

· 非传统同位素的理论、分析方法和应用 ·

重要地质体系 Ge 和 Se 同位素的平衡分馏参数

李雪芳, 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

我们通过高级量子化学计算, 为 Ge 和 Se 同位素的一些重要地质体系提供了大量平衡分馏参数 (Li *et al.*, 2009; Li and Liu, 2010; Li and Liu, 2011)。

下表显示不同温度下一些含 Ge 体系之间的分馏:

$\Delta(\text{‰})$	$A \cdot 10^6/T^2 + B$
$\Delta_{\text{Ge}(\text{OH})_4-\text{Ge}(\text{OH})_3^-}$	$0.04 \cdot 10^6/T^2 + 0.19$
$\Delta_{\text{Ge_catechol}-\text{Ge}(\text{OH})_4}$	$-0.30 \cdot 10^6/T^2 - 1.56$
$\Delta_{\text{quartz}-\text{Ge}(\text{OH})_4}$	$0.12 \cdot 10^6/T^2 - 0.23$
$\Delta_{\text{albite}-\text{Ge}(\text{OH})_4}$	$0.06 \cdot 10^6/T^2 - 0.34$
$\Delta_{(\text{K-feldspar})-\text{Ge}(\text{OH})_4}$	$0.08 \cdot 10^6/T^2 - 0.29$
$\Delta_{\text{olivine}-\text{Ge}(\text{OH})_4}$	$-0.08 \cdot 10^6/T^2 - 0.43$
$\Delta_{\text{quartz-albite}}$	$0.05 \cdot 10^6/T^2 + 0.11$
$\Delta_{\text{quartz-(K-feldspar)}}$	$0.04 \cdot 10^6/T^2 + 0.06$
$\Delta_{\text{quartz-olivine}}$	$0.19 \cdot 10^6/T^2 + 0.20$

另外, Fe(III)氢氧化合物对 Ge 有强烈地吸附作用。该吸附过程有三类可能的表面吸附结构, 二齿共角(^2C)、二齿共边(^2E)及单齿(^1V)型中(见图 1), 我们的计算表明 ^2C 型复合物是最稳定的。我们计算

了这些 ^2C 型复合物与自然水体 Ge 物种[$\text{Ge}(\text{OH})_4$ 和 $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$]之间的平衡分馏系数, 发现不管是在酸性、碱性条件下, 吸附造成的分馏都约为 -1.6‰, Fe 的氢氧化合物富集轻 Ge 同位素。

Se 同位素的分馏主要收到 Se 的价态的控制, 我们计算表明, Se 的平衡分馏有如下大小顺序: $\text{SeO}_4^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{HSeO}_3^- > \text{SeO}_2 > \text{selenoamino acids} > \text{alkylselenides} > \text{Se}(0) \text{ 或 } \text{H}_2\text{Se} > \text{HSe}^-$ 。氧化态较还原态富集重同位素。下图显示了液相和气相的 Se 化合物之间的平衡分馏大小 (排除细菌还原的情况下):

