



# 盐湖卤水中硼同位素分馏因子的第一性原理计算

顾焕恩<sup>1,2,3,4</sup>, 马云麒<sup>1,2,3\*</sup>, 魏琦<sup>2</sup>

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 西宁 810008

2. 中国科学院青海盐湖研究所盐湖化学分析测试中心, 西宁 810008

3. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 西宁 810008

4. 中国科学院大学, 北京 100049

\*通讯作者, E-mail: yqma@isl.ac.cn

收稿日期: 2024-05-30; 接受日期: 2024-08-30; 网络版发表日期: 2024-10-08

国家自然科学基金(编号: 41473117)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(编号:2018gz012号)

**摘要** 硼同位素已在物源示踪、古环境研究等方面得到广泛应用. 对于盐湖硼同位素研究而言, 获得盐湖卤水中不同硼物种(包括 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 和多聚硼酸盐阴离子 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 $B_5O_6(OH)_4^-$ )之间准确的硼同位素平衡分馏因子, 是开展盐湖硼同位素地球化学研究的基础. 本研究利用量子化学计算方法精确计算了卤水中 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 与多聚硼酸盐阴离子之间的硼同位素平衡分馏因子, 并就非谐效应和溶剂化效应对计算结果的贡献进行了校正. 结果显示,  $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 与多聚硼酸盐阴离子之间的平衡硼同位素分馏因子分别为:  $\alpha_{3-4} = 1.0286$ ;  $\alpha_{3-334} = 1.0389$ ;  $\alpha_{3-335} = 1.0717$ ;  $\alpha_{3-45} = 1.0889$ ;  $\alpha_{3-56} = 1.1180$ ;  $\alpha_{4-334} = 0.9545$ ;  $\alpha_{4-335} = 0.9849$ ;  $\alpha_{4-45} = 0.9728$ ;  $\alpha_{4-56} = 0.9711$ . 这些分馏因子的确定, 为研究盐湖卤水硼迁移过程的硼同位素分馏行为提供了基础数据和理论指导.

**关键词** 盐湖, 多聚硼酸盐阴离子, 硼同位素, 分馏因子, 第一性原理计算

## 1 引言

硼(B)作为一种地球化学关键元素, 在海洋和盐湖物质循环以及环境演化过程研究中扮演着重要角色, 其同位素指标为物质迁移示踪和古环境研究提供了宝贵的线索<sup>[1-4]</sup>. 在海水中硼元素只以硼酸( $B(OH)_3$ )及其水解产物硼酸根离子( $B(OH)_4^-$ )两种形态存在, 二者的比例依赖于海水pH, 以此为基础建立的“ $\delta^{11}B$ -pH技术”利用海洋生物碳酸盐的硼同位素研究揭示了古海水pH值和古大气 $CO_2$ 含量的演化, 为古环境变化研究提

供关键信息<sup>[5-9]</sup>. 然而, 与海洋相比, 盐湖环境的硼同位素分馏机理则更为复杂. 这主要是因为: (1)硼在盐湖卤水中的存在形态多样<sup>[10,11]</sup>, (2)对不同硼形态之间的硼同位素分馏认识不足<sup>[12,13]</sup>.

关于盐湖卤水中硼的存在形态和分布规律的大量研究已经证实, 在盐湖卤水中除 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 之外, 部分硼元素还以多聚硼酸盐离子(主要为:  $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_5O_6(OH)_4^-$ 四种)形式存在于其中<sup>[10,12,14,15]</sup>. 盐湖卤水中的这些多聚硼酸盐离子是在硼浓缩过程中由 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 按

引用格式: Gu H, Ma Y, Wei Q. Ab initio evaluation of boron isotope fractionation factors in Salt Lake Brine. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1856–1868, doi: 10.1360/SSC-2024-0104

照不同比例聚合而成<sup>[16]</sup>, 且这些多聚硼酸盐离子的形成受到卤水硼浓度、温度、盐度和其他离子的影响<sup>[17]</sup>.

由于上述多聚硼酸盐离子具有完全区别于  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  的化学形态和热力学性质, 致使具有独特的硼同位素组成. 并且它们在盐湖演化和物质迁移过程中会凭借其分子结构和带电荷性质的差异, 在不同的矿物相或液相中富集, 由此产生不同相之间的硼同位素分馏. 然而, 由于这些多聚硼酸盐离子的硼同位素特征及其相互之间的硼同位素分馏因子尚缺乏精确定值, 严重阻碍了对盐湖地质过程中硼同位素分馏行为的研究.

对于不同硼-氧化合物之间硼同位素分馏因子的研究, 先前的关注点主要集中在对  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  之间的平衡硼同位素分馏因子  $\alpha_{3,4}$  的约束上, 因为该参数对精确反演古海洋 pH 的演化至关重要<sup>[7]</sup>. 最早的  $\alpha_{3,4}$  值由 Kakihana 预测为 1.0194<sup>[18]</sup>, 随后 Oi 采用 HF、MP2 和 DFT 分别计算了气相中的  $\alpha_{3,4}$  值在 1.019~1.033 之间, 并建议采用 HF 方法计算  $\alpha_{3,4}$ <sup>[19]</sup>, Liu 和 Tossell 采用 HF/3-31G(d) 方法计算的水溶液中  $\alpha_{3,4}$  值约为 1.027, 获得较好的 pH 反演效果, 建议将该值作为硼同位素 pH 代用指标的理论值<sup>[13]</sup>. 随后的其他理论计算研究所得的  $\alpha_{3,4}$  值离散较大对  $\alpha_{3,4}$  值的确定参考意义较小, 例如 Zeebe 利用力场和量子化学模型计算 300K 时的  $\alpha_{3,4}$  值随计算频率和方法不同在 1.020~1.050 之间变化<sup>[20]</sup>, 而 Sanchez-Valle 利用振动光谱数据在 300K 时计算的  $\alpha_{3,4}$  值为 1.0176<sup>[21]</sup>. 分析测试技术的发展使得直接或间接实验测定  $\alpha_{3,4}$  值成为可能, Byrne 采用分光光度法通过测定纯  $^{10}\text{B}$  或  $^{11}\text{B}$  缓冲液之间的 pH 差的方法测定了含硼氯化钾水溶液中的  $\alpha_{3,4}$  值为  $1.0285 \pm 0.0016$ <sup>[22]</sup>. Klochko 采用分光光度法测定的 298K 时纯水和海水中的  $\alpha_{3,4}$  值分别为  $1.0308 \pm 0.0023$  和  $1.0272 \pm 0.0006$ <sup>[23]</sup>. Nir 在控制 pH 条件下利用反渗透膜分离  $\text{B}(\text{OH})_3$  测定其同位素组成, 并按照质量平衡计算出 298K 时海水中的  $\alpha_{3,4}$  值为  $1.026 \pm 0.001$ <sup>[24]</sup>. Yin 等人在采用计算精度极高的 CCSD(T) 方法计算气相中  $\alpha_{3,4}$  的基础上仔细考虑了除刚性谐振子近似和波恩-奥本海默近似之外的能量对  $\alpha_{3,4}$  的贡献, 指出非谐效应和对角波恩-奥本海默校正对  $\alpha_{3,4}$  的贡献是不可忽略的. 并最终给出 298K 时精确计算的类似海水溶液中的  $\alpha_{3,4}$  值在 1.0259~1.0275 之间<sup>[1]</sup>, 该值在与 Klochko 和 Nir 所给出的实测值吻合, 因此建议“ $\delta^{11}\text{B}$ -pH 技术”中  $\alpha_{3,4}$  的取值约为 1.027 是可行的.

