

## 富有机物流体中一些重要 Ge 同位素的平衡分馏参数

李雪芳, 唐 茂, 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)

**摘 要:** 锗 (Ge) 同位素在地球化学领域有着潜在的应用意义, 但是 Ge 同位素平衡分馏参数的缺乏, 严重制约了其在相关研究中的应用。本研究提供了富有机物流体中物种  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  以及 Ge 的一些亲有机质络合物 (Ge 与邻苯二酚、柠檬酸以及草酸配合形成的络合物) 之间的 Ge 同位素平衡分馏参数。用基于 Urey 模型 (或称 Bigeleisen-Mayer 公式) 理论, 结合量子化学计算的方法, 在 B3LYP/6-311 + G(d, p) 理论水平下计算了这些 Ge 同位素平衡分馏系数, 其中, 溶液效应用精确的“水滴法”来处理。预测这些基本分馏参数的误差约为  $\pm 0.2\%$ 。纯水溶液中,  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{GeO}(\text{OH})_3^-}$  约为  $0.6\%$ , 海水中稍小, 约为  $0.3\%$ ; 而  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{邻苯二酚}}$ 、 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{草酸}}$ 、 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{柠檬酸}(c)}$  和  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{柠檬酸}(d)}$  非常大, 分别约为  $4.4\%$ 、 $3.5\%$ 、 $3.8\%$  和  $3.9\%$ 。这些大的分馏或许可以用来示踪生物作用参与过程。结果表明, 轻的 Ge 同位素将富集在富有机质的环境, 如煤系、黑色页岩及一些缺氧的条件下, 因此这些环境可能存在一个轻 Ge 同位素的“汇”。

**关键词:** Ge 同位素;  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ;  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ ; 有机物; Urey 模型; 量子化学计算

中图分类号: P597; P593

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2009)03-0299-08

## Some important Ge isotope equilibrium fractionation coefficients in organic-rich fluids

LI Xue-fang, TANG Mao and LIU Yun\*

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** Germanium (Ge) isotope has a great potential that has not been well recognized in the field of geochemistry. Our ability to explore the unknown world for Ge isotope, however, has been severely limited by the lack of the basic isotope fractionation parameters. In this study, we provided some important Ge isotope equilibrium fractionation coefficients between the dominant  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ,  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  species in solutions and several Ge-bearing organic complexes (including Ge-catechol, Ge-oxalic acid, and Ge-citric acid) in organic-rich fluids, based on the Urey model (or Bigeleisen and Mayer equation) and the quantum chemistry calculations. The calculations were made using Gaussian03 at the B3LYP/6-311 + G(d, p) level. Solvent effect was modeled using the “water droplet” method. The accuracy of the parameters are estimated to be around  $0.2\%$ . The  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{GeO}(\text{OH})_3^-}$  is  $0.6\%$  in pure water, and is slightly lower (about  $0.3\%$ ) in sea water. In comparison, the  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{catechol}}$ ,  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{oxalic acid}}$ ,  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{citric acid}(c)}$  and  $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}-\text{citric acid}(d)}$  are much larger, around  $4.4\%$ ,  $3.5\%$ ,  $3.7\%$  and  $3.9\%$ , respectively. The large fractionations might suggest a new way to distinguish the possible bio-interference process. Furthermore, our calculations indicated that light Ge isotopes should be enriched in organic-rich environments like the coal-bearing series and blank shale series formed under anoxic conditions, therefore such environments might represent a reservoir of light Ge isotopes.

**Key words:** Ge isotope;  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ;  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ ; organic material; Urey model; quantum chemistry calculation

收稿日期(Received): 2008-06-19; 改回日期(Revised): 2008-11-18; 接受日期(Accepted): 2009-02-18

基金项目: 国家自然科学基金(40803004, 40672033, 40773005)

作者简介: 李雪芳(1980-), 女, 硕士, 研究实习员, 主要从事计算地球化学研究工作。E-mail: hhl322@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): LIU Yun, E-mail: liuyun@mails.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5890798

## 0 引言

Ge 与 Si 离子和共价半径的相似性使它们在矿物中存在普遍的同像置换关系<sup>[1-3]</sup>, 所以, 人们通常用海水或一些硅酸岩微化石中 Ge/Si 比来指示海洋两大来源的相对比例和大陆风化强度等<sup>[4-6]</sup>。但因为 Ge 和 Si 在沉积过程中并不完全相同, 尤其在富有机物的流体中, 由于 Ge 的亲有机质特性极大地提高了 Ge/Si 比<sup>[7]</sup>, 而且用 Ge/Si 比作为一个古海洋的示踪还存在另外的问题<sup>[8-10]</sup>, 所以 Ge/Si 比在这方面的应用还没有完全推广。Ge 同位素作为一种新兴的非传统同位素已经逐步引起人们的注意。Ge 同位素或者同位素的分馏或许可以提供额外的信息来研究这些地质体系。

