

实验表明:大多数金属的输出溶液的 $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{Si}$ 随温度上升(20C到374℃)而下降。于是 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{Si}$ 和 $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Si}$ 在374℃有最低数值。 $\Delta\text{Al}/\Delta\text{Si}$ 在350℃, $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{Si}$ 和 $\Delta\text{Na}/\Delta\text{Si}$ 在300℃有最低数值。事实说明:辉石的Mg、Ca、Fe、Na、Al相对于Si在升温过程溶解慢慢下降。而在300–400℃, Si有相对高溶解速率。

过去,报道过钠长石溶解反应动力学过程,发现它们与阳起石、辉石溶解过程具有共性:在近临界区300℃硅有最大溶解速率。在 $T < 300^\circ\text{C}$, $\text{H}^+ \leftarrow \text{M}^{Z+}$ 间交换反应在矿物表面发生,控制了反应进程。为此, $-r = k(a_{\text{H}^+}^{Z_i}/a_{\text{M}^{Z+}}^{Z_i})^\alpha$ 表达方式,说明了溶解速率与 $(a_{\text{H}^+}^{Z_i}/a_{\text{M}^{Z+}}^{Z_i})^\alpha$ 有关,呈现函数关系。但是, $T \geq 300^\circ\text{C}$, 溶解速率与 $(a_{\text{H}^+}^{Z_i}/a_{\text{M}^{Z+}}^{Z_i})^\alpha$ 无关,或者负相关。一般地说,硅酸盐矿物与水反应后的表面出现非量化的淋失层,有时仅5纳米厚(或次生矿物),这时候,矿物不一致溶解作用。在 $T < 300^\circ\text{C}$, 矿物表面的非量化的淋失层是富硅,而贫其它金属,如Mg、Ca、Fe。如前所说,反应后溶液的 $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{Si}$ 、 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{Si}$ 、 $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Si}$ 等高于矿物计量

数值。在 $T \geq 300^\circ\text{C}$, 反应后溶液的 $\Delta\text{Mg}/\Delta\text{Si}$ 、 $\Delta\text{Ca}/\Delta\text{Si}$ 等低于矿物计量数值。硅大量进入溶液。矿物表面淋失层是贫硅和富铁钙的。硅酸盐骨架的溶解是主要水化过程,形成 SiO_2 水化物种。用SEM、HRTEM、EPMA、XPS等方法观测反应后矿物表面:在 $< 300^\circ\text{C}$ 反应表面出现了水化物种,有M—OH键出现。水在临界区的性质的涨落影响了矿物在 $\geq 300^\circ\text{C}$ 时溶解动力学过程。

在低温(20℃), 金属溶解速率是按Na—O、Mg—O、Ca—O、Al—O、Si—O键被水破坏先后次序, 速率逐步减小。这次序是相对的离子键到极性键的性质变化次序。在23MPa的升温过程, 在近临界区水密度和介电常数下降, 水分子氢键网络逐步破坏, $\text{H}^+ \leftarrow \text{M}^{Z+}$ 难于进行。最后, 低密度的水最先打破Si—O—Si。硅最大溶解速率在300℃, 水化反应开始起了主导地位。 $> 300^\circ\text{C}$, 水密度和介电常数再降低, 表面反应全被抑制。

基金项目: 地质调查项目(k[2013]01-062-014)国土资源部项目(SinoProbe-07-02-03, SinoProbe-03-01-2A), 安徽省科技项目(2010G28), 国家科技重大专项(2008ZX05001-003-005)资助

• 计算地球化学 •

碳酸盐中 ^{13}C - ^{18}O “clumped”同位素 Δ_{47} 值与温度的理论校准线

张思亭^{1,2}, 刘耘¹

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, 贵阳 550002; 2. 浙江大学

“Clumped”同位素的平衡分馏作为一种新型的地质温度计已经应用于各种非高温碳酸盐系统, 实验上需要一条温度与 ^{13}C - ^{18}O “clumps”同位素的 Δ 数值的关系曲线来获取生成的温度。建立这条关系曲线因而是该领域最重要的基础工作之一。

我们采用本课题组新近发展的基于团簇模型的固体同位素分馏计算方法, 使用更高、更合理的理论水平, 重新计算了方解石、文石、白云石和苏打石等重要碳酸盐矿物中 ^{13}C - ^{18}O “clumps”同位素的平衡 Δ 数值。此外, 磷酸酸化分解碳酸盐过程中同位素动力学分馏效应也会对实验结果有重要影响, Guo et al., (2009)通过对 Δ_{13866} 的计算发现, 酸解过程中动力学同位素效应大约为0.22‰, 这可以用来笼统地解释理论计算结果(i.e., Schauble et al., 2006)与实验数值(e.g., Ghosh et al., 2006)的偏差。然而, Guo et al. (2009)计算的