盐湖中多聚硼酸盐阴离子的硼同位素分馏主要发生在盐湖演化和成矿过程中, 尤其与盐湖中碳酸盐和硼酸盐等矿物的沉积过程密切相关. 准确获得盐湖卤水中各硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子, 是研究上述过程中硼同位素分馏机理及其应用的重要前提<sup>[12]</sup>. 但由于上述硼-氧化合物在盐湖卤水中共存, 并且时刻处于不同形态间相互转换的动态平衡状态, 因此很难通过实验手段直接分析盐湖卤水中各硼-氧化合物的硼同位素组成及不同形态间的平衡硼同位素分馏因子. 第一性原理计算, 是一种从所要研究材料的原子组出发, 运用量子力学及其它物理规律, 通过自洽计算来确定所研究材料的几何结构、电子结构、热力学性质和光学性质等材料物性的方法. 该方法的基本思想是将多原子构成的实际体系简化为只有原子核和电子组成的多粒子系统, 根据原子核和电子的相互作用原理去计算分子结构和分子(或离子)能量, 进而计算物质的各种性质. 第一性原理计算过程中使用了三项基本假设对所研究的目标体系和计算过程进行了简化处理, 它们包括: (1) 利用 Born-Oppenheimer 绝热近似把包含原子核和电子的多粒子问题转化为多电子问题; (2) 利用密度泛函理论的单电子近似把多电子薛定谔方程简化为比较容易求解的单电子方程; (3) 利用自洽迭代法求解单电子方程得到系统基态和其他性质. 这些简化处理极大的降低了计算量, 促成了第一性原理计算在各领域的大规模应用, 但也在一定程度上带来了计算结果的轻微偏差, 好在这些偏差在绝大部分研究中是可接受的. Liu 等<sup>[13]</sup>采用 HF/6-31G\* 理论水平计算了各硼酸盐阴离子水滴模型的振动频率, 并选 200~1800  $\text{cm}^{-1}$  范围内的频率采用 0.920 的比例因子进行缩放后计算了约化配分函数. 理论上按照 Liu 等人提供的约化配分函数可计算出任意两种硼-氧化合物发生任意数量的硼原子替换后的平衡硼同位素分馏因子. 但是, HF/6-31G\* 理论水平的计算精度和频率缩放操作的合理性存疑, 因此采用更为精细的计算评估多聚硼酸盐阴离子的硼同位素分馏是必要的.

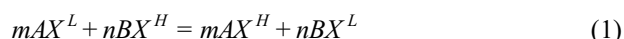
针对上述科学问题, 本研究借助第一性原理计算手段, 对盐湖卤水中  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  与多聚硼酸盐阴离子之间的硼同位素分馏因子进行了计算, 并仔细评估和修正了高阶能量项和溶剂化效应对计算结果的贡献, 给出了  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  与多聚硼酸盐阴离子之间的精确硼同位素分馏因子. 本研究将多聚硼酸盐

阴离子的贡献纳入到了盐湖硼同位素研究中, 为理解盐湖环境中硼同位素的分馏机理提供了新的视角, 也为研究盐湖成岩成矿和盐湖区环境演化过程提供更加可靠的硼同位素数据支持。

## 2 实验部分

### 2.1. 平衡同位素分馏计算的理论方法

本研究采用密度泛函理论(DFT)和二阶微扰理论(MP2)计算了几种存在于盐湖或咸水湖中的硼酸和硼酸根离子与多聚硼酸盐离子之间的平衡硼同位素分馏因子。该方法的实现基于以下理论: 对于气相介质中的同位素交换反应:



其中,  $AX$ 和 $BX$ 是两种含有目标元素 $X$ 的物质,  $X^L$ 和 $X^H$ 分别是元素 $X$ 的轻同位素和重同位素,  $m$ 和 $n$ 分别为分子 $AX$ 和 $BX$ 的物质的量。这个反应的标准自由能变化为:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{AX^H} + E_{BX^L} - E_{AX^L} - E_{BX^H} \\ &= \Delta E_{AX} - \Delta E_{BX} \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $\Delta E_{AX}$ 和 $\Delta E_{BX}$ 是由于同位素取代引起的能量偏移, 例如:

$$\Delta E_{AX} = E_{AX^H} - E_{AX^L} \quad (3)$$

Bigeleisen-Mayer方程(又称“Urey模型”)是稳定同位素地球化学中用于确定同位素交换反应平衡常数 $K_{eq}$ 的经典方法。对于同位素交换反应方程(1),  $K_{eq}$ 可以根据这两个分子的同位素配分函数比率计算:

$$K_{eq} = \frac{\left( \frac{Q_{tran}^H \cdot Q_{rot}^H \cdot Q_{vib}^H \cdot Q_{elec}^H \cdots}{Q_{tran}^L \cdot Q_{rot}^L \cdot Q_{vib}^L \cdot Q_{elec}^L \cdots} \right)_{AX}}{\left( \frac{Q_{tran}^H \cdot Q_{rot}^H \cdot Q_{vib}^H \cdot Q_{elec}^H \cdots}{Q_{tran}^L \cdot Q_{rot}^L \cdot Q_{vib}^L \cdot Q_{elec}^L \cdots} \right)_{BX}} \quad (4)$$

上式中的 $tran$ 、 $rot$ 、 $vib$ 和 $elec$ 分别表示分子中原子的平动、转动、振动和电子能,  $Q$ 为配分函数, 计算方法如下所示:

$$\beta(AX^H / AX^L) = \prod_i \frac{u_i(AX^H) \exp[-u_i(AX^H)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX^L)]\}}{u_i(AX^L) \exp[-u_i(AX^L)/2] \{1 - \exp[-u_i(AX^H)]\}} \quad (12)$$

$$Q = \sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (5)$$

其中  $E_m$ ,  $k_B$  和  $T$  分别代表状态 $m$ 下分子的能量、玻尔兹曼常数和开尔文温度。

当反应在温度 $T$ 下达到平衡时, 平衡常数 $K_{eq}$ 和相对自由能之间的关系可以如下获得:

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-\Delta E_{AX}}{k_B T}\right) / \exp\left(\frac{-\Delta E_{BX}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $k_B$ 是玻尔兹曼常数。由 $AX$ 等物质的同位素取代引起的能量偏移可以由下式给出:

$$\Delta E_{AX} = \Delta E_{AX}^0 + \Delta E_{AX}^{Corr} \quad (7)$$

其中,  $\Delta E^0$ 是由于刚性转子谐振子近似(RRHO)和Born-Oppenheimer(BO)近似中的同位素取代引起的能量偏移的总和(即平移、旋转和振动能量的能量偏移),  $\Delta E^{Corr}$ 是RRHO和BO近似之外的能量偏移校正的总和。对于单原子同位素取代, 平衡同位素分馏因子 $\alpha$ 与 $K_{eq}$ 相等, 即:

$$\alpha_{AX-BX} = K_{eq} \quad (8)$$

根据方程(6)、(7)和(8),  $AX$ 和 $BX$ 之间的平衡同位素分馏因子 $\alpha$ 可以写成:

$$\alpha_{AX-BX} = \alpha_{AX-BX}^0 \cdot K_{AX-BX}^{Corr} \quad (9)$$

其中, 当只有一个目标原子发生同位素替换(即 $m=n=1$ )时:

$$\alpha_{AX-BX}^0 = \frac{\beta(AX^H / AX^L)}{\beta(BX^H / BX^L)} \quad (10)$$

当存在多个原子发生完全同位素替换(即 $m \neq n$ )时

$$\alpha_{AX-BX}^0 = \frac{\beta(AX^H / AX^L)^m}{\beta(BX^H / BX^L)^n} \quad (11)$$

由 $\beta$ 因子的(也称为约化配分函数比, RPFR)定义为:

其中,  $u_i = hc\omega_i/k_B T$ ,  $h$  是普朗克常数,  $c$  是气相中的光速,  $\omega_i$  是以  $\text{cm}^{-1}$  为单位的简谐振动模式  $i$  的谐波频率,  $T$  为开尔文温度. 修正项  $K^{\text{Corr}}$  可从如下式所示的各高阶修正项得到:

$$K_{AX-BX}^{\text{Corr}} = K_{AX-BX}^{\text{anh}} \cdot K_{AX-BX}^{\text{BOELE}} \cdot K_{AX-BX}^{\text{hf}} \cdot K_{AX-BX}^{\text{fs}} \cdot \dots \quad (13)$$

其中,  $K^{\text{anh}}$  是非谐波振动校正,  $K^{\text{BOELE}}$  是对波恩-奥本海默近似的校正,  $K^{\text{hf}}$  是对核自旋效应的修正,  $K^{\text{fs}}$  是对核场偏移效应的修正<sup>[25]</sup>.

如果同位素交换反应在溶液达到平衡, 则方程(7)变为:

$$\Delta E_{AX} = \Delta E_{AX}^0 + \Delta E_{AX}^{\text{Corr}} + \Delta E_{AX}^{\text{Solv}} \quad (14)$$

此处,  $\Delta E^{\text{Solv}}$  是与溶剂化效应相关的能量转移的总和. 因此, 液相中  $AX$  和  $BX$  之间的平衡同位素分馏因子  $\alpha$  可以表示为:

$$\alpha_{AX-BX} = \alpha_{AX-BX}^0 \cdot K_{AX-BX}^{\text{Corr}} \cdot K_{AX-BX}^{\text{Solv}} \quad (15)$$

$K^{\text{Solv}}$  可以从液相和气相中  $\alpha_0$  的比率获得, 即:

$$K_{AX-BX}^{\text{Solv}} = \left( \frac{\alpha_{AX-BX}^{\text{(l)}}}{K_{AX-BX}^{\text{Corr}}} \right) / \alpha_{AX-BX}^0 = \frac{\alpha_{AX-BX}^{\text{(l)}}}{\alpha_{AX-BX}^{\text{(g)}}} \quad (16)$$

其中, (l) 和 (g) 分别指液相和气相. 综上所述, 只需获得准确的  $\alpha_0$ 、 $K^{\text{Corr}}$  和  $K^{\text{Solv}}$  值, 就可以确定溶液中两种物质之间的平衡同位素分馏因子.

## 2.2 计算步骤

为了模拟溶剂化效应, 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 理论水平上采用显式溶剂模型(所谓的“水滴”模型)用以模拟溶剂水对硼-氧化合物振动的影响<sup>[13]</sup>. Gaussian 16 软件包被用于几何优化、单点能量计算、谐波频率生成和二阶微扰分析. B3LYP 是密度泛函理论(DFT)中的一个混合泛函, 其名称来源于其创立者 Becke、Lee、Yang 和 Parr 的姓氏首字母组合. 这种泛函结合了多种交换相关泛函的优点, 以提高计算的准确性. 6-311+G(d, p) 是一种基组表示方法, 它指出对于第一族元素(通常是周期表中的氢和氦), 使用了 6-311G 基组, 而对于第二族元素(通常是周期表中的锂、铍、硼等), 则使用了 McLean-Chandler 基组, 并且额外包含了弥散函数(表示为“+”)和极化函数(表示为“d, p”). 弥散函数主要

用于描述原子轨道在空间中的弥散特性, 有助于更准确地模拟分子的电子云分布. 极化函数则用于描述电子云在电场作用下的变形, 这对于模拟分子间的相互作用和分子的电子性质非常重要<sup>[26]</sup>.

在计算过程中, 首先在气相环境下分别对  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  和  $B_5O_6(OH)_4^-$  六种存在于盐湖卤水中的主要硼-氧化合物进行了结构优化, 然后将优化后的上述硼-氧化合物用数量依次递增的水分子包裹, 并重新对这种水合结构进行了结构优化和频率分析, 直到硼物种的  $\beta$  因子收敛为止.

为了准确计算同位素分馏因子, 需要考虑更高阶能量项的校正, 特别是对于轻元素的同位素替换<sup>[27, 28]</sup>. 因此, 为了更准确地计算分馏因子  $\alpha$ , 评估了对 Bigeleisen-Mayer 方程的七项校正, 它们包括: (1) 零点能的非谐波校正(AnZPE), (2) 振动激发态的非谐波校正(An-EXC), (3) 零点能的振动-旋转耦合校正(VrZPE), (4) 振动激发态的振动-旋转耦合校正(VrEXC), (5) 旋转的量子力学校正(QmCorr), (6) 离心畸变校正(CenDist), 以及 (7) 对角 Born-Oppenheimer 校正(DBOC)<sup>[28, 29]</sup>. Yin 等人的研究已经阐明, 本研究涉及硼-氧化合物的分子量较大, 与旋转相关的能量及其校正项对计算结果并无显著影响<sup>[1]</sup>. 此外, 在室温下, 由振动激发态贡献的高阶校正也可以忽略不计. 在所有校正中, 只有 AnZPE 和 DBOC 对硼同位素取代有显著贡献. 因此本研究中排除了这些校正, 仅考虑了 AnZPE 和 DBOC 这两项修正.

为了计算上述高阶校正项, 可选择二阶 Møller-Plesset 微扰理论方法 (MP2) 和 6-311+G(d, p) 基组获得谐波近似之外的频率贡献, 并选取 CCSD/pVTZ 理论方法用以计算 DBOC. 本研究所需的高阶校正项仅从气相中各硼-氧化合物获得, 因为无论是在气相在水溶液环境中, 对  $\beta$  因子有贡献的振动模式是相似的. 根据 Rustad 等人的结果, 液相中计算的  $\alpha$  值受气相中计算的  $\alpha$  值准确性的影响. 因此, 本研究采用涵盖了单电子和双电子激发的迭代处理以及三电子激发的微扰处理的 CCSD(T) 方法结合 6-311+G(d, p) 和 aug-cc-pVTZ 基组计算了  $B(OH)_3$  和  $B(OH)_4^-$  在气相中的硼同位素分馏因子, 将计算结果作为基准结果, 用以限定计算方法的选取.

### 2.2.1 零点能的非谐波校正(AnZPE)计算

对于目标分子的简谐振动, 其振动的能量可以表示为:

$$E_n / hc = \sum_i \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (17)$$

其中,  $n_i$  是正常模式  $i$  的振动的量子态(或振动量子数). 由公式(5)可知, 振动基态和激发态的谐波配分函数为:

$$Q_{hZPE} = \prod_i \exp(-u_i / 2) \quad (18)$$

$$G_0 = \frac{\hbar}{128\pi c} \left\{ \sum_i \frac{F_{iiii}}{\lambda_i} - \frac{7}{9} \sum_i \frac{F_{iii}^2}{\lambda_i^2} + 3 \sum_{i \neq j} \frac{F_{ij}^2}{\lambda_j(4\lambda_j - \lambda_i)} - 16 \sum_{i > j > k} \frac{F_{ijk}^2}{\Delta_{ijk}} - 16 \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha}^0 \left[ 1 + 2 \sum_{i > j} (\zeta_{ij}^\alpha)^2 \right] \right\} \quad (20)$$

其中  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\lambda_i$ ,  $F_{ijk}$ ,  $F_{iiii}$  为二阶、三阶和四阶正则坐标力常数,  $\mu_{\alpha\alpha}^0$  是修改后的逆惯性张量矩阵的元素,  $\zeta_{ij}^\alpha$  是一个科里奥利耦合常数.  $i$  模式下的谐振频率( $\omega_i$ )与二次力常数( $\lambda_i$ )之间的关系为:

$$\omega_i = \lambda_i^{1/2} / 2\pi c \quad (21)$$

且

$$\Delta_{ijk} = \lambda_i^2 + \lambda_j^2 + \lambda_k^2 - 2[\lambda_i \lambda_j + \lambda_i \lambda_k + \lambda_j \lambda_k] \quad (22)$$

当振动的量子态( $n$ )为零时, 方程(19)给出了振动基态的能量为:

$$\omega_i = \lambda_i^{1/2} / 2\pi c \quad (21)$$

其中  $x_{ij}$  是正常模式  $i$  和  $j$  之间耦合的非谐常数, 也可以用上述引入的二次、三次和四次正常模式力常数来表示. 根据方程(16)和(20), 简谐振动基态和激发态的非谐修正配分函数可以由以下形式给出<sup>[32, 33]</sup>:

$$Q_{AnZPE} = \exp(-hcG_0 / kT) \prod_{i \leq j} \exp(-hc x_{ij} / 4kT) \quad (24)$$

### 2.2.2 对角Born-Oppenheimer校正(DBOC)计算

Born-Oppenheimer近似(BOA)是量子化学计算中最基本的概念之一. 该近似将原子核和电子的运动分离开来, 因此在理论上更容易处理. 对于BOA下的分子, 其总电子哈密顿量可以表示为:

如果包括非谐波校正, 则振动能量可以表示为<sup>[30, 31]</sup>

$$\frac{E_n}{hc} = G_0 + \sum_i \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \leq j} x_{ij} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (19)$$

其中,  $G_0$  和  $x_{ij}$  为常数, 单位都为  $\text{cm}^{-1}$ .  $G_0$  的表达非常复杂, 在不同的出版物中不完全相同<sup>[32]</sup>. 本研究中计算所用的Gaussian 16软件包中使用了如下所示的  $G_0$  的表达式:

$$\bar{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (25)$$

这种近似使得分子的所有同位素构型体都将具有相同的波函数和电子能. 此外, 这种近似允许使用势能面(PES)的概念, 并使PES的近似解析表达式成为可能. 然而, BOA之外的电子能差可能会影响超冷条件下的同位素分馏行为. 如果考虑到BOA的能量校正, 一个分子的PES和它的同位素体结构一定略有不同, 但先前的研究指出, 这种差异可以被忽略<sup>[34]</sup>. 因此, 这种能量校正可以独立输入, 并且不需要在BOA之外的框架下获得不同同位素的分子常数.

