

菱镁矿与 Mg^{2+} 溶液平衡分馏系数的理论计算

高才洪, 刘耘

(1. 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)

研究碳酸盐矿物中的元素及同位素组成, 对研究古气候古环境有着重要的意义, 因此, 学界内对于各种碳酸盐矿物的平衡分馏数据有着极大的需求。近年来, 一系列的理论计算(Rustad et al., 2010; Schauble, 2011; Pinilla et al., 2015 等)及实验工作(Pearce et al., 2012; Li et al., 2012 等)提供了 Ca、Mg、Fe 等元素在碳酸盐矿物形成过程中的分馏数据, 但是, 无论是理论计算还是实验工作, 它们之间都存在着比较大的差异(图 1), 造成这种差异的原因我们尚不清楚。为了消除这种差异带来的困扰, 我们利用高水平的量子化学方法计算了菱镁矿和 Mg^{2+} 溶液之间的 Mg 同位素的分馏, 对于矿物及溶液体系 RPF 值得计算, 我们分别使用了“VVCM 方法”(Liu., 2013)以及“水滴法”(Liu and Tossell, 2005), 计算软件用的是 Gaussian09 (Frisch et al., 2013), 理论方法及基集为 B3LYP/6-31G*。

我们的计算结果与前人实验及计算结果列于图 1, 在 25°C 下, 我们计算的菱镁矿与 Mg^{2+} 溶液间的分馏 $1000\ln(\alpha)$ 为 -2.39, 证明菱镁矿在形成过程中会相对溶液倾向于富集较轻的同位素, 这与前人实验及理论计算结果是一致的(除了 Rustad et al., 2010, BP86 的结果)。然而在分馏值的大小上, 我们的结果比 Rustad et al (2010)及 Pinilla et al (2015)的计算结果略大, 而小于 Schauble (2011)的计算结果。在与实验值的对比上, 我们计算的结果明显的更接近于实验结果, 证明我们的计算是可靠并且精确的。

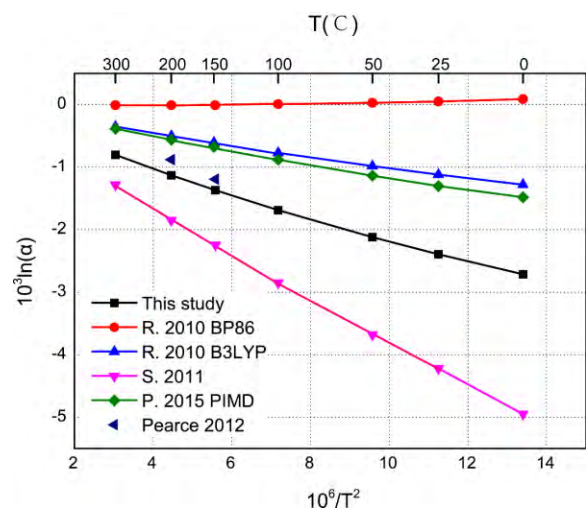


图 1 $10^3\ln(\alpha)$ 与温度 T 的关系图

参 考 文 献:

- Frisch et al., 2013. Gaussian 09, Revision D. 01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Liu, Y. and J. A. Tossell, 2005. "Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16): 3995-4006.
- Li, W., et al., 2012. "Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions." *Earth and Planetary Science Letters*, 333-334: 304-316.
- Liu, Y., Tossell, J. A., 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3995-4006.
- Liu Y., 2013. On the test of a new volume variable cluster model method for stable isotopic fractionation of solids: Equilibrium Mg isotopic fractionations between minerals and solutions. *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts*, 1632 (abstr.).
- Pearce, C. R., et al., 2012. "Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: Evidence from Mg isotopes." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92: 170-183.
- Pinilla, C., Blanchard, M., Balan, E., Natarajan, S. K., Vuilleumier, R., Mauri, F., 2015. Equilibrium magnesium isotope fractionation between aqueous Mg^{2+} and carbonate minerals: Insights from path integral molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163, 126-139.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q. -Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D. A. 2010, Isotopic fractionation of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Fe^{2+} with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 6301-6323.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 41325007)

作者简介: 高才洪, 男, 1991 年生, 博士研究生, 主要从事同位素地球化学研究. E-mail: 1113450051@qq.com

*通讯作者, 刘耘, 男, 研究员, 主要从事同位素地球化学研究. E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn