup>用 Monte Carlo 方法研究了甲烷—乙烷之间的相平衡;2005 年,他们改进了现存的关于 CO<sub>2</sub> 的势模型,使之能够更好地处理体积和相行为等一系列性质,由于 CO<sub>2</sub> 在地质流体中的重要性,这个工作具有非

常重要的学术价值<sup>[94]</sup>;同年,张志刚和段振豪使用分子动力学方法模拟了大的温压范围内水的 PVT 性质<sup>[95]</sup>;2006 年,他们使用根据从头计算改进了的势模型,将 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系的状态方程扩展到 10 GPa 和 2573 K<sup>[96]</sup>;张弛等<sup>[97]</sup>使用类似的根据从头计算改进的势模型,研究了压力和温度升至 10 GPa 和 2573 K 下,CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的 PVT 性质。由于段振豪课题组成员对分子动力学的熟练使用,其研究不再局限于地质流体体系的计算,逐渐扩展到高温高压下的矿物物理性质研究。例如张弛等<sup>[98]</sup>使用基于从头计算的势模型,研究了 Ar 在高温高压石英熔体中的赋存方式和溶解度,发现 Ar 的溶解度在 3 GPa 以下,随压力增加而增加,在压力高于 3 GPa 以后,溶解度开始减小,在高于 5~6 GPa 后,溶解度迅速减小。

段振豪课题组还进行了大量的流体的物理化学性质的计算,包括相(不混溶性、溶解度、相平衡)、容(体积、密度、压缩性)、热(焓、热容)和化学性质(化学位、活度、逸度)等<sup>[82]</sup>。其中,Duan 和 Sun 计算了在一定温压范围内,CO<sub>2</sub> 在纯水和 NaCl 溶液中的溶解度<sup>[99]</sup>;Duan等<sup>[100]</sup>计算了 H<sub>2</sub>S 在纯水和卤水中的溶解度,他们对 H<sub>2</sub>S 溶解度计算的误差在 7% 以内,他们的方法也可用于计算硫化物在 H<sub>2</sub>S 饱和卤水中的溶解度。段振豪和孙睿<sup>[101,102]</sup>根据从头计算改进的势模型,研究了纯水和电解质溶液中 CH<sub>4</sub> 水合物和 CO<sub>2</sub> 水合物之间的相平衡;Li 和 Duan<sup>[103]</sup>计算了 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl“气—液”体系中,液相里的 H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 和 CO<sub>2</sub> 物种含量和它们的离解系数;Li 等<sup>[104]</sup>发现需要用比原来认为的长得多的时间(5~20 纳秒)来模拟 CaCl<sub>2</sub> 水溶液,才能正确显示它的一些重要性质,比如当 CaCl<sub>2</sub> 浓度增加到一定程度时的一个阳离子配位数和阳离子扩散系数的不连续。他们还详细研究了该溶液中“离子对”(Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>)存在的情况(需要 CaCl<sub>2</sub> 浓度达到 4 M 以上),以及离子对持续的时间,这些重要的基础工作是了解卤水溶液的微观结构和局部动力学的关键;Duan 和 Li<sup>[105]</sup>研究了 NaCl 升至饱和浓度以下 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub> 体系的相平衡和水溶液物种之间的平衡。Duan 等<sup>[106]</sup>研究了 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>P-NaCl 体系的密度;Mao 等<sup>[107,108]</sup>使用一个单一的状态方程,描述了 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 两个二元体系的相平衡和容积性质,该状态方程较好地模拟了液相中气体的溶解度,他们也展示了该工作在包裹体研究中的重