Born和Huang给出了这种校正的一阶微扰结果, 称为对角Born-Oppenheimer校正(DBOC). DBOC可以通过分子的电子波函数采用以下公式计算:

$$E^{\text{DBOC}} = \sum_{i=1}^M \langle \Psi_e | -\frac{\partial^2}{2M_i} | \Psi_e \rangle = \sum_{i=1}^M \int \Psi_e^* \left( -\frac{\partial^2}{2M_i} \right) \Psi_e dr \quad (26)$$

其中,  $M_i$  是分子中第  $i$  个原子的质量,  $\frac{\partial^2}{\partial R_i^2}$  意为取相对于分子中第  $i$  个原子核坐标的二阶导数, 并计算相对于电子坐标的积分. 对于同位素对, 由该能量差引起的校正因子  $k^{\text{DBOC}}$  可以表示为:

$$K^{\text{DBOC}}(AX_H / AX_L) = \exp \left[ -\frac{E^{\text{DBOC}}(AX^H) - E^{\text{DBOC}}(AX^L)}{k_B T} \right] \quad (27)$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 气相中硼-氧化合物间的平衡硼同位素分馏

本研究对比了温度在0到50℃范围内MP2/6-311+G(d, p)、B3LYP/6-311+G(d, p)、B3LYP-D3(BJ)/6311+G(d, p)、CCSD(T)/6-311+G(d, p)和CCSD(T)/aug-cc-pVTZ五种不同方法用于计算气相中B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>之间的硼同位素交换反应平衡时的约化配分函数比( $\beta$ )和平衡同位素分馏因子( $\alpha$ )的计算结果。鉴于CCSD(T)在量子化学中被誉为提供了最为准确的计算结果的“金标准”，因此本研究将其作为谐振子近似的基准值和计算方法选择和评价的基准<sup>[1]</sup>。图1展示了采用分别MP2/6-311+G(d, p)、B3LYP/6-311+G(d, p)、B3LYP-D3(BJ)/6311+G(d, p)、CCSD(T)/6-311+G(d, p)和CCSD(T)/aug-cc-pVTZ五种方法计算的 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 和 $\alpha_{3-4}$ 值随温度的变化。由图可知，在本研究所关注的温度范围内，MP2/6-311+G(d, p)方法与CCSD(T)/aug-cc-pVTZ方法的计算结果无明显差异，两者计算的 $\alpha_{3-4}$ 偏差 $\leq 0.5\%$ 。B3LYP/6-311+G(d, p)方法和B3LYP-D3(BJ)/6311+G(d, p)方法的计算结果几乎完全相同( $\alpha_{3-4}$ 偏差 $\leq 0.1\%$ )，表明DFT-D3色散矫正在本研究无明显意义。然而，B3LYP方法计算的 $\alpha_{3-4}$ 比CCSD(T)/aug-cc-pVTZ方法的计算结果高4–5‰，因此也不适宜用于计算硼-氧化合物在气相中的基准分馏因子 $\alpha^0$ 。综上所述，本研究选用了计算精度接近CCSD(T)/aug-cc-pVTZ，但所需计算成本远远小于CCSD(T)/aug-cc-

pVTZ的MP2/6-311+G(d, p)方法计算了B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>和B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>的RPFR( $\beta$ )值和硼同位素平衡分馏因子 $\alpha$ 。

表1中展示了本研究25℃下采用MP2/6-311+G(d, p)方法计算气相中的 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 的值，分别为1.2363、1.1982、1.8112、1.7295、2.1197和2.7373，而Liu等人采用HF/6-31G\*方法计算的结果分别为1.2313、1.2011、1.7995、1.7365、2.1292和2.7167<sup>[13]</sup>。MP2/6-311+G(d, p)方法计算的 $\beta$ 值与HF/6-31G\*方法计算结果的结果偏差分别为0.0047、0.0029、0.0117、0.0070、0.0095和0.0206。本研究认为，出现上述偏差的主要原因在于，相较于HF方法的单电子近似，MP2方法考虑了多电子间的相互作用，提供了比HF方法更精确的能量和分子性质的预测<sup>[36]</sup>，加之图1显示的MP2/6-311+G(d, p)与CCSD(T)/aug-cc-pVTZ方法计算结果的高度一致，本研究认为MP2/6-311+G(d, p)方法的计算结果更接近真实值。据此，本研究选取MP2/6-311+G(d, p)方法计算所得的 $\beta$ 值计算了气相中各对应硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子的基准值 $\alpha^0$ ，计算结果如表1所示。

在气相和“水滴”模型中完成结构优化后各硼-氧化合物的结构参数详见补充材料。本研究在气相介质中采用MP2/6-311+G(d, p)方法计算得到B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>中B-O键的平均键长分别为1.373Å和1.485Å，Yin等人采用B3LYP/6-311+G(d, p)方法计算的该值分别为1.370Å和1.487Å<sup>[1]</sup>。Pye等人对比了不同方法计算

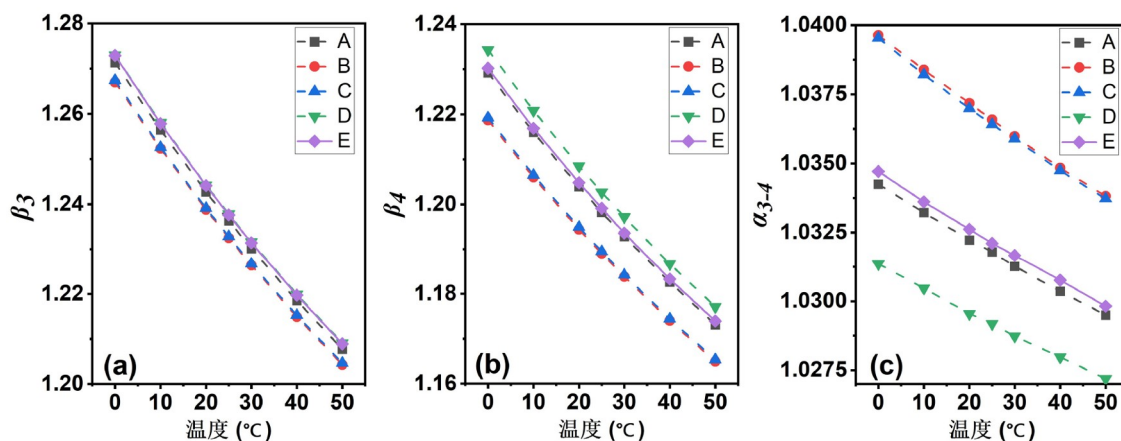


图1 不同方法计算气相介质中 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 和 $\alpha_{3-4}$ 的对比(其中A、B、C、D和E分别代表MP2/6-311+G(d, p)、B3LYP/6-311+G(d, p)、B3LYP-D3(BJ)/6311+G(d, p)、CCSD(T)/6-311+G(d, p)和CCSD(T)/aug-cc-pVTZ五种不同的计算方法)。

Figure 1 The comparison of  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ , and  $\alpha_{3-4}$  in gas-phase media, calculated using various methods (where A, B, C, D, and E represent the following calculation methods: MP2/6-311+G(d, p), B3LYP/6-311+G(d, p), B3LYP-D3(BJ)/6-311+G(d, p), CCSD(T)/6-311+G(d, p), and CCSD(T)/aug-cc-pVTZ).

的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中B—O键的平均键长, 结果显示计算方法的选择对优化所得键长的影响是显著的, 其计算的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的B—O键长范围为1.355~1.378 Å, 其中, HF计算方法给出了最小的键长计算结果(1.355~1.358 Å), 其次是B3LYP方法(1.369~1.373 Å), MP2方法得到的结果最大(1.376~1.378 Å). 显然, 计算过程更为精细的B3LYP和MP2提供的结果可信度更高. 文献报道的B3LYP和MP2方法计算的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中B—O键的键长, 分别为1.485~1.488 Å和1.483~1.490 Å, 与本研计算结果高度一致, 表明本研究结构优化后的硼-氧化合物模型与实际物质结构相同, 保证了后续计算的真实可靠. 对 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 建模和结构优化的高度准确性, 暗示了本研究中对 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的建模和结构优化结果具有同样的效果, 因为这些多聚硼酸盐阴离子具有与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 相同的成键方式, 且运用了相同的计算方法.

