

菱镁矿与 Mg^{2+} 溶液平衡分馏系数的理论计算

高才洪, 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, 贵州 贵阳 550081)

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) 及实验工作 (Pearce et al., 2012; Li et al., 2012) 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“VVC 方法” (Liu, 2013) 以及“水滴法” (Liu and Tossell, 2005), 我们的计算软件是 Gaussian09 (Frisch et al., 2013), 我们所采用的理论方法及基集为 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 $1000\ln(\alpha) = -2.39$, 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。

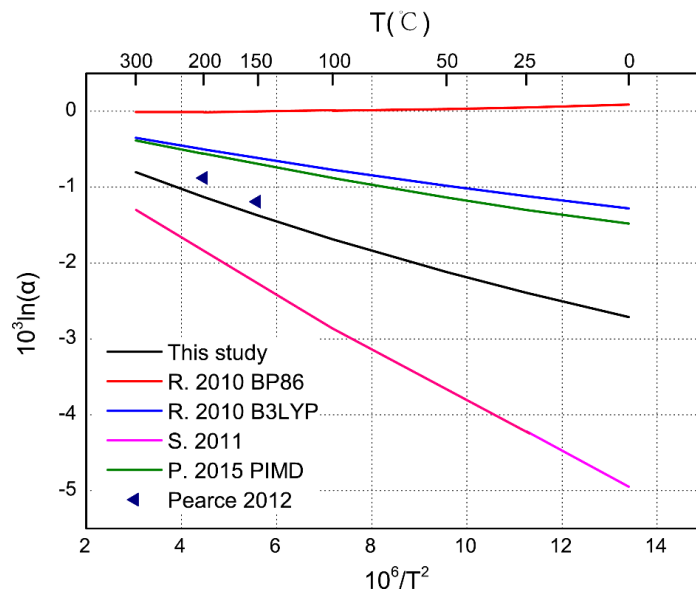


图 1 $10^3 \ln(\alpha)$ 与温度 T 的关系