要应用;Mao 和 Duan<sup>[109]</sup>还计算了碱金属氯化物水溶液在上至 623 K 和 1000 MPa 下的粘度的变化,在对比 4150 个数据后,发现他们的模型能够给出非常精确的粘度结果;Zhang 和 Duan<sup>[110]</sup>研究了地壳和地幔中的含碳地质流体 C-O-H 体系,他们通过分子动力学模拟、统计力学理论、热力学状态方程和自由能优化的方法,预测了上地幔条件下 C-H-O 流体的主要成分是水,而地幔条件下,完全有可能有天然气等无机成因的有机分子。在使用二元体系状态方程的基础上,通过混合法则,Mao 等<sup>[111]</sup>研究了单相状态下 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl 流体体系的 PVTX 性质,发现他们的结果同实验很吻合;Geng 和 Duan<sup>[112]</sup>通过气相状态方程计算出气相化学势,并根据一种详细的势模型计算液体的化学势,然后计算了氧在纯水和卤水中的溶解度,他们的结果将实验值扩展到了更高的范围。Mao 等<sup>[113]</sup>发展了 Wagner 和 Pruss 提出的水溶液性质计算公式 IAPWS-95,以用于计算更高温度和压力下的流体的容积性质;Mao 等<sup>[114]</sup>使用一种改进后的活度-逸度模型,重新研究了 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 二元体系的液-气相平衡和一些性质,尤其是包裹体研究中常用的一些性质;Li 和 Duan<sup>[115]</sup>研究了一个异常复杂的“液-气-固”体系(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>),固相就包括了方解石、石膏、硬石膏和石盐,而溶液相的物种也非常繁多,有十几种之多,他们不仅计算了不同温压时三相的平衡,以及每个相的物种组成和含量,还计算了当物理和化学性质改变时,固体矿物的溶解度的变化,这是一个工作量巨大的工作,显示了段振豪课题组处理这类复杂问题的能力。

### 3 地球化学动力学模拟

地球化学动力学源于化学动力学,其基本研究手段是地球化学动力学实验<sup>[116]</sup>。由于自然界的地球化学系统非常复杂,实验手段有一定的局限性,因此,需要实验和计算模拟相结合。地球化学动力学模拟与计算地球动力学的区别在于,后者通常考虑大尺度的地质过程,如板块俯冲、岩石圈拉张和碰撞、地幔对流以及核-幔分异等行星尺度的地质过程的模拟(比如国内石耀霖院士课题组的工作),通常不涉及化学反应和化学扩散,而前者最主要的兴趣就是与化学成分相关的问题<sup>[116]</sup>。

由于地球化学动力学仍处于萌芽阶段,还没有形成一个人数较多的学科。国内这方面的研究比较分散,本节简要阐述少数国内学者在高温地球化学动力学模拟研究的一些进展,低温部分的情况参

见文献<sup>[117]</sup>。

高温地球化学动力学模拟软件非常少,主要是编程涉及相平衡(热力学)、传热学、传质学和计算流体力学,难度主要是热力学计算结果很难与传热和传质的数值计算结果相结合,编程有很大的难度。国内较早开展岩浆岩相关的地球化学动力学的研究者是中科院地球化学所朱丹研究员,其对布什维尔德岩体 UG2 富铂族元素层状铬铁岩的地球化学动力学模拟研究表明<sup>[118]</sup>:铬铁岩是高含 Cr 斜方辉石不一致熔融形成的。由于铬铁矿中铁含量较高,而岩浆中的铁含量相对低很多,因此在正在生长的铬铁矿晶体表面的熔体中,铁含量最低。由于硅酸盐熔体的铁含量与硫的溶解度正相关,所以铬铁矿晶体界面处熔体中硫的溶解度也最低。因此在铬铁矿的结晶(生长)过程中,从铬铁矿表面到熔体的显微尺度空间中形成 Fe 和 S 的浓度梯度,而且在熔体整体不饱和硫的条件下,硫在界面附近可以达到饱和,硫化物熔体就在正在生长的铬铁矿附近形成。另外,朱丹<sup>[119]</sup>关于月球早期岩浆洋分异的模拟具体分析了月球斜长岩形成的过程。

最近,一些在国外从事地球化学动力学研究的学者,如朱晨教授和许天福教授,都回国工作,将为国内这个方向带来活力。

### 4 存在的问题

一流的计算地球化学研究工作的特点:一是必须紧密跟踪计算物理、计算化学等领域的最新前沿;二是必须同世界一流的实验课题组紧密合作。国内研究者在这两个方面都有一些欠缺,尤其是第二个方面。我们不能率先开展新的研究方向和发展新的研究方式的一个主要原因是,我们无法及时掌握科学最前沿遇到的一些瓶颈问题。理论计算研究不能闭门造车,应该紧密地同世界一流的实验课题组合作,以了解目前学科前沿所遇到的挑战和瓶颈问题,因此,为避免总是处于跟随性的地位,国内研究者应及时开展同前沿实验课题组的合作。