Ge 的亲有机质特性, 使 Ge 同位素的研究除了与 Si 同位素有同样的意义外, 它的应用前景也更为广阔。但是, 国内外关于 Ge 同位素地球化学方面的研究非常薄弱, 少量国外的一些研究还仅限于样品中 Ge 同位素成分的测定<sup>[11-12]</sup>。Siebert *et al.*<sup>[11]</sup> 用 MC-ICP-MS 方法测定了美国太平洋西北部的高温热液流体中 Ge 同位素的组成, 发现热液中 Ge 同位素较轻, 推测是因为次生石英的沉降所致。Rouxel *et al.*<sup>[12]</sup> 基于 MC-ICP-MS 技术测定了一些硅酸岩矿物和生物蛋白石中 Ge 同位素的组成。他们发现 Ge 同位素分馏遵循质量分馏关系; 相对于他们用的标准, 测得所有火成岩中  $\delta^{74}\text{Ge}$  ( $^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$  比) 变化非常小, 约为 0.25‰; 基于此也确定了整体硅酸盐地球 (BSE) 的  $\delta^{74}\text{Ge}$  大约为 1.3‰; 生物蛋白石有比较高的  $\delta^{74}\text{Ge}$ , 约 2.0‰~3.0‰。Rouxel *et al.* 根据海绵蛋白石中富集比较轻的 Si 同位素, 认为 Ge 同位素也有相同的分馏特性, 海绵蛋白石中 Ge 同位素的组成的上限大致可代表海水的 Ge 同位素组成, 并且比蛋白石更富集重的 Ge 同位素, 他们推测可能是生物分馏的作用。这些实验现象说明了 Ge 同位素可以为这些体系的研究提供有用的信息, 但是因为 Ge 同位素的研究还处于“试探性”研究阶段, 尤其是基本分馏参数的缺乏, 严重影响了对这些实验现象的解释以及对各种地质体系 Ge 同位素分馏机制的理解。所以, 一些重要、基本的 Ge 同位素平衡分馏参数亟需推出。

Pokrovski *et al.*<sup>[13-14]</sup> 指出, 在大多数自然水体 (包括海水) 中 Ge 的主要物种是  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  和  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ , Ge 以四配位的形式与氧原子 (O) 配位。在酸性或中性条件下, 四价 Ge 主要以  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  的形式存在, 在  $\text{pH} > 9$  的条件下主要以  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  的形式存在。海水的 pH 值大约在 8~9 之间, 海水中这两种物质可以同时存在。他们的实验也表明, 在 25~90 °C 条件下, Ge 与邻苯二酚、柠檬酸和草酸形成了稳定的络合物 (结构如图 1<sup>[13]</sup>)。Ge 的配位数可以从四扩大到六, Ge 和一些有机配合体 (含羟基醇、羟基酚和羰基官能团) 形成了二齿螯合键, 如一个 Ge 原子和两个 C—OH、O=C—OH 或 C=O 官能团形成稳定的多角环, 解释了 Ge 与这些有机配体形成络合物的稳定性。

本研究拟用基于 Urey 模型的量子化学计算方法, 理论预测富有机物流体中几种重要 Ge 物种  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  以及 Ge 与邻苯二酚、草酸、柠檬酸配合形成的络合物之间的 Ge 同位素分馏系数。

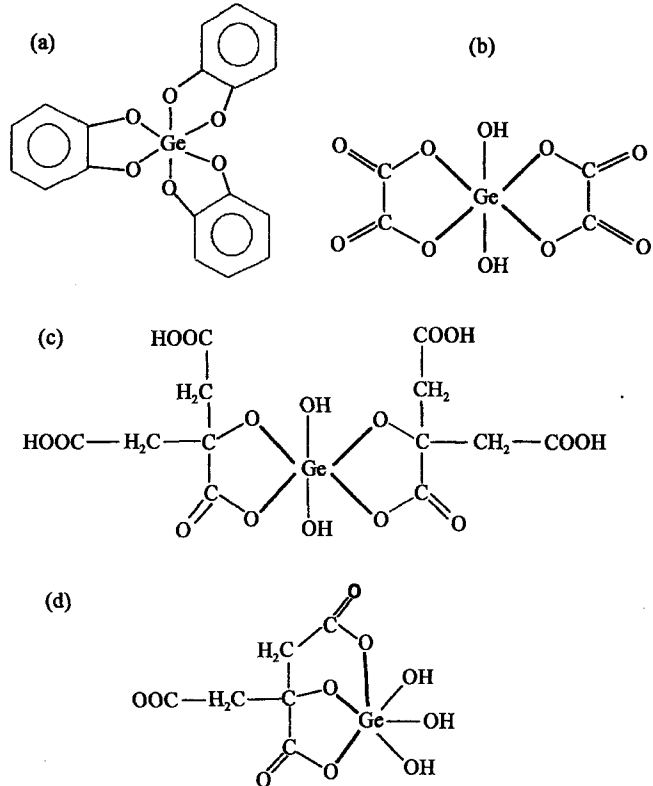


图 1 Ge 与邻苯二酚 (a)、草酸 (b) 和柠檬酸 (c, d) 形成的络合物<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Ge-catechol (a), Ge-oxalic acid (b), and two Ge-citric acid (c and d) complexes<sup>[13]</sup>

## 1 研究方法

### 1.1 Urey 模型或 Bigeleisen-Mayer 公式

Urey 模型<sup>[15]</sup>或称 Bigeleisen-Mayer 公式<sup>[16]</sup>是稳定同位素地球化学的理论基石<sup>[15-17]</sup>,它是精确确定同位素分馏程度的理论方法。对于一个同位素交换反应(\*表示含有重同位素的物种):



反应的平衡常数(K)可以用两个分子的“约化同位素配分函数比率”(简称 RPFR)来表示:

$$K = \text{RPFR}(A) / \text{RPFR}(B) \quad (2)$$

反应的平衡常数通常用同位素平衡分馏系数( $\alpha$ )来代替,即: $\alpha = K^{1/n}$ , $n$ 为同位素交换的原子数,本文中讨论的所有物种 $n=1$ 。同位素地球化学中,通常用 $\Delta_{A-B} = 1000 \ln \alpha$ 简单表示分馏。

一个分子的 RPFR 可以用同位素替代前后的简谐振动频率 $\nu_i$ 来表示:

$$\text{RPFR}(A) = (\sigma / \sigma^*) \times \prod_i^{\nu_i} \frac{\mu_i(A^*) \exp[-\mu_i(A^*)/2] \{1 - \exp[-\mu_i(A)]\}}{\mu_i(A) \exp[-\mu_i(A)/2] \{1 - \exp[-\mu_i(A^*)]\}} \quad (3)$$

其中, $\sigma$ 为分子的对称数;

$$\mu_i = h\nu_i / kT \quad (4)$$

$h$ 是普朗克常数, $k$ 是波兹曼常数。只要准确地计算分子或矿物的简谐振动频率 $\nu_i$ ,就可以得到分子的 RPFR。若知道两个分子(或矿物)的 RPFR,即可求出 $\alpha$ 。

### 1.2 量子化学计算

最早,Urey 模型中振动频率都是从实验的光谱数据中获得<sup>[15, 17, 20]</sup>,预测了一些简单气相分子间同位素分馏的方向、大小以及对温度的敏感程度。但是,这样的计算通常被实验的精度及复杂分子的频率分析误差所限制。量子化学从头计算已经逐步变成一种普遍的方法直接计算分子振动的简谐频率,而且也用来计算一些地质样品中的同位素分馏系数<sup>[18, 19, 21-23]</sup>。其中,Liu *et al.*<sup>[21]</sup>计算了海水中硼酸和硼酸盐之间的 B 同位素分馏系数,并获得经后期实验验证的成功<sup>[24]</sup>。Rustad *et al.*<sup>[23]</sup>全面评估了此类计算方法,并认为此方法可以运用于气相、液相及固相的计算。

本研究选用密度泛函理论中最广泛应用的 B3LYP 方法,基函数选用加极化和弥散函数的

6-311 + G(d, p),在 Gaussian03 程序下进行结构优化和频率计算。通常一个频率的换算因子用来校正理论水平的不足和非谐部分的频率。由于用 Urey 模型仅用简谐振动频率,在换算因子中非谐校正实际并不需要,所以一般用一个比推荐值稍大一点的换算因子。本研究中用比 Andersson *et al.*<sup>[25]</sup>推荐的在 6-311 + G(d, p) 基函数下换算因子 0.9679 稍大一点的 0.97 进行修正。我们也考察了不同换算因子对分馏系数的影响,发现对本研究的体系影响非常小。而用不同大小的基函数,计算物种的 RPFR 有一定影响,但是用来计算分馏系数时可以部分抵消。加上计算方法的不足及其他数值误差,在我们的水平下计算的分馏系数总误差约为  $\pm 0.2\%$ 。

### 1.3 水滴法(water-droplet method)

本研究用高精度的“水滴法”来处理溶液效应,此方法通过用几层水分子围绕溶质分子形成一个“水滴”,来模拟溶液环境。例如,本研究中,在  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  和  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  周围加不同数目的水分子来模拟水溶液。这种方法具体处理了各个氢键的相互作用及不同离子强度的效应。因为同位素的影响在这些簇合物的中心(例如 Ge 的位置),并且在远离两个或三个键的距离,这种作用已经非常小了,这样并不影响同位素效应的研究。所以,此方法已经用来研究同位素的平衡分馏,并且被证实得到了非常成功的结果<sup>[21, 23]</sup>。

## 2 计算结果

### 2.1 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 之间的分馏

#### 2.1.1 气态下

图 2 为气态下  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  和  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  的结构优化结果,表 1 显示了不同温度下  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  和  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  中 Ge 同位素分馏系数, $\text{Ge}(\text{OH})_4$  比  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  更富集重同位素。<sup>74</sup>Ge 和 <sup>70</sup>Ge 之间的分馏最大,其次为 <sup>73</sup>Ge 和 <sup>70</sup>Ge、<sup>72</sup>Ge 和 <sup>70</sup>Ge、<sup>74</sup>Ge 和 <sup>72</sup>Ge、最小的为 <sup>73</sup>Ge 和 <sup>72</sup>Ge 之间的分馏,且与 <sup>74</sup>Ge 和 <sup>73</sup>Ge 相当,理论计算数据也说明了同位素分馏程度与同位素质量差成正比,并且遵循质量分馏关系。所以,以下只列同位素 <sup>74</sup>Ge/<sup>70</sup>Ge 的信息。

#### 2.1.2 溶液及海水中

用“水滴”法处理溶液效应。为了更加确切地模拟水溶液中的物种,对于每个加不同水分子数的簇

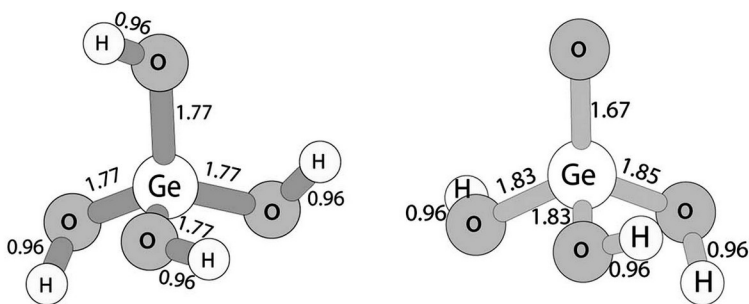


图2  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ (左)和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ (右)的结构模型

Fig. 2 The structure models for  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  (left) and  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  (right)

结构模型中键长单位均为埃(Å)。

The bond length is in angstrom (Å).

