

硅同位素的平衡和动力学分馏及其在表生环境中的应用

张思亭, 何洪涛, 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 550002)

根据矿物、有机分子和溶液(H_4SiO_4)之间精确的 Si 同位素平衡和动力学分馏系数, 可以合理的解释地球表面环境中硅同位素的分布。但是这些基本系数非常匮乏。本研究应用一种分子簇模型处理固体的方法, 结合全电子波函数量子化学理论方法(i. e., B3LYP/6-311G(2df, p)), 计算了表生环境中的主要矿物-矿物、矿物-溶液、有机硅络合物-溶液以及铁的氢氧化物表面的吸附态 Si 与溶液之间的平衡分馏系数。同时, 我们还使用过渡态理论计算了无定型石英形成过程中的 Si 同位素动力学分馏。计算溶液物种的过程中, 采用了水滴法以及内隐溶剂模型(PCM)对溶剂效应进行了谨慎的处理。

结果显示, 平衡条件下, 石英比 $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 明显富集重同位素, 然而, 这与绝大多数的野外观察事实不符。野外观测表明, 石英与 $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ 中的 ^{30}Si 大致相同, 甚至还略有亏损。出现这一差异的原因, 是因为无定型石英形成过程的动力学效应, 无定型石英通常是形成石英晶体的前体。为了详细了解这种动力学分馏效应, 我们采用基于过渡态理论的量子化学方法, 对无定型石英形成过程的动力学效应(KIE)进行了计算, 使用了两分子正硅酸脱水缩合以及单分子正硅酸和二聚体的脱水缩合来模拟无定型 SiO_2 结晶的过程。结果显示, 在无定型石英形成过程中更倾向于富集轻的同位素, 完全理想的单向反应条件下, 会有约千分之 5 的分馏 (25°C)。只有“Herkimer diamond”石英由于在较高温度并接近平衡的条件下沉积, 我们的平衡分馏计算结果才与这种特殊类型的石英吻合。

除沉积过程外, 在三价铁氢氧化物表面上的吸附过程中, 我们计算的吸附态 Si (共角顶的二齿配合物) 相比于溶液富集轻 Si 同位素, 能够达到-3.0‰的分馏, 远大于实验测定值-1.08‰。而实验值恰好与我们计算的单齿吸附态 Si ($1\text{V}>\text{Fe}_2\text{OSi}(\text{OH})_3$) 与溶液之间的平衡分馏值-1.1‰接近, 说明实验测得的结果可能反映的是一个中间步骤产物的情况, 形成稳定的吸附物需要更长的时间, 也会有更大的分馏。相对于溶液中的 H_4SiO_4 , 重的硅同位素更倾向于富集在次生硅酸盐粘土矿物中。只有有机硅化合物相对于溶液更富集轻硅同位素。其中含高配位(五配位和六配位) Si 的有机络合物能富集极度轻的 Si 同位素。

应用我们提供的硅同位素平衡分馏系数可以解释一些代表性地表体系的硅同位素的分布。比如, 可以预测土壤 $\delta^{30}\text{Si}$ 值随土壤风化程度增加的变化趋势: 当土壤中的水铝英石完全溶解且铁锰氧化物和结晶度差的次生矿物含量达到最大值时, 土壤的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值降低至最小值; 当结晶度好的粘土矿物沉积时, 矿物与孔隙水逐渐达到化学平衡及 Si 同位素交换平衡, 此时土壤的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值逐渐上升并达到一个稳定值。同样, 地下水剖面的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化是由高岭石溶解及蒙脱石结晶共同导致的。四、五、六配位的有机硅化合物和 H_4SiO_4 溶液之间的平衡分馏也可以解释富硅植物中硅同位素分布。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 41530210)

作者简介: 张思亭, 男, 1977 年生, 助理研究员, 主要从事同位素的动力学分馏研究. E-mail: zhangsiting1977@163.com

* 通讯作者, 刘耘, 男, 1968 年生, 研究员, 主要从事理论及计算地球化学研究. E-mail: liuyun@vip.gyig.ac.cn