

风化过程 Si 同位素的动力学分馏参数

张思亭, 何洪涛, 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

硅元素的丰度在地壳中仅次于氧, 是所有硅酸盐矿物的主要成分。然而, 有关于地球表层系统(即土壤、水体、植物)的硅同位素分布问题还存在许多不解之处。比如, Georg 等(2007)和 Hughes 等(2013)在室温下由瑞利模型推导的黏土和其溶液的硅同位素平衡分馏系数分别为 $\Delta^{30}\text{Si}_{\text{clay-solution}} = -1.5\text{‰}$ 和 -2.05‰ , 这明显违背化学键越强越富集重同位素的常识。理论上, 沉淀的矿物由于其相对于溶液中的 H_4SiO_4 具有较短的 Si-O 键会优先富集重同位素。类似的现象还存在于石英与溶液的分馏过程。绝大多数现场观测表明, 溶液比石英更为富集较重的硅同位素, 而与石英的 Si-O 键比溶液中的 H_4SiO_4 更短 (1.610Å vs. 1.639Å) 的事实相违背。

要解释这些奇怪的硅同位素分布现象只能通过了解地表循环系统硅同位素的平衡和动力学过程的分馏参数来理解。本文的研究将集中在提供与无定形石英形成以及其他次生矿物在水解、聚合、共沉降和吸附过程相关的重要的硅同位素动力学分馏(KIE)参数。以前的研究并不能区分上述过程, 往往会对结果产生错误的解释。然而, 自然界中硅的风化、水解、聚合、共沉淀和吸附过程同时在一个系统中发生。因此, 没有对这些耦合或相互竞争途径的动力学效应很好地理解, 就不能定量评估在这些复杂过程中净硅同位素分馏, 不能找出这些过程主要的驱动力。

依据 Bigeleisen 和 Wolfsberg(1958), 同位素的动力学效应可以表达为轻重同位素在形成过渡态化合物过程的速率常数比:

$$KIE = \frac{k_L}{k_H} = \frac{RPFR_{\text{react}}}{RPFR_{\text{ts}}}$$

其中: k_L 和 k_H 分别为轻重同位素的速率常数; $RPFR_{\text{react}}$ 和 $RPFR_{\text{ts}}$ 分别表示反应物过渡态化合物的约化配分函数比率。由于沿分解方向的振动自由度消失, $RPFR_{\text{ts}}$ 可以表达为

$$RPFR_{\text{ts}} = \frac{V_L^{\neq}}{V_L'^{\neq}} \prod_{u^{\neq}} \frac{u^{\neq}}{u'^{\neq}} \left(\frac{e^{-\frac{u^{\neq}}{2}}}{e^{-\frac{u'^{\neq}}{2}}} \right) \left(\frac{1 - e^{-u^{\neq}}}{1 - e^{-u'^{\neq}}} \right)$$

本研究采用过渡态理论方法模拟无定形硅的形成, 以及次生矿物水解、聚合、共沉降和吸附过程的硅同位素动力学过程, 从而提供一些重要的硅同位素的动力学分馏参数, 并对研究自然环境中的硅同位素变化的深度解译提供帮助。