本研究所关注的各硼-氧化合物之间的硼同位素分馏取决于各硼-氧化合物的热力学性质差异, 这些差异在分子层面表现为其化学键振动频率的差异和化学键键长的变化. 基于此, 本研究通过计算各硼-氧化合物的振动频率, 并借助Bigeleisen-Mayer方程获得了不同硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子. 从化学键的角度出发, 表2中的键长数据显示 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 聚合形成多聚硼酸盐阴离子的过程中, 其B—O键的键长都发生了明显的变化. 具体而言, 在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 聚合形成多聚硼酸盐阴离子过程中, 聚合

到多聚硼酸盐阴离子中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的B—O键平均键长显著变长, 而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的B—O键平均键长按照其在聚合物中结合位置的差异表现出伸长和缩短两种不同的变化, 这可能 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 分子中电荷分布差异有关. 无论是在聚合过程中B—O键的伸长还是缩短, 该变化都将会导致化学键振动频率发生变化, 因为较短的键意味着原子间的距离更近, 相互作用更强, 因此振动频率更高.

3.2 高阶能量项对 $\alpha$ 因子的贡献

同位素分馏因子的量子化学计算方法的实现是建立在刚性谐振子近似(RRHO)和波恩-奥本海默近似(BOA)之上的, 该近似算法忽略了一些高阶能量项对计算结果的贡献. Yin等<sup>[1]</sup>系统评估了AnZPE、An-EXC、VrZPE、VrEXC、QmCorr、CenDist和DBOC对Bigeleisen-Mayer方程用于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素分馏计算时的贡献, 指出由于硼-氧化合物的分子量较大, 在室温下与旋转和振动激发相关的能量对硼同位素分馏的贡献可以忽略, 仅需关注AnZPE和DBOC的贡献. 本研究以Yin等给出的AnZPE和DBOC对 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 和 $\alpha_{3-4}$ 的贡献为基础, 按照聚合成 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 所需的单体 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的比例关系, 评估了AnZPE和DBOC对 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 、 $\beta_{56}$ 以及对 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 的贡献, 并分别计算了AnZPE和DBOC对 $\beta$ 值的总和校正因子 $K^{\text{Corr}}$ , 详细数据见表3. 结果显示, AnZPE和DBOC的贡献使得 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、

表1 25℃下MP2/6-311+G(d, p)方法计算的气相中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的 $\beta$ 因子和基准分馏因子 $\alpha^0$

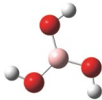
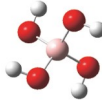
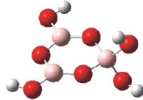
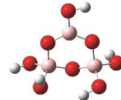
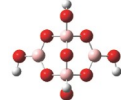
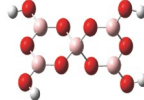
Table 1 The  $\beta$  and  $\alpha^0$  factors for  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  and  $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$  were calculated using the MP2/6-311+G(d, p) method at 25℃ in the gas phase

| 硼物种                                      | $\beta$ |        | $\alpha^0$                |                                       |                                          |                                          |                                       |
|------------------------------------------|---------|--------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
|                                          | 本研究     | 文献[13] | $\text{B}(\text{OH})_4^-$ | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ | $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ | $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ |
| $\text{B}(\text{OH})_3$                  | 1.2363  | 1.2313 | 1.0318                    | 1.0433                                | 1.0926                                   | 1.1021                                   | 1.0551                                |
| $\text{B}(\text{OH})_4^-$                | 1.1982  | 1.2011 |                           | 0.9498                                | 0.9946                                   | 0.9724                                   | 0.9022                                |
| $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$    | 1.8112  | 1.7995 |                           |                                       | 1.0472                                   | 1.1299                                   | 0.9503                                |
| $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ | 1.7295  | 1.7365 |                           |                                       |                                          | 0.9394                                   | 0.7545                                |
| $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ | 2.1197  | 2.1292 |                           |                                       |                                          |                                          | 0.7622                                |
| $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$    | 2.7373  | 2.7167 |                           |                                       |                                          |                                          |                                       |

注: 表中 $\beta$ 为对应硼-氧化合物的RPRF( $\beta$ )值. 每个 $\alpha^0$ 值为对应行和列的两个硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子的基准值, 如表中的1.0318为 $\alpha_{3-4}^0$ 的值.

表 2 25℃下结构优化后的各硼-氧化合物中B-O键的键长

Table 2 Bond lengths of B-O bonds in various B-O compounds after structural optimization at 25°C

| 硼-氧化合物             | $\text{B}(\text{OH})_3$                                                           | $\text{B}(\text{OH})_4^-$                                                         | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$                                             | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$                                           | $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$                                            | $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$                                               |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 分子模型图              |  |  |  |  |  |  |
| 结构组成               | $1\text{BO}_3+0\text{BO}_4$                                                       | $0\text{BO}_3+1\text{BO}_4$                                                       | $2\text{BO}_3+1\text{BO}_4$                                                       | $1\text{BO}_3+2\text{BO}_4$                                                        | $2\text{BO}_3+2\text{BO}_4$                                                         | $4\text{BO}_3+1\text{BO}_4$                                                         |
| $BL_{\text{BO}_3}$ | 1.373                                                                             | —                                                                                 | 1.377                                                                             | 1.384                                                                              | 1.384                                                                               | 1.377                                                                               |
| $BL_{\text{BO}_4}$ | —                                                                                 | 1.485                                                                             | 1.481                                                                             | 1.491                                                                              | 1.490                                                                               | 1.477                                                                               |
| $BL_{\text{Mean}}$ | 1.373                                                                             | 1.485                                                                             | 1.412                                                                             | 1.455                                                                              | 1.437                                                                               | 1.397                                                                               |

注: (1) 分子模型图中白色球表示氢原子, 红色球表示氧原子, 灰色球表示硼原子. (2) 结构组成一栏中的 $\text{BO}_3$ 和 $\text{BO}_4$ 分别为聚合多聚硼酸盐阴离子的单体 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的简写. (3) 表中BL表示B-O键的键长, 单位为Å. 其中 $BL_{\text{BO}_3}$ 和 $BL_{\text{BO}_4}$ 分别为聚合到硼-氧化合物中的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 基团中所有B-O键的平均键长,  $BL_{\text{Mean}}$ 为整个硼-氧化合物中所有B-O键的平均键长.

表 3 25℃气相介质中计算的硼-氧化合物硼同位素交换反应 $\beta$ 因子高阶校正参数Table 3 High-order correction factor for the  $\beta$  of the boron-oxygen compound boron isotope exchange reaction, calculated in a gas phase medium at 25°C

| 校正参数                         | $\text{B}(\text{OH})_3$ | $\text{B}(\text{OH})_4^-$ | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ | $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ | $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ | $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ |
|------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| AnZPE                        | 0.9955                  | 0.9945                    | 0.9952                                | 0.9948                                   | 0.9950                                   | 0.9953                                |
| DBOC                         | 1.0112                  | 1.0103                    | 1.0109                                | 1.0106                                   | 1.0108                                   | 1.0110                                |
| $K^{\text{Corr}}$            | 1.0066                  | 1.0047                    | 1.0060                                | 1.0053                                   | 1.0057                                   | 1.0062                                |
| $\Delta K^{\text{Corr}}(\%)$ | +6.6                    | +4.7                      | +6.0                                  | +5.3                                     | +5.7                                     | +6.2                                  |

注: 表中AnZPE为对应硼-氧化合物RPFR( $\beta$ )值的非谐零点能校正因子; DBOC为对应硼-氧化合物 $\beta$ 值的对波恩-奥本海默校正因子;  $K^{\text{Corr}}$ 为AnZPE和DBOC对 $\beta$ 值的总和校正因子, 即 $K^{\text{Corr}} = \text{AnZPE} \times \text{DBOC}$ ;  $\Delta K^{\text{Corr}}$ 为高阶校正造成 $\beta$ 值升高或降低的量(+表示升高). 其中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的AnZPE和DBOC引自Yin 等<sup>[1]</sup>.

$\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 分别升高了6.6‰、4.7‰、6.0‰、5.3‰、5.7‰和6.2‰. 因此, 在利用Bigeleisen-Mayer方程计算硼-氧化合物之间的硼同位素分馏因子时, 必须考虑AnZPE和DBOC的贡献.

