

• 计算地球化学 •

矿物生长过程中同位素动力学分馏效应的理论模型

何洪涛¹, 朱晨^{2,3}, 刘耘¹

1. 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550002

2. 美国印第安纳大学地质系, 伯明顿, 美国; 3. 浙江大学 地质系, 杭州

地球化学家依靠保存在矿物中的同位素和元素的信号来获取过去地球的环境和变化过程的信息, 有关同位素和元素是如何保存到矿物中的知识, 因而就是地球化学的核心基础。近年来的研究表明矿物结晶的过程中重同位素(例如, Ca、Mg)会发生明显的非平衡分馏(Gussone et al. 2003, Lemarchand et al. 2004, Tang et al. 2008a, b, 2012, DePaolo 2011, Nielsen et al. 2012, Böhm et al. 2012)。相应地, 诸多模型被提出试图来解

释重同位素非平衡分馏发生的机制(动力学扩散模型, 生长速率控制模型, 表面陷阱模型, 表面动力学模型, 自洽的离子生长模型)。综合起来, 重同位素的非平衡分馏主要受晶体生长速率, 温度, 生长溶液的过饱和度, 溶液中的阴阳离子比, 离子强度等因素控制。不同的研究者得到的结论不相同, 甚至是相反的。我们主要评述各个模型的优缺点及探讨了一些改进的方向。

• 计算地球化学 •

热梯度下硅酸盐熔体同位素分馏理论及计算

李雪芳, 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 550002

Soret效应是指在热梯度作用下, 处于化学平衡状态的液相系统中某些组分自发产生浓度梯度的过程, 也称为热扩散。实验已经证明, 在有温度梯度存在下, 一些同位素会发生分馏(Kyser et al., 1998; Huang, et al., 2009, 2010, 2011; Richter et al., 2008, 2009, 2011), 比如, Li, Mg, Fe, Ca, Si, 和O同位素。Huang等(2010)实验研究了在高温下不同温度梯度下硅酸盐中的Mg, Fe, Ca, Si和O的同位素分馏, 发现Soret系数和多种因素有关, 像温度, 熔体组成等, 但是在这些热扩散过程中的同位素分馏只与温度的梯度有关, 与其它因素无关。Richter等(2011)对这一工作做了评价, 质疑现有的数据是否能支持这一结论, 毕竟对于安山岩这一例子中的Mg同位素的分馏与温度的变化并不是完全的直线关系。这些问题的关键是对热扩散过程的同位素分馏理论机制目前还没有定论。

2011年, Dominguez等用过渡态的理论处理热扩散过程, 把零点能作为决定同位素分馏过程的重要因素, 近似地推导出了同位素分馏与温度梯度的一个定量的关系式。但这里仍有未解决的问题: (1) 在高温下分子激发态的能量占总能量的比例实际比较大, 在热扩

散过程的同位素分馏中, 是否可以不予考虑; (2) 在Dominguez等的处理中, 分子的平动, 转动及激发态的振动能都被忽略, 这样的处理是否合理呢; (3) 他们认为扩散粒子的位置没有差别, 但在实际的一些体系中则可能有不同的位置。Lacks等(2012)也质疑了上述的理论并提出了一种新的基于Chapman-Enskog理论的模型, 用经典的分子动力学方法处理了温度梯度下的同位素的分馏。况且, Chapman-Enskog理论最初也是用来处理理想气体碰撞过程的, 可能仅仅在极其高温的条件下适用。所以, 在温度梯度下的同位素分馏理论仍然没有被完全的建立, 是目前亟待解决的问题。

本研究将提供一个基于统计力学的解释温度梯度下同位素分馏的理论, 推导出一个的定量计算公式, 不仅仅适用于高温条件, 还可以处理任何温度下的体系。然后通过模拟一些常见硅酸盐的结构, 例如: 镁橄榄石, 尖晶石, 镁石榴石, 白云石以及方镁石等, 计算在热扩散过程的Mg同位素分馏。用类似的方法计算其他矿物在温度梯度下的Fe、Ca同位素的分馏。计算结果已经显示了与实验结果基本吻合。