

# 流体的硼同位素分馏：超越简谐近似和玻恩—奥本海默近似的理论计算及地质应用

刘飞翔<sup>1,2</sup>, 尹新雅<sup>3</sup>, 刘琪<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081; 2. 南京大学地球科学与工程学院 国际同位素效应研究中心, 江苏 南京 210023; 3. 贵州民族大学 建筑工程学院, 贵州 贵阳 550025)

流体的硼同位素组成可用于示踪水岩相互作用和制约成矿流体性质, 同时也是重建古海洋 pH 值和大气 CO<sub>2</sub> 分压的重要参数。全面了解流体的硼同位素组成和分馏机制是上述地质应用的前提。然而, 相关地质过程的硼同位素分馏尚存在争议, 尤其体现在温度及硼酸根离子对 (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>X<sup>+</sup>) 对硼同位素分馏的影响上 (Henehan et al., 2016; Klochko et al., 2006)。就理论计算方面, 流体不同硼物种的配分函数比率是量化水岩作用过程硼同位素分馏的基础。然而, 这一重要参数却从未被精确获得 (Liu and Tossell, 2005)。传统的 Hartree-Fock 方法和密度泛函方法在预测溶液体系的硼同位素分馏时存在精度问题和理论缺陷。同时, 传统的 Bigeleisen-Mayer 公式在预测相对原子质量较低的体系时, 会因未考虑非谐振动等高阶能量项而精度受限。因此, 建立一套全新的理论计算方法是研究水岩作用过程硼同位素分馏的关键。

本研究使用高精度的 CCSD(T)方法和 B3LYP-D3 方法, 结合简谐近似修正和玻恩—奥本海默近似修正, 对溶液体系的硼同位素分馏进行理论研究。针对不同硼酸根离子对 (X=Na, Mg, Ca) 的研究显示, 即使溶液中的硼酸根均以 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>X<sup>+</sup>形式存在, 常温下溶液中硼酸根离子的硼同位素变化也仅为 1‰。因此, 溶液中的硼酸根离子对不会显著影响溶液中硼酸分子和硼酸根离子的硼同位素分馏。但是, 溶剂分子的存在对溶质分子的构型和电子分布会产生一定影响 (即溶剂化效应)。因此, 准确描述溶剂化效应是精确预测溶质分子同位素分馏的前提。为此, 本研究使用高精度的 CCSD(T)方法预测硼酸分子和硼酸根离子在气相下的同位素分馏, 并使用针对范德华力校正的密度泛函方法预测溶剂化效应对同位素分馏的影响。结合简谐近似校正和玻恩—奥本海默校正, 本研究给出 25°C 时硼酸分子和硼酸根离子的硼同位素分馏为 1.0259 到 1.0275 之间。这一硼同位素分馏值与此前的实验学研究一致。通过这一分馏参数计算的碳酸盐岩与水溶液的硼同位素分馏也与相关实验测定相吻合。

本研究基于对体系溶剂化效应和气相分子的准确描述, 锚定了硼酸分子和硼酸根离子之间的硼同位素分馏参数。针对溶液体系的同位素分馏, 本研究展示了一套高效且可靠的理论方法, 对未来溶液体系的理论研究提供了参考。同时, 本研究提供了目前为止最为精确的水体硼同位素配分函数比率, 为理论计算水岩作用过程的硼同位素分馏奠定了坚实的基础。

## 参考文献:

- Henehan, M.J., Foster, G.L., Bostock, H.C., Greenop, R., Marshall, B.J., Wilson, P.A., 2016. A new boron isotope-pH calibration for *Orbulina universa*, with implications for understanding and accounting for 'vital effects'. *Earth Planet. Sci. Lett.* 454, 282–292.
- Klochko, K., Kaufman, A.J., Yao, W., Byrne, R.H., Tossell, J.A., 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 276–285.
- Liu, Y., Tossell, J.A., 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3995–4006.

**基金项目:** 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB 41000000); 国家自然科学基金 (42130114、41903019、41773016、41603015)

**作者简介:** 刘飞翔, 男, 1996 年生, 博士研究生, 地质学专业, 主要从事同位素分馏的理论计算。