

· 专题 9: 同位素新技术、新理论及新应用 ·

## 动力学分馏对碳酸盐中<sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O“clumped”同位素及三氧同位素关系的影响

张思亭, 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

碳酸盐 clumped 同位素温度计最重要的基础是  $\Delta_{47}$  vs. T 关系的校准 (Ghosh *et al.*, 2006; Eiler, 2011), 从而获取样品的形成温度。然而, 在研究  $\Delta_{47}$ -T 温度校准线时, 不同的课题组得到的结果不仅在绝对值上, 而且在斜率上却有很大的差别, 这对 clumped 同位素温度计在应用方面造成了阻碍和困惑。众所周知, 在 clumped 同位素方法中, 其碳酸盐 <sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O 温度计的方法, 使用磷酸酸解法来获取 CO<sub>2</sub> 气体 (Eiler and Schauble, 2004)。由于在酸解过程中碳酸盐中的氧只有三分之二以 CO<sub>2</sub> 的形式被释放出来, 因此酸解过程必定存在氧同位素的动力学分馏。而上述差异可能由酸解过程同位素动力学分馏所造成, 但该过程在分子级机理上的动力学分馏机制还缺乏定论。

2009年, Guo *et al.* 应用量子化学方法对单分子 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分解过程的  $\Delta_{47}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  同位素富集进行了计算, 并发现由于 C-O 键断裂使整个过程存在较大的同位素动力学分馏。Guo *et al.* 将计算的动力学分馏参数与 Schauble *et al.* (2006) 计算的碳酸盐矿物中 C-O clumped 同位素平衡分馏参数加合得到一条理论上的  $\Delta_{47}$ -T 关系的校准线。但是, 在绝对参考标准下, 即考虑到电离过程 C-O 键由于电离而造成的损失并将平衡分馏校正到 Wang *et al.* (2004) 的理论值, Guo *et al.* 的理论计算结果比实验结果要低很多 (Eiler, 2011)。更重要的是, 前人研究表明, 孤立的

单分子碳酸在室温下很难发生解离反应, 其解离反应过渡态活化能高达 52.8 Kcal/mol, 其稳定存在时间可以长达 18 万年 (Tossell, 2006; Mori *et al.*, 2009; Loerting and Bernard, 2010)。与此鲜明对比的是, 实验观察到的碳酸盐磷酸酸解过程反应非常快, 都是以分或者小时为单位的。因此, 碳酸盐酸解的分子级机理还需要重新进行研究。

研究发现, 碳酸分子解离反应需要其他含 H 的化合物提供氢离子对其进行催化, 氢离子与碳酸分子中的氧可以形成氢键, 从而弱化 C-O 键并加速解离反应。因此, 在磷酸酸解碳酸盐的实验中可能存在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-催化、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-催化和 H<sub>2</sub>O-催化三条不同的反应路径。本研究将提供新的碳酸分子解离的三路径反应机理模型, 在此基础上, 对碳酸盐酸解过程的三氧同位素关系和 <sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O clumped 同位素动力学分馏进行研究。通过对比  $\delta^{18}\text{O}$  的动力学富集值、三氧同位素关系的改变值等数据, 进一步确定三条反应路径在整个反应中所占比率, 然后通过模拟一些常见碳酸盐的结构, 例如, 方解石、文石、白云石和苏打石等计算 <sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O clumped 同位素平衡分馏。在将平衡分馏同动力学分馏加和后, 提供一条新的理论  $\Delta_{47}$ -T 关系的校准线。我们的校准线并不是一条孤立的直线, 而是由于 3 个反应路径的贡献变化, 它会有一个变化范围。这解释了许多课题组在实验流程仅有微小差别的情况下获得不同  $\Delta_{47}$ -T 校准线的原因。