表1 不同温度下气相 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 中Ge同位素分馏系数( $\alpha$ )

Table 1 The fractionation coefficients ( $\alpha$ ) between gas-phase  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  and  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  at different temperatures

温度(°C)	$^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$	$^{73}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$	$^{73}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	$^{72}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$
0	1.0021	1.0005	1.0010	1.0005	1.0016	1.0011
25	1.0018	1.0004	1.0009	1.0005	1.0014	1.0009
50	1.0016	1.0004	1.0008	1.0004	1.0012	1.0008
75	1.0014	1.0003	1.0007	1.0003	1.0011	1.0007
100	1.0012	1.0003	1.0006	1.0003	1.0009	1.0006
125	1.0011	1.0003	1.0005	1.0003	1.0008	1.0006
150	1.0010	1.0002	1.0005	1.0003	1.0008	1.0005
175	1.0009	1.0002	1.0004	1.0002	1.0007	1.0005
200	1.0008	1.0002	1.0004	1.0002	1.0006	1.0004
225	1.0007	1.0002	1.0004	1.0002	1.0006	1.0004
250	1.0007	1.0002	1.0003	1.0002	1.0005	1.0003
275	1.0006	1.0002	1.0003	1.0002	1.0005	1.0003
300	1.0006	1.0001	1.0003	1.0001	1.0004	1.0003
325	1.0005	1.0001	1.0002	1.0001	1.0004	1.0003
350	1.0005	1.0001	1.0002	1.0001	1.0004	1.0003

注: 由于 $^{76}\text{Ge}$ 的含量很少, 加上 Gaussian03 程序没有此同位素的信息, 在这里就没有提供关于它的数据。

表2  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+$ 的RPF及同位素分馏( $\Delta$ )(25°C)

Table 2 The RPFs and fractionations ( $\Delta$ ) of the  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ,  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  and  $\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+$  (at 25°C)

簇合物	RPF	簇合物	RPF	簇合物	RPF
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	1.01917	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	1.01848	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	1.01893
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$	1.01918	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$	1.01843	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$	1.01895
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{18}$	1.01925	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{18}$	1.01849	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{18}$	1.01894
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$	1.01932	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$	1.01870	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$	1.01889
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{30}$	1.01924	$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{30}$	1.01889		
最后取值	<b>1.01927</b>	最后取值	<b>1.01869</b>	最后取值	<b>1.01893</b>
$\sigma$	$6.69 \times 10^{-5}$	$\sigma$	$2.0 \times 10^{-4}$	$\sigma$	$1.0 \times 10^{-4}$
分馏 $\Delta$ (‰)					
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4, \text{GeO}(\text{OH})_3^-}$		0.6	$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4, \text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+}$		0.3

注: 加粗数值为最后取值。The highlighted values are preferred.

合物, 用四个不同的初始结构(分别用A、B、C、D表示)来精确优化物种的构型, RPF取它们的平均值(详细的计算结果已在我们另文给出<sup>[26]</sup>, 并说明了不用PCM方法处理溶液效应的原因, 这里只作简单说明)。

纯水中 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 的键长 $\text{Ge}-\text{O}$ 比在气态下有 $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 的变化,  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 的键长 $\text{Ge}-\text{O}$ 从 $0.67 \text{ \AA}$ 变化到 $0.72 \text{ \AA}$ , 这也说明了用“水滴法”考虑溶液效应的必要性。表2中显示了在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 分别加6、12、18、24和30个水分子计算 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$  RPF的平均值, 选择加18、24和30个水分子簇合物的RPF的平均结果, 即表中加粗的值作为 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 的最后取值, 标准偏差( $\sigma$ )小于 $0.2\text{‰}$ 。

$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4, \text{GeO}(\text{OH})_3^-}$  约为 $0.6\text{‰}$ 。

研究海水中 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 之间的分馏, 主要考虑海水中占90%以上的 $\text{Na}^+$ 对 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 的RPF的影响, 我们发现当 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ 与 $\text{Na}^+$ 直接相连时, RPF比在纯水中的大(表2)。所以海水中 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4, \text{GeO}(\text{OH})_3^- \text{Na}^+}$ 比在纯水中更小, 约为 $0.3\text{‰}$ 。

## 2.2 Ge-邻苯二酚络合物的计算

弱酸性或中性条件下,  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和邻苯二酚能发生络合反应:  $\text{Ge}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\text{L} = \text{GeL}_3^- + 2\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup> ( $\text{H}_2\text{L}$ 代表邻苯二酚分子), 生成Ge-邻苯二酚络合物( $\text{GeL}_3^-$ )。

### 2.2.1 气态下

图3(a)为Ge-邻苯二酚络合物的优化模型, 对应于图1中的(a)。结果表明Ge与三个邻苯二酚分子形成含三个 $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ 二齿络合键五元环的络离子, 其中 $\text{Ge}-\text{O}$ 键长为 $1.93 \text{ \AA}$ , 形成二齿键的键角 $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ 为 $84^\circ$ ,

