

理论计算溶液相锂同位素的分馏特性

尹新雅^{1,2*}, 刘琪², 刘耘²

(1. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025; 2. 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)

锂同位素近年来被认为可以在古环境重建中起到重要作用。锂(Li)作为微量元素,几乎只存在于硅酸盐矿物中,其有两个稳定同位素,分别是⁶Li(7.5%)和⁷Li(92.5%),在低温环境可以表现出显著的同位素分馏效应。这些特质预示着Li同位素体系可能会是示踪大陆硅酸盐矿物化学风化过程的有效工具。海洋是自然界Li的重要储库,每公斤海水含有26 μM的Li。

由于海水混合均匀需要大约1000年的时间,而Li在海水中的滞留时间却长达120万年,所以海相沉积碳酸盐可以记录不同历史时期的海水Li同位素组成。通过分析浮游有孔虫的Li同位素,Misra和Froelich重建了6800万年以来的海洋Li同位素组成。结果显示,自6000万年以来,海洋δ⁷Li数据上升了9%,并且可以和Sr、Os同位素比值的上升趋势相吻合。Misra和Froelich认为海洋Li同位素组成的变化反映了大陆硅酸盐矿物化学风化机制的改变,即从古新世的一致性风化机制、很少出现次生粘土矿物的表生环境,向全新世的非一致风化机制、出现大量次生粘土矿物的表生环境的过渡。然而,对锂同位素在不同物相和不同温度下分馏参数的认知不足,制约了我们对地质历史时期锂同位素分馏信号的解释。为了更好地理解锂同位素的分馏行为,我们首先通过量子化学计算手段研究了溶液相中锂的配位情况以及离子对锂同位素分馏的影响。

我们采用B3LYP/6-311+G(d,p)的理论水平,优化了溶液相中锂元素的配位构型并比较了相应的能量。之后,我们利用Bigeleisen-Mayer公式计算了不同构型下锂同位素的约化配分函数比率(Reduced Partition Function Ratio):

$$\text{RPFR}(AX^*/AX) = \frac{s^*}{s} f = \prod_i \frac{u_i(AX^*) \exp[-u_i(AX^*)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX)]\}}{u_i(AX) \exp[-u_i(AX)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX^*)]\}}$$

这里,RPFR即约化配分函数比率, $u_i = hv_i/k_B T$ 。其中, h 是普朗克常数, v_i 为分子的简谐振动频率, i 代表分子振动的自由度, k_B 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度。两物质间锂同位素平衡分馏参数便可以表示成它们之间RPFR的比值。我们的结果从理论层面上提供了溶液相的锂同位素平衡分馏参数,为理解不同地质历史时期海洋的锂同位素特征提供了理论支撑。

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(批准号: 黔科合J字:LKM[2013]08号)

作者简介: 尹新雅,女,1983年生,副研究员,主要从事环境地球化学领域研究。E-mail: x-y.yin@outlook.com