国内在使用计算方法提供大量数据的同时,应该更重视进行理论的归纳和升华,而非仅满足于解释具体个案的问题。只有发现了内在的定理和公式,才能最大程度地解释一个方向的更多问题,才有更大的学术意义。在未来,我们应努力争取占领一些重要地球化学方向的理论制高点,建立关键性的定理和公式。

### 参考文献 (References):

- [1] Zhang Y G, Guo G J, Nie G Z. A molecular dynamics study of

- bulk and shear viscosity of liquid iron using embedded-atom potential [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, 27: 164–169.
- [2] Zhang Y G, Guo G J. Molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid iron-nickel alloy and the mechanisms for the bulk attenuation of seismic waves in the Earth's outer core [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2000, 122: 289–298.
- [3] de Wijs G A, Kresse G, Vocadlo L, Dobson D, Alfe D, Gillan M J, Price G D. The viscosity of liquid iron at the physical conditions of the Earth's core [J]. *Nature*, 1998, 392(6678): 805–807.
- [4] Zhao Y J, Zhang Y G, Guo G J, Refson K. Pressure dependence of viscosity and self-diffusion in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  melt: A molecular dynamics study [J]. *Acta Petrol. Sinica*, 2004, 20: 737–746.
- [5] Zhao Y J, Zhang Y G, Guo G J, Refson K. Pressure dependence of self-diffusion in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  melt: A molecular dynamics study [J]. *Acta Petrol. Sinica*, 2004, 20: 1461–1468.
- [6] Zhang Y G, Guo G J, Refson K, Zhao Y J. Finite-size effect at both high and low temperatures in molecular dynamics calculations of the self-diffusion coefficient and viscosity of liquid silica [J]. *J. Phys. Condensed Matter*, 2004, 16: 9127–9135.
- [7] Zhang Y G, Zhao D P, Matsui M. Anisotropy of akimotoite: A molecular dynamics study [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2005, 151: 309–319.
- [8] Zhang Y G, Zhao D P, Matsui M, Guo G J. Equations of state of  $\text{CaSiO}_3$  Perovskite: A molecular dynamics study [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2006, 33: 126–137.
- [9] Zhang Y G, Zhao D P, Matsui M, Guo G J. Strong temperature dependence of the first pressure derivative of isothermal bulk modulus at zero pressure [J]. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2007, 112: B11202.
- [10] Zhang Y G, Guo G J. Partitioning of Si and O between liquid iron and silicate melt: A two-phase ab-initio molecular dynamics study [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2009, 36: L18305.
- [11] Zhang Y G, Yin Q Z. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics [J]. *PNAS*, 2012, 109: 19579–19583.
- [12] Deng L W, Zhao J J, Ji G F, Gong Z Z, Wei D Q. First-principles study of orthorhombic perovskites  $\text{MgSiO}_3$  up to 120 GPa and its geophysical implications [J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2006, 23: 2334–2337.
- [13] Deng L W, Zhao J J, Liu H, Wu D, Gong Z Z. Pressure-related phase stability of  $\text{MgSiO}_3$  and  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{SiO}_3$  at lower mantle condition [J]. *Inter. J. Modern Phys.*, 2009, 23: 3323–3329.
- [14] Deng L W, Liu X, Liu H, Dong J J. High-pressure phase relations in the composition of albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  constrained by an ab initio and quasi-harmonic Debye model, and their implications [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, 298: 427–433.
- [15] Deng L W, Liu X, Liu H, Zhang Y G. A first-principles study of the phase transition from Holl-I to Holl-II in the composition  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  [J]. *Am. Min.*, 2011, 96: 974–982.