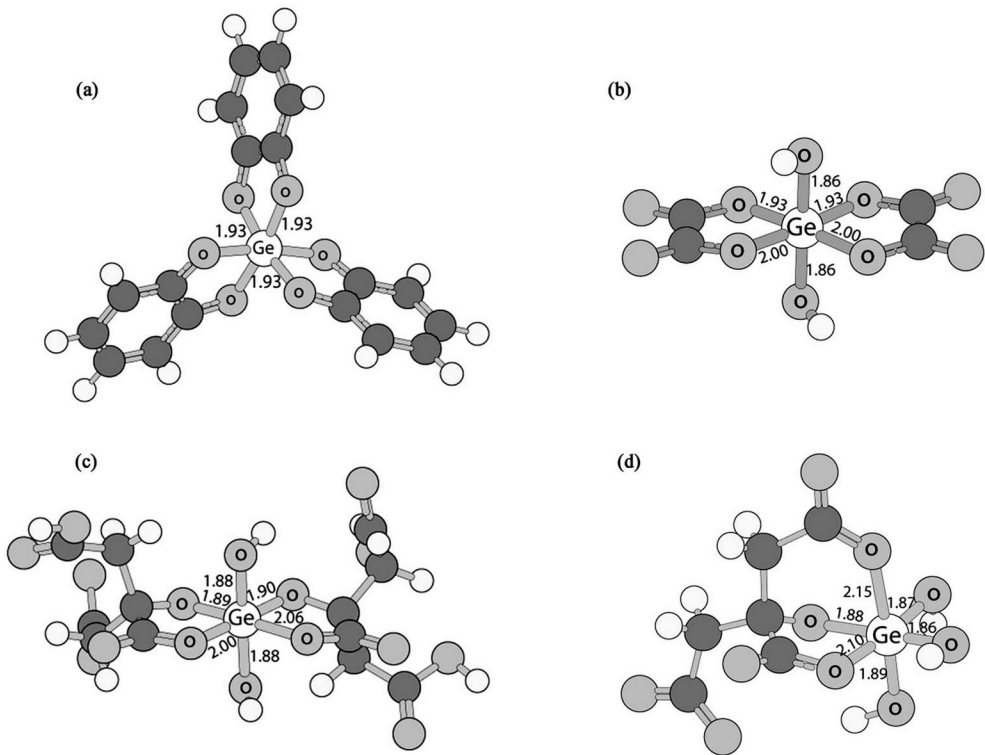


图 3 气相 Ge-邻苯二酚(a)、Ge-草酸(b)、Ge-柠檬酸(c和d)络合物的结构模型  
 Fig. 3 The structure models for gaseous Ge-catechol(a), Ge-oxalic acid(b), Ge-citric acid(c, d) complexes

键角 O—Ge—O 为 95°，很好地重现了 Pokrovski *et al.* 的实验结果，Ge 是以六配位形式与邻苯二酚配合形成了稳定的络合物，Ge—O 距离在 1.85 ~ 1.94 Å 之间<sup>[9]</sup>。Ge-邻苯二酚的 RPFR 约为 1.01445(表 3)。

2.2.2 水溶液中

用“水滴法”来处理溶液效应，图 4(a) 为用水滴法加 18 个水分子模拟水溶液中 Ge-邻苯二酚络合物的模型，Ge—O 的键长与其在气态下稍有不同。表 3 中显示了在 25 °C 下，分别加 6、12、18 个水分子的簇合物的 RPFR。为了更准确地得到 RPFR 的值，我们选择这些簇合物的平均值作为最后取值（表中加粗的数值）。溶液中 Ge-邻苯二酚络合物 RPFR 的值为 1.01475。

2.3 Ge-草酸络合物的计算

酸性条件下，Ge(OH)<sub>4</sub> 和草酸能发生络合反应： $Ge(OH)_4 + 2 HO_2^- = Ge(OH)_2(O_2)_2^{2-} + 2H_2O$ <sup>[9]</sup> (HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 代表草酸离子)，生成 Ge-草酸络合物。

2.3.1 气态下

图 3(b)为 Ge-草酸络合物的结构优化模

型，对应于图 1 中的 (b)，Ge 以六配位形式与两个草酸分子形成含两个稳定二齿键五元环的络离子。Ge-草酸络合物的 RPFR 约为 1.01533(表 3)。

表 3 Ge 的亲有机质络合物的计算结果(25°C)

Table 3 The results computed for Ge-bearing organic complexes (25°C)

