

平衡与吸附过程的硒同位素分馏

朱建明^{1*} 谭德灿² 徐文坡³ 王相力⁴

1 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083;

2 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081;

3 广东省生态环境技术研究所 广州 510650; 4 美国南阿拉巴马大学海洋科学系 美国阿拉巴马州墨比尔市 36688

硒(Se)是氧化还原敏感元素,化学性质与硫类似,广泛分布于各类岩石、矿物、流体和生物体中。自然界中硒主要以-II、0、IV 和 VI 的形式存在。随着环境 Eh-pH 值的变化,常以不同硒的形态产出。已有研究表明不同形态的硒具有显著的地球化学差异,这些差异既影响着环境中硒的生物可利用性、毒性、迁移和循环过程,也制约着地球化学过程中的硒同位素分馏。自然界中硒有 6 个稳定同位素,分别为 ⁷⁴Se(0.89%)、⁷⁶Se(9.37%)、⁷⁷Se(7.64%)、⁷⁸Se(23.77%)、⁸⁰Se(49.61%)和 ⁸²Se(8.73%)。硒同位素的分馏体系已经完成了基本的构建。然而,吸附过程中硒同位素分馏的研究相对较少,仅限于铁氧化物吸附硒(<0.8‰),其分馏机理和控制因素尚未明确,Se(IV)-Se(VI)间平衡也未见报道。因此,研究吸附与平衡交换过程的硒同位素分馏及机理对于理解表生环境中硒的迁移、转化和海洋氧化还原条件的演化等具有重要的理论意义。

本研究利用氢化物发生器-多接收电感耦合等离子体质谱仪和 ⁷⁴Se-⁷⁷Se 双稀释剂技术,开展了铁、锰和铝氧化物吸附 Se(IV)/Se(VI)和 Se(IV)-Se(VI)体系平衡交换实验研究。铁、锰和铝氧化物吸附 Se(IV)/Se(VI)时,轻同位素趋向于在吸附相中富集,液相中残留重同位素,且铁、锰和铝氧化物吸附 Se(IV)引起的同位素分馏随吸附剂的变化而变化,酸性条件下锰氧化物吸附引起的分馏最大(1.24‰),其他氧化物均较小(<0.8‰);而吸附 Se(VI)引起的分馏却较小($[\Delta^{82/76}\text{Se}] < 0.2\text{‰}$),这为反演海水中硒同位素组成提供了新的依据。在 Se(IV)和 Se(VI)平衡交换实验中,硒的同位素交换反应非常缓慢,经过 1547 天的交换,交换率不足 0.1%。使用 ⁸²Se 单稀释剂的标记方法,估算了 Se(IV)-Se(VI)体系硒同位素交换率(R)的上限值。在 pH=7,温度为 25 度、38 度和 60 度条件下,0.13 mM Se(IV)+0.13 mM Se(VI)体系硒同位素交换速率值的上限分别为 $\leq 6.34 \times 10^{-10} \text{ M day}^{-1}$, $\leq 1.12 \times 10^{-09} \text{ M day}^{-1}$ 和 $\leq 1.17 \times 10^{-09} \text{ M day}^{-1}$ 。若将实验结果推广到自然体系,发现在美国 Colorado 的 Sweitzer Lake 和现代海水中 Se(IV)和 Se(VI)同位素交换达到一半所需的时间($t_{1/2}$)和可检测到同位素分馏的最小时间(t_{min})分别是>440,000、>18,000 年和>51、>2.7 个百万年。因此,在研究硒同位素地球化学循环时,可以忽略因 Se(IV)和 Se(VI)平衡交换而引起的分馏。

本研究得到国家自然科学基金项目(No. U1612441 和 41273029)的联合资助。