- [16] Wu X, Holbig E, Steinle-Neumann G. Structural stability of  $\text{TiO}_2$  at high pressure in density-functional theory based calculations [J]. *J. Phys. -Condensed Matter*, 2010, 22: 295501.
- [17] Wu X, Mookherjee M, Gu T T, Qin S. Elasticity and anisotropy of iron-nickel phosphides at high pressures [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2011, 38: L20301.
- [18] Wu X, Qin S, Gu T T, Yang J, Manthilake G. Structural and elastic properties of  $\text{CaGeO}_3$  perovskite at high pressures [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2011, 189: 151–156.
- [19] Yin K, Zhou H Q, Huang Q, Sun Y C, Xu S J, Lu X C. First-principles study of high-pressure elasticity of CF-and CT-structure  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2012, 39: L02307.
- [20] Liu L, Du J G, Zhao J J, Liu H, Gao H L, Chen Y X. Elastic properties of hydrous forsterites under high pressure: First-principle calculations [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2009, 176: 89–97.
- [21] Liu W, Zhao J J, Liu L, Liu H, Du J G. First-principles study of the effect of water on the phase transitions in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  forsterite [J]. *High Pressure Research*, 2010, 30: 318–324.
- [22] Tian L Y, Zhao J J, Liu W, Liu L, Liu H, Du J G. Effect of iron on high pressure elasticity of hydrous wadsleyite and ringwoodite by first-principles simulation [J]. *High Pressure Research*, 2012, 32: 385–395.
- [23] Liu W, Tian L Y, Zhao J J, Liu H, Liu L, Du J G. Water effect on high-pressure elasticity of olivine, wadsleyite and ringwoodite in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  by first-principles [J]. *Inter. J. Modern Phys. B*, 2012, 26: 1250106.
- [24] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Speciation of gold in hydrosulphide-rich ore-forming fluids: Insights from first-principles molecular dynamics simulations [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 185–194.
- [25] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q. Silver speciation in chloride-containing hydrothermal solutions from first principles molecular dynamics simulations [J]. *Chem. Geol.*, 2012, 294: 103–112.
- [26] Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C, Zhou H Q. Acid dissociation mechanisms of  $\text{Si}(\text{OH})_4$  and  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  in aqueous solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010a, 74: 510–516.
- [27] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q. In silico calculation of acidity constants of carbonic acid conformers [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114: 12914–12917.
- [28] Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C. Hydration mechanisms of  $\text{Cu}^{2+}$ : tetra-, penta- or hexa-coordinated? [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 12: 10801–10804.
- [29] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Meijer E J. Understanding hydration of  $\text{Zn}^{2+}$  in hydrothermal fluids with ab initio molecular dynamics [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 13305–13309.
- [30] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Meijer E J. First-principles molecular dynamics study of stepwise hydrolysis reactions of