### 3.3 溶剂模型和溶剂化效应校正

由于无论是在海水中还是在盐湖卤水中, 上述硼-氧化合物都是处在水溶液中, 而非真空或气相介质中. 当硼-氧化合物溶质分子处在溶剂水中时, 溶剂分子与溶质分子之间的相互作用可以改变溶质分子的反应活性, 从而影响化学反应的进程, 也可以改变溶质分子的电子结构, 从而影响其光谱特性. 除此之外, 溶剂水的存在还会对溶质分子的其他诸多物理化学性质产生影响. 所有这些溶剂分子与溶质分子之间相互作用所产生的一系列效应被称为溶剂化效应. 溶剂化效应的存

在表明, 忽略溶剂化效应的影响而应直接将真空中计算的分馏因子用于水溶液体系显然是不合理的. 因此本研究采用显式溶剂模型和B3LYP计算方法评估了溶剂水对溶液中硼-氧化合物振动频率和同位素分馏的影响. 首先, 在气相(即硼-氧化合物周围不加入水分子,  $N = 0$ )中分别对 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 采用B3LYP/6-311+G(d, p)方法进行结构优化和振动频率计算, 进而得到气相介质中不同硼-氧化合物间的平衡硼同位素分馏因子. 在计算水溶液中的硼同位素分馏因子时, 我们向目标硼-氧化合物周围由少到多设置不同数量的水分子, 并计算体系优化后其中的硼-氧化合物的 $\beta$ 因子. 当模型中的水分子数量增加到某一特定值后,  $\beta$ 因子的大小不再随水分子数量的增加而增加, 此时的“水滴”模型就能代表真实的水溶液. 具体步骤为: 首先用6个水

分子包裹优化后的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , 重新优化水合结构并计算谐波频率. 重复这个过程, 每次增加6个水分子, 直到硼的 $\beta$ 因子收敛. 此时的水分子数量足够反应硼-氧化合物在水溶液中的真实振动情况. 将达到收敛后计算的含硼水溶液模型中各硼-氧化合物间的平衡硼同位素分馏因子与气相或真空中的计算值进行比较即可获得溶剂化效应对水溶液中硼同位素分馏的影响. 在本研究中, 用于模拟水溶液的水合壳水分子数依次为6、12、18、24、30、36和42, 总共有42个水分子被用来模拟 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的水合壳. 而对 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ , 在第一次包裹6个水分子后, 每次增加12个水分子. 用于模拟水溶液的水合壳水分子数依次为6、12、24、36和48, 总共有42个水分子被用来模拟 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的水合壳. 在硼-氧化合物水团簇的水化层中, 水分子通过氢键与硼-氧化合物上的 $-\text{OH}$ 端元连接成环状结构. 该过程改变了硼-氧化合物原有的化学键和热力学

性质, 是形成溶剂化效应最重要的来源.

在 $25^\circ\text{C}$ 时, 采用不同数量水分子包裹目标硼-氧化合物, 以模拟溶剂化效应对硼同位素交换反应过程中 $\alpha$ 和 $\beta$ 因子的影响. 当模拟水分子数达到一定量时, 目标硼-氧化合物的 $\alpha$ 和 $\beta$ 因子不再随水分子数的增加而发生变化, 此时 $\alpha$ 和 $\beta$ 因子达到收敛. 各硼-氧化合物的 $\beta$ 因子, 以及利用其计算所得的分馏因子 $\alpha$ 相对于水分子数量的收敛情况如图2所示, 各水滴模型达到收敛所需的水分子数量及其 $\beta$ 因子的收敛值见表4. 本文中只列出了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 之间的平衡硼同位素分馏因子 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ , 其它任意两个硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子可由本文所提供的 $\beta$ 因子和公式(11)计算得到. 本研究计算发现, 溶剂化效应使得 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 分别升高了 $-3.7\%$ 、 $1.2\%$ 、 $6.7\%$ 、 $22.5\%$ 、 $18.0\%$ 和 $-48.7\%$ , 使得 $\alpha_{3-4}$ 、

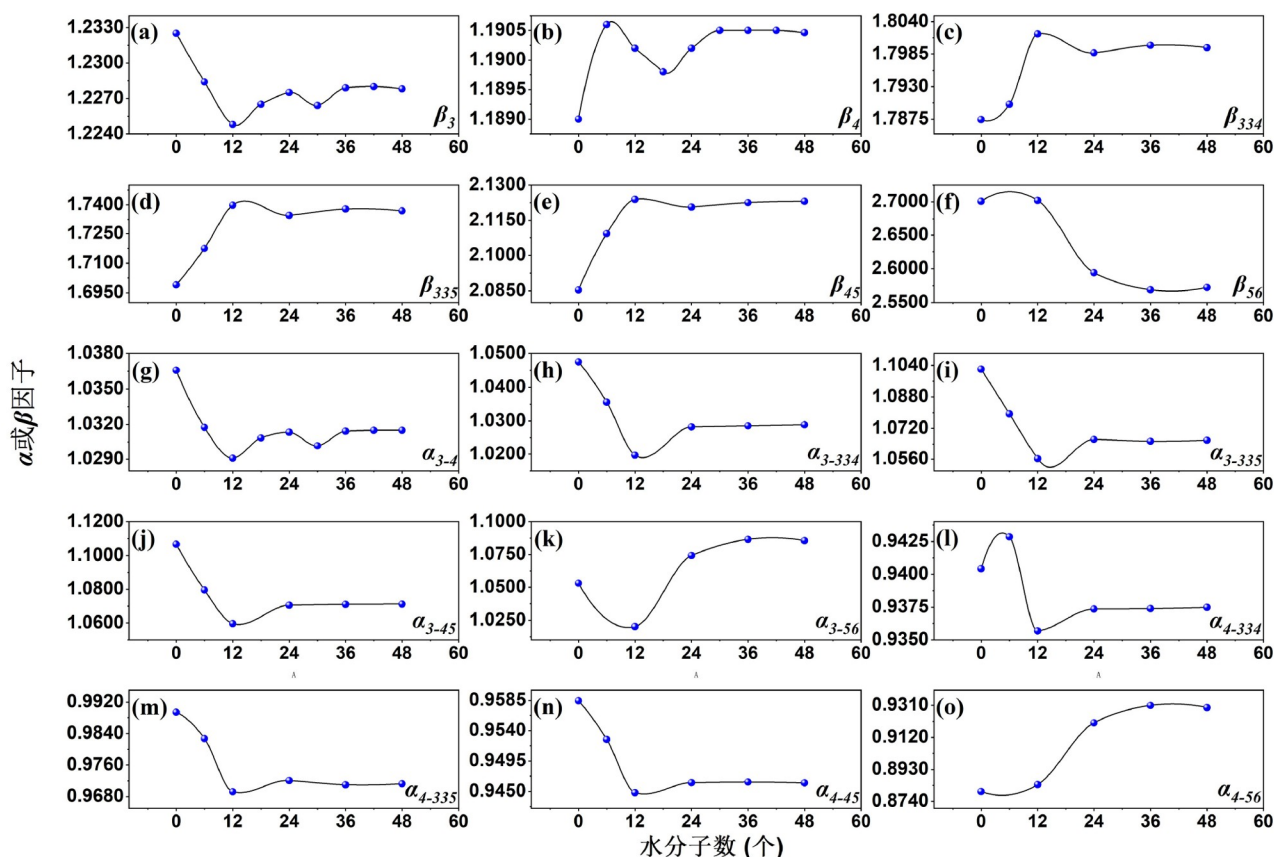


图2  $25^\circ\text{C}$ 下不同数量水分子模拟“水滴”模型的 $\alpha$ 和 $\beta$ 因子

Figure 2 The  $\alpha$  and  $\beta$  factor for “Water Droplet” models with varying numbers of water molecules at  $25^\circ\text{C}$

$\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 分别降低了5.0‰、18.0‰、33.2‰、32.3‰、−31.5‰、3.2‰、18.5‰、12.7‰和−57.8‰(见表5). 计算数据显示, 随着硼-氧化合物聚合度的增加, 其约化配分函数比( $\beta$ )受到溶剂化效应的影响越大. 本研究认为, 这可能是由于随着硼-氧化合物聚合度的增加, 所形成的多聚硼酸盐阴离子的体积(或表面积)及其所具有的−OH基团数量也相应的增加, 从而使得更多的溶剂水分子与多聚硼酸盐阴离子间以氢键相连, 并在多聚硼酸盐阴离子的周围形成水合层<sup>[10]</sup>, 进而在更大程度上使得水溶液中硼-氧化合物分子的振动频率显著区别于气相中.

此外, 本研究采信了B3LYP方法计算的气相和显式溶剂模型收敛后的 $\alpha$ 因子( $\alpha(g)$ 和 $\alpha(l)$ ), 并按照公式(16), 计算得到了溶剂化效应对各硼-氧化合物约化配分函数比( $\beta$ )贡献的校正因子 $K^{Solv}$ (见表4). 本研究还进

一步计算给出了部分硼-氧化合物两两之间硼同位素平衡分馏因子的溶剂化效应校正参数 $\alpha^{Solv}$ 和高阶校正参数 $\alpha^{Corr}$ (见表5), 以及这两项参数校正后的 $\alpha$ 值相较于气相中 $\alpha$ 值的升高或降低的幅度, 以更好的理解上述两项校正的效果. 其余未在表5展示的 $\alpha$ 和 $\Delta\alpha$ 值可由表3和表4给出的 $K^{Corr}$ 和 $K^{Solv}$ 数据结合公式(11)计算得到, 本文不再全部展示. 获得溶剂化效应校正参数后, 结合前文给出的高阶校正参数 $K^{Corr}$ , 即可对气相中MP2/6-311+G(d, p)方法计算所得的 $\alpha_{(g)}^0$ 按照公式(15)进行校正, 得到校正后的 $\alpha$ 值, 详见表5.