物种	RPFR	物种	RPFR
Ge-邻苯二酚(气相)	1.01445	Ge-草酸(气相)	1.01533
Ge-邻苯二酚-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1.014672	Ge-草酸-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1.015576
Ge-邻苯二酚-(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	1.014758	Ge-草酸-(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	1.015905
Ge-邻苯二酚-(H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub>	1.014822	Ge-草酸-(H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub>	1.015633
<b>最后取值</b>	<b>1.01475</b>	<b>最后取值</b>	<b>1.01571</b>
$\sigma$	$6.1 \times 10^{-5}$	$\sigma$	$1.4 \times 10^{-4}$
物种	RPFR	物种	RPFR
Ge-柠檬酸(c)(气相)	1.01506	Ge-柠檬酸(d)(气相)	1.01464
Ge-柠檬酸(c)-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1.015586	Ge-柠檬酸(d)-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1.015158
Ge-柠檬酸(c)-(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	1.015464	Ge-柠檬酸(d)-(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	1.015388
Ge-柠檬酸(c)-(H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub>	1.015464	Ge-柠檬酸(d)-(H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub>	1.015293
<b>最后取值</b>	<b>1.01551</b>	<b>最后取值</b>	<b>1.01528</b>
$\sigma$	$5.8 \times 10^{-5}$	$\sigma$	$9.4 \times 10^{-5}$
$\Delta(\text{‰})$			
$\Delta_{Ge(OH)_4, Ge-邻苯二酚}$	4.4	$\Delta_{Ge(OH)_4, Ge-草酸}$	3.5
$\Delta_{Ge(OH)_4, Ge-柠檬酸(c)}$	3.7	$\Delta_{Ge(OH)_4, Ge-柠檬酸(d)}$	3.9
$\Delta_{GeO(OH)_2, Ge-邻苯二酚}$	3.9	$\Delta_{GeO(OH)_2, Ge-草酸}$	2.9
$\Delta_{GeO(OH)_2, Ge-柠檬酸(c)}$	3.1	$\Delta_{GeO(OH)_2, Ge-柠檬酸(d)}$	3.6

注：加粗部分为最后取值。The highlighted values are preferred.

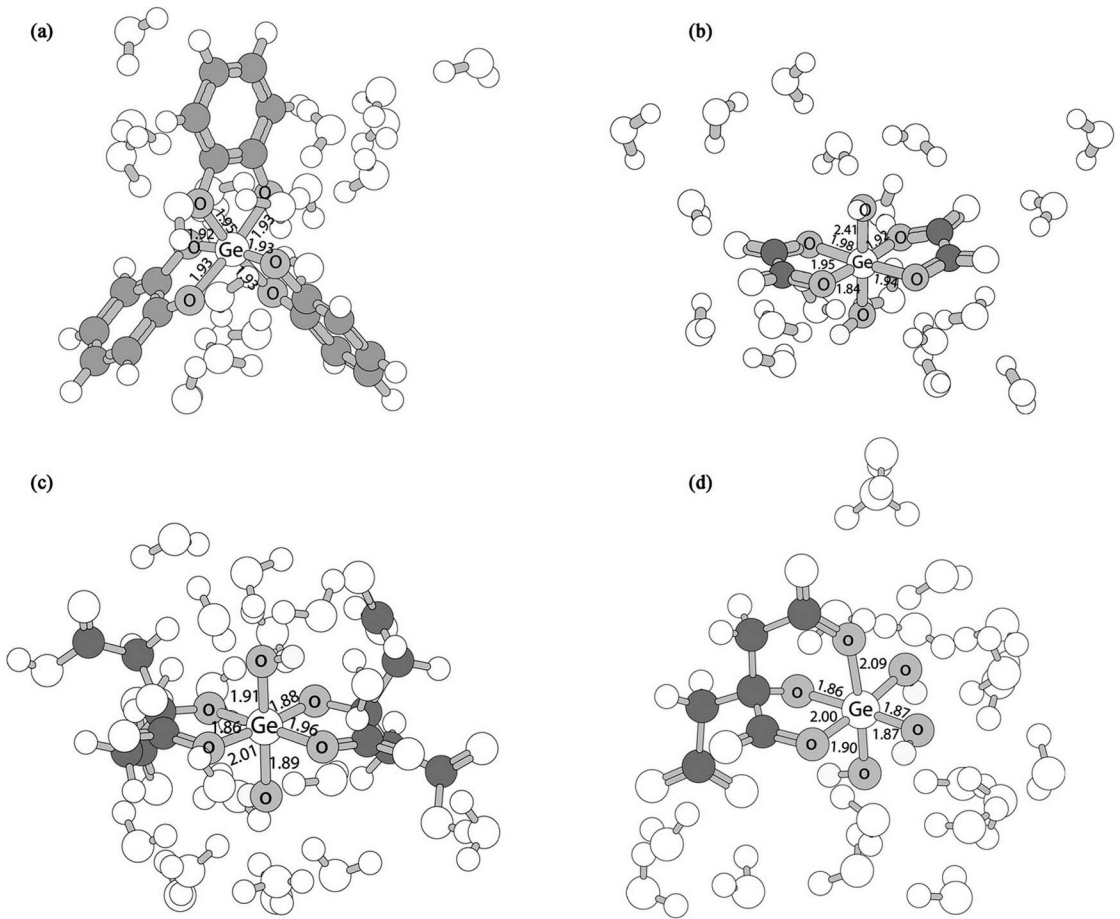


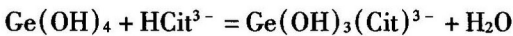
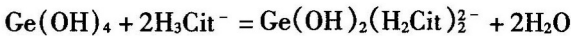
图4 水滴法模拟 Ge-邻苯二酚-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(a)、Ge-草酸-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(b)、Ge-柠檬酸-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(c和d)络合物的结构模型  
Fig. 4 The cluster models for Ge-catechol-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(a), Ge-oxalic acid-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(b), Ge-citric acid-(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>(c and d) complexes using the water-droplet method

### 2.3.2 水溶液中

图4(b)为用水滴法加18个水分子模拟水溶液中Ge-草酸络合物的模型。与Ge-邻苯二酚络合物的计算相同,结果如表3。溶液中Ge-草酸络合物的RPF<sub>R</sub>约为1.01571。

## 2.4 Ge-柠檬酸络合物的计算

在酸性条件下,Ge(OH)<sub>4</sub>和柠檬酸能发生络合反应:



(H<sub>3</sub>Cit<sup>-</sup>代表柠檬酸离子)

生成不同的Ge-柠檬酸络合物。

### 2.4.1 气态下

图3(c)、(d)为Ge-柠檬酸络合物的结构优化模型。图3(c)为Ge以六配位形式与两个柠檬酸分子形成含两个稳定二齿键五元环络离子,对应于图1中的(c);图3(d)为Ge以六配位形式与一个柠檬

酸分子形成含稳定的三齿键络离子,对应于图1中的(d)。两种结构的RPF<sub>R</sub>分别为1.01506和1.01464(表3)。

### 2.4.2 水溶液中

图4(c)、(d)为用水滴法加18个水分子模拟水溶液中Ge-柠檬酸络合物的模型。溶液中,Ge-柠檬酸络合物(c)和(d)的RPF<sub>R</sub>分别约为1.01551和1.01528(表3)。

## 2.5 平衡分馏系数

由于各物种计算都在相同的理论水平,以上几种物种之间的分馏系数都可以通过RPF<sub>R</sub>的比来获得,从而可以得到任何两者间的基本分馏系数(表3)。同时,我们也给出了几个代表性分馏系数随温度变化的关系(表4),可以计算任何温度下的分馏系数。随温度变化的曲线(图5)说明,海水中两物种间的分馏系数随温度变化非常小,而有机质物种与Ge(OH)<sub>4</sub>的分馏随温度的升高迅速减小。

表 4 几个同位素平衡分馏随温度变化的 (A × 10<sup>6</sup> / T<sup>2</sup> + B)型公式

Table 4 Several (A × 10<sup>6</sup> / T<sup>2</sup> + B)-type formulas of fractionations vs. T

$\Delta(\text{‰})$	$A \times 10^6 / T^2 + B$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{GeO}(\text{OH})_2}$	$0.04 \times 10^6 / T^2 + 0.10$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-邻苯二酚}}$	$0.32 \times 10^6 / T^2 + 0.89$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-草酸}}$	$0.25 \times 10^6 / T^2 + 0.69$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-柠檬酸(c)}}$	$0.26 \times 10^6 / T^2 + 0.74$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-柠檬酸(d)}}$	$0.29 \times 10^6 / T^2 + 0.68$

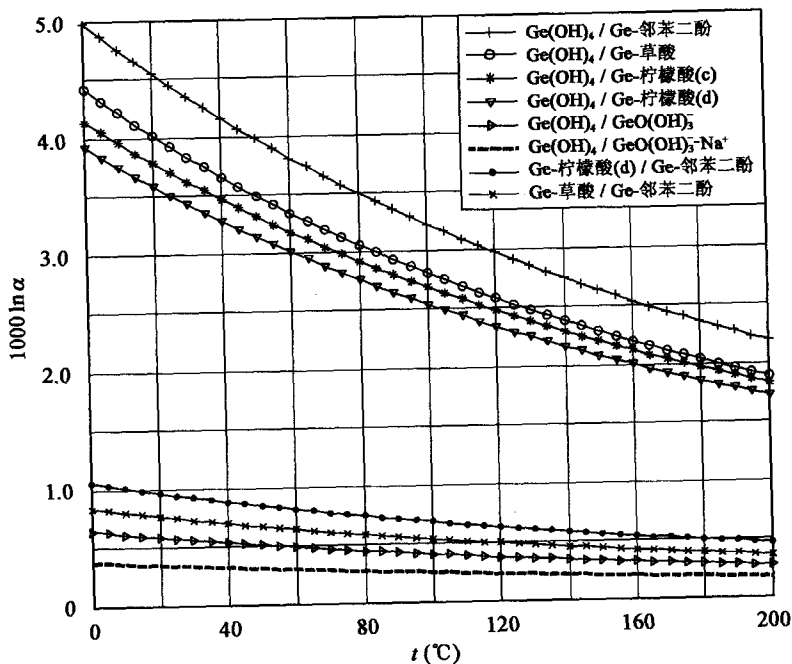


图 5 富有机物流体中各种 Ge 物种间的分馏随温度 t (°C)变化图  
Fig. 5 The theoretical fractionation curve of  $\alpha$  vs.  $t$  for Ge species in organic-rich fluid

### 3 讨论

计算结果表明,纯水中 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{GeO}(\text{OH})_2}$ 分馏非常小,约为 0.6‰,海水中更小约为 0.3‰,说明海水中两种主要 Ge 物种间的分馏对海水的 Ge 同位素组成影响非常小。我们也发现  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  与 Ge 的亲有机质物种间的分馏非常大,气态下 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-邻苯二酚}}$ 、 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-草酸}}$ 、 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-柠檬酸(c)}}$ 和 $\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge-柠檬酸(d)}}$ 分别为 5.1‰、4.3‰、4.5‰和 5.0‰,在溶液中相应的系数分别为 4.4‰、3.5‰、3.7‰和 3.9‰。这些大的分馏说明在富有机质的环境下 Ge 同位素的组成会有大的变化,并且极其富集轻 Ge 同位素。若发现某处轻的 Ge 同位素有非常明显的富集,排除富硫环境(因为 Ge 的硫化物也极易富集轻 Ge 同位素),或许