- $Y^{3+}$  cations [J]. *Chem. Geol.*, 2012, 334: 37–43.
- [31] Liu X D, Lu X C, Hou Q F, Lu Z J, Yang K, Wang R C, Xu S J. A new integrated method for characterizing surface energy heterogeneity from a single adsorption isotherm [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 15828–15834.
- [32] Liu X D, Lu X C. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45: 6300–6303.
- [33] Liu X D, Lu X C, Hou Q F, Yang K. Monte Carlo study of argon adsorption energy on goethite (010) facet [J]. *Colloid Surface A -Physicochemical Engineer. Aspects*, 2006, 281: 51–57.
- [34] Liu X D, Lu X C, Yang K, Houble T C T, Hou Q F. Monte Carlo simulations of surface energy of the open tetrahedral surface of 2:1-type phyllosilicate [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 307: 17–23.
- [35] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Interlayer structure and dynamics of alkylammonium-intercalated smectites with and without water: A molecular dynamics study [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55: 554–564.
- [36] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Molecular dynamics insight into the cointercalation of hexadecyltrimethyl-ammonium and acetate ions into smectites [J]. *Am. Mineral.*, 2009, 94: 143–150.
- [37] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q. Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 1837–1847.
- [38] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Surface complexes of acetate on edge surfaces of 2:1 type phyllosilicate: Insights from density functional theory calculation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 5896–5907.
- [39] Liu X D, Meijer E J, Lu X C, Wang R C. Ab initio molecular dynamics study of Fe-containing smectites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2010, 58: 89–96.
- [40] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Meijer E J, Zhou H Q. Acidities of confined water in interlayer space of clay minerals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 4978–4986.
- [41] Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C, Zhou H Q. Atomic-scale structures of interfaces between phyllosilicate edges and water [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, 81: 56–68.
- [42] Zhou Q, Lu X C, Liu X D, Zhang L H, He H P, Zhu J X, Yuan P. Hydration of methane intercalated in Na-smectites with distinct layer charge: Insights from molecular simulations [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 355: 237–242.
- [43] Guo G J, Zhang Y G. Equilibrium molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid water [J]. *Mol. Phys.*, 2001, 99: 283–289.
- [44] Guo G J, Zhang Y G, Refson K, Zhao Y J. Viscosity and stress autocorrelation function in supercooled water: A molecular dynamics study [J]. *Mol. Phys.*, 2002, 100: 2617–2627.
- [45] Guo G J, Zhang Y G, Zhao Y J, Refson K, Shan G H. Lifetimes of cagelike water clusters immersed in bulk liquid water: A molecular dynamics study on gas hydrate nucleation mechanisms [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 1542–1547.
- [46] Guo G J, Zhang Y G, Refson K. Effect of H-bond topology on the lifetimes of cagelike water clusters immersed in liquid water and the probability distribution of these lifetimes: Implications for hydrate nucleation mechanisms [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 413: 415–419.
- [47] Guo G J, Zhang Y G, Liu H. Effect of methane adsorption on the lifetime of a dodecahedral Water cluster immersed in liquid water: A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 2595–2606.
- [48] Guo G J, Li M, Zhang Y G, Wu C H. Why can water cages adsorb aqueous methane? A potential of mean force calculation on hydrate nucleation mechanisms [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11: 10427–10437.
- [49] Guo G J, Zhang Y G, Meng L, Wu C H. Can the dodecahedral water cluster naturally form in methane aqueous solutions? A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128: 194504.
- [50] Guo G J, Zhang Y G, Liu C J, Li K H. Using the face-saturated incomplete cage analysis to quantify the cage compositions and cage linking structures of amorphous phase hydrates [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 12048–12057.
- [51] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, Sum A K, Wu D T. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. *Science*, 2009, 326(5956): 1095–1098.
- [52] 郑永飞. 稳定同位素地球化学[A]. 张本仁, 傅家谟, 主编. 化学进展丛书之——地球化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 133–164.
- [53] Zheng Y F. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 1079–1091.
- [54] Zheng Y F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals [J]. *Geochem. J.*, 1999, 33: 109–126.
- [55] Zheng Y F. On calculations of oxygen isotope fractionation in minerals [J]. *Episodes*, 1999, 22: 99–106.
- [56] Zheng Y F. On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems [J]. *Geochem. J.*, 2011, 45: 341–354.
- [57] Zhao Z F, Zheng Y F. Calculations of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks [J]. *Chem. Geol.*, 2003, 193: 59–80.
- [58] Zhou G T, Zheng Y F. On the direction and magnitude of oxygen isotope fractionation between calcite and aragonite at thermodynamic equilibrium [J]. *Aquatic Geochem.*, 2006, 12: 239–268.
- [59] Li Y B, Liu J M. Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 1789–1795.
- [60] Cao X B, Liu Y. Equilibrium mass-dependent fractionation relationships for triple oxygen isotopes [J]. *Geochim. Cosmo-*