3.4 对计算结果的评价

Oi采用频率缩放的HF、MP2和DFT方法计算了气态硼同间的 $\alpha_{3-4}$ 值, 得出25℃时 $\alpha_{3-4}$ 值在1.019 ~ 1.033之间<sup>[19]</sup>, Zeebe利用力场和量子化学模型计算的 $\alpha_{3-4}$ 值

表 4 25℃下“水滴”模型的收敛情况和和溶剂化效应校正因子

Table 4 The convergence and solvation correction factors of the “water droplet” model at 25℃

| 校正参数                  | B(OH) <sub>3</sub> | B(OH) <sub>4</sub> <sup>−</sup> | B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>−</sup> | B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>2−</sup> | B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2−</sup> | B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>−</sup> |
|-----------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $N_{Cov}$             | 36                 | 30                              | 24                                                           | 36                                                            | 36                                                            | 36                                                           |
| $\beta$ 收敛值           | 1.2280             | 1.1905                          | 1.7994                                                       | 1.7373                                                        | 2.1228                                                        | 2.5692                                                       |
| $K^{Solv}$            | 0.9963             | 1.0012                          | 1.0067                                                       | 1.0225                                                        | 1.0180                                                        | 0.9513                                                       |
| $\Delta K^{Solv}(\%)$ | −3.7               | +1.2                            | +6.7                                                         | +22.5                                                         | +18.0                                                         | −48.7                                                        |

注: 表中 $N_{Cov}$ 为水滴模型的 $\beta$ 值达到收敛所需的溶剂水分子数量;  $\beta$ 收敛值为水滴模型达到收敛时的 $\beta$ 值;  $K^{Solv}$ 和 $\Delta K^{Corr}$ 值分别为对应硼-氧化合物RPFR( $\beta$ )值的溶剂化效应校正因子和对溶剂化效应的校正造成 $\beta$ 值升高或降低的幅度(+表示升高, −表示降低).

表 5 校正后25℃下各硼-氧化合物之间的硼同位素平衡分馏因子

Table 5 Boron isotope equilibrium fractionation factors between various boron-oxygen compounds at 25℃ after correction

| $\alpha_{AX-BX}$ | $\alpha_{(g)}^0$ | $\alpha^{Corr}$ | $\Delta\alpha^{Corr}(\%)$ | $\alpha^{Solv}$ | $\Delta\alpha^{Solv}(\%)$ | 校正后的 $\alpha$ 值 |
|------------------|------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| $\alpha_{3-4}$   | 1.0318           | 1.0019          | +1.9                      | 0.9950          | −5.0                      | 1.0286          |
| $\alpha_{3-334}$ | 1.0433           | 1.0140          | +14.0                     | 0.9820          | −18.0                     | 1.0389          |
| $\alpha_{3-335}$ | 1.0926           | 1.0146          | +14.6                     | 0.9668          | −33.2                     | 1.0717          |
| $\alpha_{3-45}$  | 1.1021           | 1.0210          | +21.0                     | 0.9677          | −32.3                     | 1.0889          |
| $\alpha_{3-56}$  | 1.0551           | 1.0273          | +27.3                     | 1.0315          | +31.5                     | 1.1168          |
| $\alpha_{4-334}$ | 0.9498           | 1.0082          | +8.2                      | 0.9968          | −3.2                      | 0.9545          |
| $\alpha_{4-335}$ | 0.9946           | 1.0089          | +8.9                      | 0.9815          | −18.5                     | 0.9849          |
| $\alpha_{4-45}$  | 0.9724           | 1.0133          | +13.3                     | 0.9873          | −12.7                     | 0.9728          |
| $\alpha_{4-56}$  | 0.9022           | 1.0176          | +17.6                     | 1.0578          | +57.8                     | 0.9711          |

注: 表中 $\alpha_{3-4}$ 为B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>−</sup>之间的平衡硼同位素分馏因子,  $\alpha_{3-334}$ 为B(OH)<sub>3</sub>和B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>−</sup>之间的平衡硼同位素分馏因子, 其余以此类推;  $\alpha_{(g)}^0$ 为在气相中采用MP2/6-311+G(d, p)方法计算得到的基准分馏因子;  $\alpha^{Corr}$ 和 $\alpha^{Solv}$ 为对分馏因子 $\alpha$ 的高阶校正因子和溶剂化效应校正因子, 其计算方法同公式(11), 如 $\alpha_{3-4}^{Corr} = K_{\beta 3}^{Corr}/K_{\beta 4}^{Corr}$ ;  $\Delta\alpha^{Corr}$ 和 $\Delta\alpha^{Solv}$ 为高阶校正和溶剂化效应校正导致分馏因子 $\alpha$ 升高或降低的幅度(+表示升高, −表示降低).

在1.020~1.050之间变化<sup>[20]</sup>。尽管该区间涵盖了本研究采用未进行频率缩放的MP2方法计算所得的气态 $\alpha_{3,4}^0$ 值1.0318, 但数据波动范围太大, 且O<sub>i</sub>的频率缩放操作的合理性被存疑<sup>[29]</sup>, 对评价本研究计算的 $\alpha$ 值的准确性意义不大。Yin等<sup>[1]</sup>采用和本研究类似的方法计算了 $\alpha_{3,4}$ , 用其文章中提供的MP2方法计算的 $\alpha_{3,4}^0$ 值和校正参数计算的 $\alpha_{3,4}$ 值为1.0287, 只比本研究结果高0.0001。除理论计算外, Byrne等采用分光光度法通过测量纯<sup>10</sup>B或<sup>11</sup>B缓冲溶液的pH值差异测定了KCl水溶液中的 $\alpha_{3,4}$ 值为 $1.0285 \pm 0.0016$ <sup>[22]</sup>, Klochko等采用分光光度法测定了在纯净水中 $\alpha_{3,4}$ 的值为 $1.0308 \pm 0.0023$  (25℃)和 $1.0289 \pm 0.0048$  (40℃)<sup>[23]</sup>。上述实验数据与本研究计算的25℃纯水溶液中的 $\alpha_{3,4}$ 值1.0286高度重合, 表明本研究所采用的计算方法合理可行。值得注意的是, 无论是AnZPE和DBOC校正还是对溶剂化效应校正, 其对分馏因子 $\alpha$ 的贡献在数值上都明显大于对 $\beta$ 因子的贡献。例如, AnZPE和DBOC的贡献使得 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 分别升高了6.6‰、4.7‰、6.0‰、5.3‰、5.7‰和6.2‰, 却使 $\alpha_{3,4}$ 、 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 分别升高了1.9‰、14.0‰、14.6‰、21.0‰、27.3‰、8.2‰、8.9‰、13.3‰和17.6‰。AnZPE和DBOC校正对 $\alpha$ 因子贡献值的高值出现在两个硼原子数量差异较大的硼物种之间, 如B(OH)<sub>3</sub>和B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>之间( $\alpha_{3-45} = 21.0$  ‰), B(OH)<sub>3</sub>和B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>( $\alpha_{3-56} = 27.3$  ‰)。这是由于这些硼同位素交换反应过程中需要多个单体B(OH)<sub>3</sub>与一个多聚硼酸盐离子发生反应, 该过程等效于将B(OH)<sub>3</sub>中的硼原子被完全取代的多次(即发生了多个同位素交换反应), AnZPE和DBOC校正过程中需要将每次取代所产生的贡献都要考虑在内, 从而在数据上表现为AnZPE和DBOC校正对两个硼原子数相差越大的硼物种之间的分馏因子贡献越大, 公式(11)中也清晰的展现了这一特征。对溶剂化效应的校正遵循了与AnZPE和DBOC校正过程相同的原理, 校正过程中产生了同等的效应, 此处不再赘述。

在以海洋为代表的绝大部分天然水体中, 硼元素主要以B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>两种简单形态存在<sup>[1,6,12,18]</sup>, 导致已有关于硼同位素分馏因子的研究都集中于对B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>之间的平衡硼同位素分馏因子 $\alpha_{3,4}$ 的精确标定, 而缺乏对多聚硼酸盐阴离子之间的平衡

