

## Se(IV)-Se(VI)体系中硒同位素交换动力学和平衡同位素分馏

谭德灿<sup>1</sup> 朱建明<sup>2\*</sup> 王相力<sup>3</sup> Thomas M. Johnson<sup>4</sup> 徐文坡<sup>1</sup> 秦海波<sup>1</sup>

1 中国科学院地球化学研究所 贵阳 550081; 2 中国地质大学(北京) 北京 100083;

3 University of South Alabama 墨比尔市 36688; 4 University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana 厄巴纳市 61801

硒在自然界中有 6 个稳定同位素, 分别为  $^{74}\text{Se}$ (0.89%)、 $^{76}\text{Se}$ (9.37%)、 $^{77}\text{Se}$ (7.64%)、 $^{78}\text{Se}$ (23.77%)、 $^{80}\text{Se}$ (49.61%)和  $^{82}\text{Se}$ (8.73%)。硒同位素分馏规律的研究最早可追溯到 1962 年。Krouse and Thode (1962)<sup>[1]</sup> 首次在室温条件下测试了  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(0)}$  所产生的分馏 ( $\Delta^{82/76}\text{Se} = 15\%$ ,  $\Delta^{82/76}\text{Se} = \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{reactant}} - \delta^{82/76}\text{Se}_{\text{product}}$ )。随着 MC-TIMS 和 MC-ICP-MS 的出现, 美国伊利诺伊大学 Johnson 教授课题组对氧化、还原、吸附、甲基化和同化吸收等动力过程的硒同位素分馏规律进行了系统的研究, 如还原  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$  引起的同位素分馏为 3.90%–11.04%。自然界中, 硒同位素的分馏和其他变价元素(Cr, U 等)一样, 受到动力学和平衡同位素交换过程的共同制约。因此, 研究各形态硒之间的同位素平衡分馏和交换速率是构建硒同位素体系的重要内容之一。目前, 不同硒形态之间的平衡同位素交换研究相对较少, 仅局限于理论计算<sup>[2]</sup>, 缺乏实验数据的支持和验证。

$\text{Se(IV)}$  和  $\text{Se(VI)}$  是地表环境中最重要的两种形态, 且能够在地质储库中长期共存。因此,  $\text{Se(IV)}$  和  $\text{Se(VI)}$  之间的平衡同位素分馏和交换速率研究对硒同位素在海洋(包括古海洋)和湖泊中硒地球化学循环的示踪应用具有重要的意义。本文在不同的反应物浓度和实验温度下, 以  $\text{pH}=7$  的  $\text{HSeO}_3^{1-}$ – $\text{SeO}_4^{2-}$  二元体系为例, 对  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系中硒的同位素交换进行了详细的实验研究。同时, 采用含  $\text{Se}$  单稀释剂标定的  $\text{HSeO}_3^-$  来探讨  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系中硒同位素的交换动力学效应, 期望通过 Multi-direction approach 和 three-isotopes method 等方法来求得  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系达到平衡时所产生的分馏值和同位素交换速率

在  $\text{pH}=7$  的条件下, 温度为  $25^\circ\text{C}$ 、 $38^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$  的三组低浓度硒( $0.026\text{mM Se(IV)}$ – $0.026\text{mM Se(IV)}$ ) 实验和温度为  $60^\circ\text{C}$  的两组高浓度硒( $0.13\text{mM Se(IV)}$ – $0.14\text{mM Se(IV)}$  和  $1.3\text{mM Se(IV)}$ – $1.4\text{mM Se(IV)}$ ), 实验, 分别经过 900 天和 1547 天的反应, 在  $<0.20\%$  的误差范围内, 无硒同位素的明显分馏。在加入 AQDS 电子载体的实验中, 其结果也表明电子载体对  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系的交换速率的影响并不明显。因此, 在目前实验条件下,  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系中硒的同位素交换反应极可能非常缓慢。采用  $^{82}\text{Se}$  spike 单稀释剂探讨了  $\text{Se(VI)}$ – $\text{Se(IV)}$  体系的交换动力学效应。根据实验数据进行拟合, 三组实验(浓度固定为  $0.13\text{mM Se(IV)}$ – $0.13\text{mM Se(IV)}$ , 温度分别为  $25^\circ\text{C}$ 、 $38^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ ) 的速率值(R) 分别为:  $<1 \times 10^{-10} \text{ M day}^{-1}$ ,  $<1 \times 10^{-10} \text{ M day}^{-1}$  和  $<4 \times 10^{-10} \text{ M day}^{-1}$ 。利用上述获得的 R 值估算,  $60^\circ\text{C}$  条件下低浓度体系至少需要 5000 年的时间才能达到硒的同位素交换平衡, 而高浓度体系也至少分别需要 1000 年和 150 年。对美国 Colorado 的 Sweitzer Lake 中  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系交换达到平衡的实时间进行了估算, Half-time 为  $>20$  万年, 可检测到同位素交换的最小时间  $>8000$  年。同时, 在现代大洋体系中,  $\text{Se(IV)}$  和  $\text{Se(VI)}$  交换的 Half-time  $>2$  亿年, 可检测到同位素交换的最小时间  $>90$  万年。因此, 在使用硒同位素示踪湖泊和海洋中硒的生物地球化学循环时, 可以不用考虑  $\text{Se(IV)}$ – $\text{Se(VI)}$  体系之间硒同位素交换反应的影响。

本文系国家自然科学基金项目(No. 41273029, U1612441, 41473028) 的联合资助。

### 参考文献

[1] Krouse HR, Thode HG. Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium. Canadian Journal of Chemistry, 1962, 40:367–375

[2] Johnson TM, Bullen TD. Mass-Dependent Fractionation of Selenium and Chromium Isotopes in Low-Temperature Environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 289-317.

[3] Li X, Liu Y. Equilibrium Se isotope fractionation parameters: A first-principles study. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 304 (1-2): 113-120.