- chim. Acta, 2011, 75:7435–7445.
- [61] Urey H C. Thermodynamic properties of isotopic substances [J]. J. Chem. Soc. , 1947;562–581.
- [62] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. J. Chem. Phys. 1947, 15; 261–267.
- [63] Liu Y, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69; 3995–4006.
- [64] Rustad J R, Nermes S L, Jackson V E, Dixon D A. Quantum-chemical calculations of carbon-isotope fractionation in CO<sub>2</sub>(g), aqueous carbonate species, and carbonate minerals [J]. J. Phys. Chem. A, 2008, 112; 542–555.
- [65] Rustad J R, Zarzycki P. Calculation of site-specific carbon-isotope fractionation in pedogenic oxide minerals [J]. PNAS, 2008, 105; 10297–10301.
- [66] Liu Q, Tossell J A, Liu Y. On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2010, 75; 7435–7445.
- [67] Li X F, Zhao H, Tang M, Liu Y. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications [J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 2009, 287; 1–11.
- [68] Li X F, Liu Y. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption onto Fe(III)-oxyhydroxide surfaces [J]. Chem. Geol. , 2010, 278; 15–22.
- [69] Li X F, Liu Y. Equilibrium Se isotope fractionation parameters: A first-principles study [J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 2011, 304; 113–120.
- [70] Wang Z R, Schauble E A, Eiler J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, 68; 4779–4797.
- [71] 唐茂,赵辉,刘耘. 天然气中甲烷和 CO<sub>2</sub> 的二元同位素特征 [J]. 矿物学报, 2007, 27; 396–399.
- [72] Ma Q S, Wu S, Tang Y C. Formation and abundance of doubly-substituted methane isotopologues (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>D) in natural gas systems [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2008, 72; 5446–5456.
- [73] Cao X B, Liu Y. Theoretical estimation of the equilibrium distribution of clumped isotopes in nature [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, 77; 292–303.
- [74] Angert A, Rachmilevitch S, Barkan E, Luz B. Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O<sub>2</sub> [J]. Global Biogeochem. Cycles, 2003, 17(1); 1030. doi:10.1029/2002GB001933.
- [75] Luz B, Barkan E. The isotopic ratios <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69; 1099–1110.
- [76] Luz B, Barkan E. Variations of <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O in meteoric waters [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2010, 74; 6276–6286.
- [77] Landais A, Barkan E, Yakir D, Luz B. The triple isotopic composition of oxygen in leaf water [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, 70;4105–4115.
- [78] Landais A, Masson-Delmotte V, Nebout N C, Jouzel J, Blunier T, Leuenberger M, Dahl-Jensen D, Johnsen S. Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over marine isotopic stage 4 [J]. Earth Planet Sci. Lett. , 2007, 258; 101–113.
- [79] Landais A, Barkan E, Luz B. Record of d<sup>18</sup>O and <sup>17</sup>O-excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years [J]. Geophys. Res. Lett. , 2008, 35; L02709. doi: 10.1029/2007GL032096.
- [80] Landais A, Risi C, Bony S, Vimeux F, Descroix L, Falourd S, Bouygues A. Combined measurements of <sup>17</sup>O-excess and d-excess in African monsoon precipitation: Implications for evaluating convective parameterizations [J]. Earth Planet Sci. Lett. , 2010, 298;104–112.
- [81] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, 66;1095–1104.
- [82] 段振豪. 地质流体状态方程 [J]. 中国科学(D), 2010, 40; 393–413.
- [83] Duan Z H, Moller N, Weare J H. An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I . Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000bar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992a, 56; 2605–2617.
- [84] Duan Z H, Moller N, Weare J H. An equation of state (EOS) for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II: Mixtures from 0 to 100 °C and from 0 to 1000 bar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992b, 56; 2619–2631.
- [85] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Equation of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system: prediction of phase equilibria and volumetric properties [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(14); 2869–2882.
- [86] Duan Z H, Moller N, Weare J H. A general equation of state for supercritical fluids and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60; 1209–1216.
- [87] Duan Z H, Hu J W. A new cubic equation of state and its applications to the modeling of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of natural fluids [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, 68;2997–3009.
- [88] Hu J W, Duan Z H. Theoretical prediction of the coordination number, local composition, and pressure-volume-temperature properties of square-well and square-shoulder fluids [J]. J. Chem. Phys. , 2005, 123; 244505.
- [89] Hu J W, Duan Z H, Shi X L, Zhu J. A general local composition and coordination number model for square-well fluids with variable well width and diameter ratio [J]. Mole. Phys. , 2007, 105; 1019–1037.
- [90] Duan Z H, Moller N, Weare J H. A high temperature equa-