理论校准线与Ghosh et al. (2006)实验得到的校准线之间在位置和斜率方面都存在差异。近来, Dennis et al. (2011)又提出了一条新的实验校准线, 也同Ghosh et al. (2006)的线有差距。本文采用更高的理论处理方法重新计算了该校准线, 我们发现本工作的结果与Guo et al. (2009)的理论计算结果有明显不同。

平衡分馏的计算结果表明, 各种碳酸盐矿物的平衡K3866数值非常接近。本文预测数值略高于Schauble等(2006)的理论计算值(目前实验上还无法直接测定固体碳酸盐的clumped同位素浓度)。此外, 我们采用B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311+G(d, p)和M05-2X/6-311+G(d, p)三种不同级别的理论方法对酸解过程的动力学同位素效应进行了计算, 并采用STQN(Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton)方法(即QST3)寻找过渡态结构。B3LYP/6-31G(d)方法的结

果重现了Guo et al. (2009)的工作,但是,使用更高理论水平后,计算的 Δ^{47} 数值明显高于B3LYP/6-31G(d)方法(也即是Guo等(2009)中采用的理论水平)的数值。综合以上两种情况我们发现,计算得到的从碳酸盐酸解的 CO_2 气体的 Δ^{47} 数值(25℃时大约0.68~0.69‰)大于之前的理论预测数值。我们的结果更接近Ghosh et al. (2006)的结果,但是在斜率上稍有不同。

我们认为,本文提供的理论校准曲线是理想状态下,“clumped”同位素在矿物中平衡分配并在酸解过程中经历理想的动力学富集过程的结果。值得指出的是,与理想状态的任何偏差都会使 Δ^{47} 数值降低,例如,矿物中的非平衡分馏、酸解过程存在微量的水等等,都会降低 Δ^{47} 的数值。最后,我们将这一新的“ Δ^{47} vs. 温度”的校准线与各种已有的实验结果进行了比较。

• 计算地球化学 •

富勒烯与粘土矿物表/界面作用特征的分子模拟研究

朱润良¹, 周青^{1,2}, 朱建喜¹, 何宏平¹

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

粘土矿物是一类重要的地质吸附材料(geosorbents),广泛存在于土壤、底泥、大气悬浮颗粒等介质中。粘土矿物与环境污染物的表/界面作用过程对污染物的环境地球化学行为及污染控制产生重要影响,因而一直是矿物学与地球化学、环境科学交叉研究的热点。近年来,由于纳米科技的快速发展,各种纳米材料正在或预期将大量使用,这将不可避免的导致纳米颗粒通过各种途径排放进入地球环境中,因此其生态毒性效应及环境地球化学行为引起了各国政府及学术界的广泛关注。目前纳米颗粒与土壤、天然有机质等环境介质的交互作用特征已有较多研究,但其与粘土矿物的表/界面作用特征却鲜有研究报道。

课题组采用分子模拟研究手段,开展了碳纳米颗粒(以富勒烯为代表)与蒙脱石、高岭石、叶腊石等粘土矿物的表/界面作用研究。本论文将简单介绍富勒烯分子在叶腊石表面吸附特征的密度泛函理论(DFT)计算及分子动力学(MD)模拟结果。其中DFT计算结果发现,富勒烯分子主要在叶腊石硅氧烷表面的吸附位点为六方环孔上,吸附能为-0.65 eV。该吸附能与采用CLAYFF(叶腊石)+Dreiding(富勒烯)力场在0 K下的MD模拟结果吻合(-0.65 eV),因此后续的MD模拟研究均采用

上述分子力场组合。

研究首先对比了在水相及在真空中富勒烯分子在叶腊石表面吸附特征的差异,计算了吸附过程的平均势能(PMF),在水相和真空中最小PMF分别为-0.25 eV和-0.47 eV,这表明在真空环境下更有利于富勒烯吸附到叶腊石表面。水环境下吸附过程的PMF计算结果还显示,在富勒烯吸附过程中出现明显的能量势垒,这对应着富勒烯分子与叶腊石表面之间水化层被打破的过程,这表明富勒烯的水化作用对吸附过程为负贡献。通过径向分布函数计算可以发现水分子在富勒烯表面形成明显的水化壳,表明水分子与富勒烯之间较强的相互作用。此外,计算了两个富勒烯分子之间聚集的PMF,得到在水相和真空中最小PMF分别为-0.19 eV和-0.41 eV,这表明富勒烯分子倾向于吸附到叶腊石表面而不是相互聚集。

显然,粘土矿物表面性质对其与富勒烯分子作用特征会产生影响。课题组将陆续报道富勒烯与不同粘土矿物表面表/界面作用特征的研究结果。

基金项目:中国科学院百人计划项目(KZZD-EW-TZ-10),国家自然科学基金项目(批准号:21177104)