可以考虑此处曾有有机质参与作用。因此,Ge 同位素可能作为一个新指标来示踪生物作用参与的地球化学过程(在排除形成硫化物的可能时)。

在富有机质的煤系,像我国云南省的大型临沧锆矿、黑色页岩系及一些缺氧环境中,因为 Ge 与腐殖酸(含羧基、酚羟基等有机官能团)形成稳定的络合物,一般都有 Ge 的富集,从而生物有机地球化学作用明显。由此,我们推断在这些环境中可能存在一个轻 Ge 同位素的“汇”。这些汇可能部分平衡一些重 Ge 同位素的组成,或许是 Rouxel *et al.* [12]发现海水有比较高的  $\delta^{74}\text{Ge}$  的一个原因。

### 4 结论

本研究提供了一些重要的 Ge 同位素平衡参数。结果显示海水中主要物种  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  与  $\text{GeO}(\text{OH})_2$  之间 Ge 同位素的分馏非常小,说明它们两者任一个的移除对海水中同位素组成几乎没有影响。而 Ge 的亲有机质络合物与海水中主要 Ge 物种的分馏会非常大,在排除形成硫化物的可能时,或许可以指示生物参与的地球化学过程。提供的这些参数是将来 Ge 同位素全球通量研究的基础。

### 参考文献(References):

- [1] Bernstein L R. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49(11): 2409 - 2422.
- [2] Froelich P N, Andreae M O. The marine geochemistry of germanium: Ekasilicon[J]. *Science*, 1981, 213(4504): 205 - 206.
- [3] 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 锆的地球化学、赋存状态和成矿作用 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2000, 19(4): 215 - 217.  
Hu Rui-zhong, Su Wen-chao, Qi Hua-wen, Bi Xian-wu. Geochemistry, occurrence state and mineralization of germanium[J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2000, 19(4): 215 - 217 (Chinese).
- [4] Mortlock R A, Froelich P N. Continental weathering of germanium: Ge/Si in the global river discharge[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(8): 2075 - 2082.

- [5] Shemesh A, Mortlock R A, Froelich P N. Late Cenozoic Ge/Si record of marine biogenic opal: Implications for variations of riverine fluxes to the ocean[J]. *Paleoceanography*, 1989, 4(3): 221 - 234.
- [6] Froelich P N, Blanc V, Mortlock R A, Chillrud S N, Dunstan W, Udomkit A, Peng T H. River fluxes of dissolved silica to the ocean were higher during glacials: Ge/Si in diatoms, rivers, and oceans [J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(6): 739 - 767.
- [7] Pokrovski G S, Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350 °C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(9): 1631 - 1642.
- [8] Hammond D E, McManus J, Berelson W M, Meredith C, Klinkhammer G P, Coale K H. Diagenetic fractionation of Ge and Si in reducing sediments: The missing Ge sink and a possible mechanism to cause glacial/interglacial variations in oceanic Ge/Si[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(14): 2453 - 2465.
- [9] King S L, Froelich P N, Jahnke R A. Early diagenesis of germanium in sediments of the Antarctic South Atlantic: In search of the missing Ge sink[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(8): 1375 - 1390.
- [10] McManus J, Hammond D E, Cummins K, Klinkhammer G P, Berelson W M. Diagenetic Ge-Si fractionation in continental margin environments: Further evidence for a nonopal Ge sink[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(23): 4545 - 4557.
- [11] Siebert C, Ross A, McManus J. Germanium isotope measurements of high temperature geothermal fluids using double spike hydride generation MC-ICP-MS[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(15): 3986 - 3995.
- [12] Rouxel O, Galy A, Elderfield H. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(13): 3387 - 3400.
- [13] Pokrovski G S, Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(21/22): 3413 - 3428.
- [14] Pokrovski G S, Martin F, Hazemann J L, Schott J. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution[J]. *Chem Geol*, 2000, 163(1 - 4): 151 - 165.
- [15] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substance [J]. *J Chem Soc*, 1947: 562 - 581.
- [16] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(5): 261 - 267.
- [17] Richet P, Bottinga Y, Javoy M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1977, 5: 65 - 110.
- [18] O'Neil J R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation[J]. *Rev Mineral Geochem*, 1986, 16(1): 1 - 40.
- [19] Wang Zhengrong, Schauble E A, Eiler J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(23): 4779 - 4797.
- [20] Kieffer S W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties[J]. *Rev Geophys Space Phys*, 1982, 20(4): 827 - 849.
- [21] Liu Yun, Tossell J A. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(16): 3995 - 4006.
- [22] Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. Preferential formation of  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals, estimated using first principles lattice dynamics[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(10): 2510 - 2529.
- [23] Rustad J R, Nelmes S L, Jackson V E, Dixon D A. Quantum-chemical calculations of carbon-isotope fractionation in  $\text{CO}_2(\text{g})$ , aqueous carbonate species, and carbonate minerals [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(3): 542 - 555.
- [24] Klochko K, Kaufman A J, Yao Wengsheng, Byrne R H, Tossell J A. Experimental measurement of boron isotope fractionation in sea water[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 248(1/2): 276 - 285.
- [25] Andersson M P, Uvdal P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- $\zeta$  basis set 6-311 + G(d, p)[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(12): 2937 - 2941.
- [26] 李雪芳, 唐茂, 刘耘. 几个重要 Ge 同位素平衡分馏参数的理论预测[J]. *矿物学报*, 2009.
- Li Xue-fang, Tang Mao, Liu Yun. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors[J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009.