- tion of state for the  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$  systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 3765–3777.
- [91] Hu J W, Duan Z H, Zhu C, Chou I M. PVTx properties of the  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models [J]. *Chem. Geol.*, 2007, 238: 249–267.
- [92] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20000 bar [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3839–3845.
- [93] Zhang Z G, Duan Z H. Phase equilibria of the system methane-ethane from temperature scaling Gibbs Ensemble Monte Carlo simulation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 3431–3439.
- [94] Zhang Z G, Duan Z H. A optimized molecular potential for carbon dioxide [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122: 214507.
- [95] Zhang Z G, Duan Z H. Isothermal-isobaric molecular dynamics simulations of the PVT properties of water over wide range of temperatures and pressures [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2005, 149: 335–354.
- [96] Duan Z H, Zhang Z G. Equation of state of the  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  system up to 10 GPa and 2573K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 2311–2324.
- [97] Zhang C, Duan Z H, Zhang Z G. Molecular dynamics simulation of the  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  systems up to 10 GPa and 2573 K [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 2036–2055.
- [98] Zhang C, Duan Z H, Li M Y. Interstitial voids in silica melts and implication for argon solubility under high pressures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74: 4140–4149.
- [99] Duan Z H, Sun R. An improved model calculating  $\text{CO}_2$  solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar [J]. *Chem. Geol.*, 2003, 193: 257–271.
- [100] Duan Z H, Sun R, Liu R, Zhu C. Accurate thermodynamic model for the calculation of  $\text{H}_2\text{S}$  solubility in pure water and brines [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21: 2056–2065.
- [101] Sun R, Duan Z H. Prediction of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69: 4411–4424.
- [102] Duan Z H, Sun R. A model to predict phase equilibrium of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  clathrate hydrate in aqueous electrolyte solutions [J]. *Am. Mineral.*, 2006, 91: 1346–1354.
- [103] Li D D, Duan Z H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  system from 0 to 250 degrees C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl [J]. *Chem. Geol.*, 2007, 244: 730–751.
- [104] Li M Y, Duan Z H, Zhang Z G, Zhang C, Weare J. The structure, dynamics and solvation mechanisms of ions in water from long time molecular dynamics simulations: A case study of  $\text{CaCl}_2$  (aq) aqueous solutions [J]. *Mole. Phys.*, 2008, 24: 2685–2697.
- [105] Duan Z H, Li D D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3$  system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite [J]. *Mol. Phys.*, 2008, 106: 2685–2697.
- [106] Duan Z H, Hu J W, Li D D, Mao S D. Densities of the  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{P}-\text{NaCl}$  systems up to 647 K and 100 MPa [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 1666–1674.
- [107] Mao S D, Duan Z H. The  $p, v, t, x$  properties of binary aqueous chloride solutions up to  $t=573$  K and 100 MPa [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 2008, 40: 1046–1063.
- [108] Mao S D, Duan Z H, Hu W X. A vapor-liquid phase equilibrium model for binary  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  systems above 523 K for application to fluid inclusions [J]. *J. Supercritical Fluids*, 2009, 50: 13–21.
- [109] Mao S D, Duan Z H. The viscosity of aqueous alkali-chloride solutions up to 623 K, 1 000 bar, and high ionic strength [J]. *Inter. J. Thermophys.*, 2009, 30: 1510–1523.
- [110] Zhang C, Duan Z H. A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73: 2089–2102.
- [111] Mao S D, Duan Z H, Hu J W, Zhang D H. A model for single-phase  $p, v, t, x$  properties of  $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar [J]. *Chem. Geol.*, 2010, 275: 148–160.
- [112] Geng M, Duan Z H. Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, 74: 5631–5640.
- [113] Mao S D, Duan Z H, Hu J W, Zhang Z G, Shi L L. Extension of the IAPWS-95 formulation and an improved calculation approach for saturated properties [J]. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 2011, 185: 53–60.
- [114] Mao S D, Duan Z H, Zhang D H, Shi L L, Chen Y L, Li J. Thermodynamic modeling of binary  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  fluid inclusions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 5892–5902.
- [115] Li J, Duan Z H. A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCO}_3-\text{CaSO}_4$  system from 0 to 250°C, 1 to 1000bar with NaCl concentrations up to halite saturation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 4351–4376.
- [116] Zhang Y X. *Geochemical Kinetics* [M]. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 2008.
- [117] 鲍征宇. 地球化学动力学研究进展 [A]. 张本仁, 傅家谟, 主编. 化学进展丛书——地球化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [118] Zhu D. The origin of massive chromitites and related sulfide in the Bushveld Complex [A]. *Goldschmidt Conference Abstract*, 2012, Montréal, Canada.
- [119] 朱丹, 王世杰, 朱成明. 岩浆洋分异与月壳 [J]. *地球化学*, 2010, 39: 63–72.