

· 专题 9: 同位素新技术、新理论及新应用 ·

## 几种计算矿物-溶液之间同位素分馏方法的对比: 以 Mg 同位素为例

高才洪, 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, 贵阳 550081

随着同位素地球化学的发展, 基于第一性原理计算不同物质间同位素分馏的方法已经成为地球化学领域不可或缺的一种研究方式。利用合理的计算方法提供不同物质之间精确的同位素分馏系数对实际地质应用有着重要的意义。

Urey 模型或 Bigeleisen and Mayer 公式是稳定同位素分馏的理论基础。根据该理论, 同位素分馏的理论计算归根结底是计算不同物质中兴趣原子在同位素替换前后的振动频率(核体积效应等除外)。它要求在计算不同物质振动频率时所使用的理论水平要完全一致。此方法优点为: 可以消除由于频率计算不准而带来的大部分系统误差。如果我们关心的是矿物-矿物之间的同位素分馏, 目前周期性的方法是一个很好的选择。如果我们关心的是溶液-溶液之间的同位素分馏, 分子簇的方法或第一性原理的分子动力学方法是不错的选择。但是目前许多地质问题关心的都是矿物与溶液之间的同位素分馏。矿物与溶液之间, 由于结构性质上有着巨大的差异, 很难使用一种完全相同的方法来模拟它们。

Rustad *et al.*, (2010) 利用 embedded cluster model 计算碳酸盐矿物与含  $Mg^{2+}$  溶液之间的 Mg 同位素分馏。但是由于他们模拟矿物与溶液所使用的是不同的理论水平, 因此可能会造成比较大的误差。另外, 他们计算矿物体系的时候所使用的分子簇外围原子是未经优化的, 也有可能造成误差。Schauble, (2011) 利用周期性的方法计算了碳酸盐矿物与  $Mg^{2+}$  溶液之间的 Mg 同位素分馏, 他的方法虽然能较好的处理矿物体系, 但是其最大问题在于将溶液体系处理为周期性体系, 所以其结果与别的工作存在较大的差异。Pinilla *et al.*, (2015) 利用第一性原

理的分子动力学方法模拟了含  $Mg^{2+}$  溶液体系, 并且获得碳酸盐矿物与  $Mg^{2+}$  溶液之间的 Mg 同位素分馏。他们的方法较好模拟了溶液体系及矿物体系, 并且获得了较为合理的结果, 但是与一些实验工作还是存在差异。

在本工作中, 我们使用分子簇的模型处理矿物与溶液体系, 并且两者都在完全相同的理论水平下计算模拟。对于矿物的计算, 我们使用的是可变体积的分子簇模型(VVCM)。该方法最大的优势在于, 在合理的计算量下, 我们能使用更高的理论水平, 从而得到合理的结果(在周期性方法中, 对于一些含 H 的体系, 由于 H 的赝势较差, 可能会得到不合理的结果)。我们利用 VVCM 方法计算了碳酸盐矿物与  $Mg^{2+}$  溶液之间的 Mg 同位素分馏, 我们的结果与 Pinilla *et al.*, (2015) 的结果很相近, 这证明了这 2 种方法或许都能给出合理的矿物-溶液体系的同位素分馏。但是, 对于方解石和文石, 理论计算的结果与实验值存在着较大的差异, 造成这些差异原因可能是在实验过程中, 先形成了无定型的中间的产物, 然后再转变为碳酸盐, 所以实验测得同位素分馏并不能代表碳酸盐矿物与  $Mg^{2+}$  溶液之间的分馏。另一个原因可能是进入矿物晶格的 Mg 含量不同而造成实验与理论计算之间的差异。也可能是由于 Mg 进入矿物而造成矿物晶格的扭曲, 理论计算只计算了其中一个构型的分馏, 或许还存在别的构型影响着矿物和溶液之间的 Mg 同位素分馏。另外, 我们还计算了硅酸盐矿物之间的 Mg 同位素分馏, 我们的结果与前人理论计算及实验结果都吻合的很好, 证明了 VVCM 方法能够给出精确的同位素分馏结果。