

水溶液硼同位素平衡分馏参数的理论计算*

尹新雅¹, 刘琪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 550002)

认识古海洋的 pH 值一直以来都是地球科学领域的工作重点。它不仅关系到生命的演化、气候的变迁, 更是海相成岩成矿作用的关键控制因素之一。在重建古海洋 pH 值的方法中, 碳酸盐矿物中的硼同位素发挥了积极的作用。Hemming 等 (1992) 利用 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 间硼同位素分馏的理论计算值 (1.019, Kakahana et al., 1977), 发现碳酸盐矿物的 $\delta^{11}B$ 与海水中 $B(OH)_4^-$ 的硼同位素信号一致, 从而开创了利用碳酸盐矿物硼同位素信号重建古海洋 pH 值的先河。

这一工作引领了许多重建古环境的研究成果 (Vengosh et al., 1991; Spivack et al., 1993; Sanyal et al., 2001)。然而, 上述工作却普遍忽视了一个最基础的问题, 即所使用的 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 之间常温下的硼分馏系数是否正确。这个常数一旦错误, 不但直接导致 pH 值计算结果的不同, 更在一定程度上质疑了 Hemming 和 Hanson 建立硼同位素 pH 值指示剂的重要假设。Pagani 等 (2005) 基于此, 曾指出硼同位素古 pH 指示剂的不确定性。而最早怀疑硼同位素分馏参数准确性的是 Zeebe 等 (2001)。随后 Liu 等 (2005) 以及 Zeebe (2005) 分别采用了量子化学计算的方法以及力常数矩阵和量子化学计算相对比的方法, 同时指出了 Kakahana 等 (1977) 的计算结果相对真实值偏小。之后, Klochko 等 (2007) 利用 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 不同同位素体间 pH 值的差别从实验学上验证该分馏系数的确被误估, 而真实的分馏系数要比 Hemming 等 (1992) 所使用的分馏值大的多 (海水中的这一常温分馏值为 1.027)。这样一来, 碳酸盐矿物硼同位素的信息就需要被更细致地研究方可作为古环境重建的精确工具。

于此同时, Klochko 等 (2007) 的实验结果在某些水体中存在着比较大的误差, 比如在中性的纯水中 Klochko 等 (2007) 给出的实验结果存在 2 per mil 的误差, 使其实验值的准确性被打上问号。Rustad 等 (2010) 曾经利用分子动力学和量子化学相结合的方法计算了自然水体的硼同位素分馏, 但结果与 Klochko 等 (2007) 的实验值并不完全吻合。这可能是 Rustad 等 (2010) 的计算存在瑕疵, 或 Klochko 等 (2007) 的实验准确性尚待提高。所以, 笔者在此采用密度泛函理论的量子化学计算重新确定液相体系的硼同位素分馏参数, 以找出 Klochko 等 (2007) 和 Rustad 等 (2010) 结果不同的原因, 为硼同位素古海洋 pH 重建工作提供理论参考。

在模拟液相环境时, 笔者选择了“水滴”法来构建模型, 并发现这种方法是目前计算液相同位素分馏最理想的方法之一。根据笔者的计算, 25°C 时 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 在纯水中的平衡分馏参数应为 1.031, 而在 40°C 时为 1.030。通过对比不同构型的分馏参数, 笔者有信心将计算误差控制在 0.001 之内。这一结果与 Klochko 等 (2007) 多次测量的平均实验结果相吻合。Klochko 等 (2007) 在测定 40°C 纯水体系的硼同位素分馏时存在最大的误差。由于他们的结果在 25°C 与笔者的计算结果几乎完全吻合, 如果该 1.031 的分馏值为真实值的话, 那么 Klochko 等 (2007) 很可能在 40°C 的测定上低估了 0.001 的分馏。通过与前人的研究对比, 笔者指出了从头计算分子动力学在处理液相同位素分馏计算时可能存在的不足, 讨论了笔者的工作对利用碳酸盐矿物中的硼同位素重建古海洋 pH 值的意义。

参考文献

- Hemming N G and Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 537-543.
- Kakihana H and Kotaka M. 1977. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions [J]. *Bulletin of the Research Laboratory for Nuclear Reactors*, 2:1-12.
- Klochko K, Kaufman A J, Yao W S, et al. 2007. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 276-285.
- Liu Y and Tossell J A. 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 3995-4006.
- Pagani M, Lemarchand D, Spivack A, et al. 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 953-961.
- Rustad J R, Bylaska E J, Jackson V E, et al. 2010. Calculation of boron-isotope fractionation between $B(OH)_3(aq)$ and $B(OH)_4^-(aq)$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 2843-2850.
- Sanyal A, Hemming N G and Hanson G N. 2001. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera [J]. *Nature*, 373: 234-236.
- Spivack S D, Shinozaki T and Albertini J A. 1993. Synthesis of 3-arylmucopolactones using biphenyl metabolism aspergillus [J]. *Nature*, 49: A344-A344.
- Vengosh A, Kolodny A and Starinsky A. 1991. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2901-2910.
- Zeebe R E, Sanyal A and Ortiz J D. 2001. A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 73: 113-124.
- Zeebe R E. 2005. Stable boron isotope fractionation between dissolved $B(OH)_3$ and $B(OH)_4^-$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2753-2766.