

# Zn同位素平衡分馏系数的理论计算

张继习, 刘 耘

中国科学院地球化学研究矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

## 1 研究背景

锌是自然界中普遍存在的过渡元素之一, 是一种非常重要的成矿元素。含锌的主要矿物有闪锌矿和菱锌矿, 锌同位素在矿床学上有极其重要的应用价值。随着质谱仪分析技术的进步, 研究结果显示, 在自然界当中存在较大的锌稳定同位素分馏; 因此, 对锌稳定同位素的研究会在成矿作用的示踪、环境污染以及生物演化方面具有极大的应用潜力。锌主要有五种稳定同位素, 质量数分别为64、66、67、68、和70, 对应的平均地球化学丰度依次为48.63%、27.90%、4.10%、18.75%和0.62%。很早之前已经有研究者对自然界样品中的锌稳定同位素组成做过研究, 但是局限于当时的仪器分析精度, 他们发现地球样品中锌同位素组成并没有明显的变化。自从多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)出现以来, 同位素测试精度有了大幅度的提高, 使得世界范围内很多研究组重新对自然样品中锌同位素组成的研究燃起了热情。最近的研究结果显示, 锌同位素组成的变化在自然界中(无论是地质样品还是生物样品)普遍存在。锌稳定同位素已经在天体、地质、环境和生物等多个领域有了广泛的应用。

有关锌同位素的实验研究已经有很多, 而关于锌稳定同位素分馏的理论工作却很少。物质之间的稳定同位素平衡分馏理论已经由Urey和Bigeleisen-Mayer很好地建立起来了, 理论预测同位素分馏具有很强的温度依赖性。不同的含锌物种之间的稳定同位素分馏系数可以通过计算它们的约化配分函数比(RPFR)来确定。金属锌物种的不同存在形态可以影响同位素的分馏, 不同的配体以及不同的配位数都可以影响不同物种之间的同位素分馏。

地球上, 锌的主要矿物存在形态为闪锌矿和菱锌矿等; 而在月球上, 主要的含锌矿物有钙长石、橄榄石和顽火辉石等。在月球形成的早期以及后期的改造过程中发生气化的过程, 均可以导致非常显著的Zn同位素分馏。锌离子在水溶液或者流体中存在的形式较为复杂, 配位形式和配位数会随着配体物种的不同以及配体粒子浓度的不同而变化。前人的研究结果显示, 在卤水和热液中, 锌的主要配合物存在形式有 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 、 $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 、 $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 等。本文系统计算了锌在水溶液中的不同存在形式和各种含锌矿物的锌同位素分馏值。这些理论计算对于我们认识和解释自然样品或者是实验室溶液Zn同位素分馏都是非常必要的。

## 2 理论和方法

### 2.1 理论与计算方法

本文在计算含锌矿晶体以及锌在溶液中的不同配合物的RPFR时, 用的是Bigeleisen-Mayer公式。自从Urey模型建立开始, 研究者对平衡同位素分馏系数的计算就展开了深入的研究(Urey, 1947; Bigeleisen和Mayer, 1947; Richet, 1977等)。最初的理论研究都是基于实验光谱数据, 这些理论计算很好地获得了一些简单气相分子同位素分馏系数的方向、大小以及与温度的依赖关系等。然而, 光谱学数据不全或者不准确限制了计算地球化学的发展。最近几十年计算机技术的迅速发展使得计算大分子、分子簇以及固体模型的简谐振动频率成为一种可能。现在, 理论与计算地球化学已经成为地学领域中非常具有特色并且异常活跃的领域之一。从头计算量子化学方法常被用来计算分子的简谐振动频率。这种方法已经被广泛的用来计算不同地质样品之间的同位素分馏系数。本文研究固体闪锌矿中锌同位素的分馏, 用的是分子簇(cluster)模型方法(体积可变的分子簇模型, VVCM方法), 也就是将兴趣原子处于一个超大分子之中。

在研究溶液中锌离子时，我们用的是水滴法。

## 2.2 分子簇方法-Cluster method

在本文的研究中，所有的固体模拟用的是分子簇方法，也就是将目标兴趣原子放在一个超大分子的中心。本文在优化含锌和含硫矿物晶体结构时用到的理论水平为B3LYP/6-311G\*\*。

## 2.3 溶液中Zn<sup>2+</sup>离子的模拟—水滴法 (Water droplets method)

在本文的研究中，我们用水滴法来模拟溶液中的溶剂化效应。本文在优化和计算含锌和含硫水溶液配合物的结构和简谐振动频率时用到的理论水平为B3LYP/6-311G\*\*。

## 3 计算结果——略