硼同位素分馏因子的实验约束。因此, 尚缺乏可高度信赖的实验数据用以评估本研究计算所得多聚硼酸盐阴离子之间的硼同位素平衡分馏因子的准确性。但是, 在本研究中计算 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 所采用的计算方法、基组选择、环境设置以及收敛判定标准等都与计算 $\alpha_{3,4}$ 时所用参数完全相同, 加之B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>和B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>具有与B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>相同的元素和化学键构成, 因此我们相信本研究中计算的 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 具完全有可媲美 $\alpha_{3,4}$ 的实验结果一致性。

本研究重点关注的B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>和B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>主要分布在溶液硼含量大于275 mg/L的盐卤水或高盐油田水等水体中<sup>[10,12,37]</sup>, 这些水体最显著的特征是其具有极高的盐度。而这些高盐水体中大量的无机盐离子, 对其中硼-氧化合物的热力学性质及硼同位素组成影响的评估是有必要的。关于卤水中阳离子B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>之间硼同位素分馏影响的研究已经阐明Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>对 $\alpha_{3,4}$ 的影响极小, 可以忽略不计<sup>[1]</sup>。但是, 卤水中阴离子对硼-氧化物硼同位素组成的影响尚未见有效评估, 需要后续工作的进一步讨论。

## 4 结论

本研究在考虑RRHO和BO近似之外的非谐效应和溶剂化效应的情况下, 精确地计算了溶解与富硼卤水中的B(OH)<sub>3</sub>、B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2-</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>和B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>硼物种的约化配分函数比(RPFR), 并给出了中B(OH)<sub>3</sub>和B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>与其它各硼物种之间的平衡硼同位素分馏因子。本研究发现, AnZPE和DBOC的贡献使得 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 分别升高了6.6‰、4.7‰、6.0‰、5.4‰、5.7‰和6.3‰, 使得 $\alpha_{3,4}$ 、 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 分别升高了1.9‰、14.0‰、14.6‰、21.0‰、27.3‰、8.2‰、8.9‰、13.3‰和17.6‰。且溶剂化效应使得 $\beta_3$ 、 $\beta_4$ 、 $\beta_{334}$ 、 $\beta_{335}$ 、 $\beta_{45}$ 和 $\beta_{56}$ 分别升高了-3.7‰、1.2‰、6.7‰、22.5‰、18.0‰和-48.7‰, 使得 $\alpha_{3,4}$ 、 $\alpha_{3-334}$ 、 $\alpha_{3-335}$ 、 $\alpha_{3-45}$ 、 $\alpha_{3-56}$ 、 $\alpha_{4-334}$ 、 $\alpha_{4-335}$ 、 $\alpha_{4-45}$ 和 $\alpha_{4-56}$ 分别降低了5.0‰、18.0‰、33.2‰、32.3‰、-31.5‰、3.2‰、18.5‰、12.7‰和-57.8‰。经K<sup>Corr</sup>和

$K^{\text{Solv}}$ 校正后各硼-氧化合物之间的平衡硼同位素分馏因子为:  $\alpha_{3-4} = 1.0286$ ;  $\alpha_{3-334} = 1.0389$ ;  $\alpha_{3-335} = 1.0717$ ;  $\alpha_{3-45} = 1.0889$ ;  $\alpha_{3-56} = 1.1180$ ;  $\alpha_{4-334} = 0.9545$ ;  $\alpha_{4-335} = 0.9849$ ;  $\alpha_{4-45} = 0.9728$ ;  $\alpha_{4-56} = 0.9711$ . 虽然本研究已经系统评估了并校正了非谐效应、BO近似和溶剂化效应对溶液中硼同位素分馏的影响, 但可能还需要进一

步评估卤水中阴离子的影响. 本研究所提供的硼同位素平衡分馏因子, 为研究含多聚硼酸盐阴离子体系硼迁移过程中硼同位素分馏行为提供了基础数据和理论指导, 对利用硼同位素指标研究盐湖成岩成矿作用和反演盐湖区古环境演化具有重要意义.

**致谢** 中国科学院地球化学研究所刘琪老师对非谐计算工作给出了宝贵建议, 中国科学院青海盐湖研究所朱发岩老师和王云霞博士指导了部分计算工作的开展, 在此一并致谢.

## 参考文献

- 1 Yin X, Liu F, Liu Q. *Chemical Geology*, 2023, 627: 121455
- 2 Kuebler C, Simonetti A, Simonetti SS, Martin RF. *Am Miner*, 2022, 107: 15–30
- 3 Nigro A, Sappa G, Barbieri M. *J GeoChem Explor*, 2018, 190: 200–206
- 4 Hain MP, Foster GL, Chalk T. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 2018, 33: 1099–1115
- 5 Sanyal A, Hemming NG, Broecker WS, Hanson GN. *Glob Biogeochem Cycle*, 1997, 11: 125–133
- 6 Hemming NG, Reeder RJ, Hanson GN. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 371–379
- 7 Hemming NG, Hanson GN. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 537–543
- 8 Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, Chivas AR, McCulloch MT. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2901–2910
- 9 Rollion-Bard C, Blamart D, Trebosc J, Tricot G, Mussi A, Cuif JP. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 1003–1012
- 10 Zhu F, Bowron DT, Gärtner S, Fang C, Zhou Y, Liu H, Hannon AC. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 12207–12219
- 11 Yongquan Z, Chunhui F, Yan F, Fayan Z, Song T, Sha X. *Russ J Phys Chem*, 2012, 86: 1236–1244
- 12 Gu H, Ma Y, Peng Z, Zhu F, Ma X. *Chem Geol*, 2023, 622: 121387
- 13 Liu Y, Tossell JA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 3995–4006
- 14 Ingri N, Ervasti A, Krohn C, Motzfeldt K, Theander O, Flood H. *Acta Chem Scand*, 1962, 16: 439–448
- 15 Ingri N, Lagerström G, Frydman M, Sillén LG. *Acta Chem Scand*, 1957, 11: 1034–1058
- 16 Zhu FY, Fang CH, Fang Y, Zhou YQ, Ge HW, Liu HY. *J Mol Structure*, 2015, 1083: 471–479
- 17 Spessard JE. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, 32: 2607–2613
- 18 Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, Nomura M, Okamoto M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1977, 50: 158–163
- 19 Oi T. *J Nucl Sci Tech*, 2000, 37: 166–172
- 20 Zeebe RE. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 2753–2766
- 21 Sanchez-Valle C, Reynard B, Daniel I, Lecuyer C, Martinez I, Chervin JC. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 4301–4313
- 22 Byrne RH, Yao W, Klochko K, Tossell JA, Kaufman AJ. *Deep Sea Res Part I-Oceanographic Res Papers*, 2006, 53: 684–688
- 23 Klochko K, Kaufman AJ, Yao W, Byrne RH, Tossell JA. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 248: 276–285
- 24 Nir O, Vengosh A, Harkness JS, Dwyer GS, Lahav O. *Earth Planet Sci Lett*, 2015, 414: 1–5
- 25 Bigeleisen J. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3676–3680
- 26 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 27 Richet P, Bottinga Y, Janoy M. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1977, 5: 65–110
- 28 Liu Q, Tossell JA, Liu Y. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 6965–6983
- 29 Zhang Y, Liu Y. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 238: 123–149
- 30 Nielsen HH. *Rev Mod Phys*, 1951, 23: 90–136
- 31 Barone V. *J Chem Phys*, 2004, 120: 3059–3065
- 32 Wolfsberg M. *J Chem Phys*, 1969, 50: 1484–1486
- 33 Vojta G. *Annalen der Physik*, 1961, 462: 397–402

34 Valeev EF, Sherrill CD. *J Chem Phys*, 2003, 118: 3921–3927

35 Sitha S. *J Mol Model*, 2023, 29: 313

36 魏凤单 周桓 夏攀平. 无机盐工业, 2023, 55: 45–53, doi:10.19964/j.issn.1006-4990.2022-0358

37 Henehan MJ, Klein Gebbinck CD, Wyman JVB, Hain MP, Rae JWB, Hönlisch B, Foster GL, Kim ST. *Geochim Cosmochim Acta*, 2022, 318: 510–530

## Ab initio evaluation of boron isotope fractionation factors in Salt Lake Brine

Huanen Gu<sup>1,2,3,4</sup>, Yunqi Ma<sup>1,2,3\*</sup>, Qi Wei<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

<sup>2</sup> Chemical Analysis and Testing Center of Salt Lakes, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China

<sup>3</sup> Key Laboratory of Salt Lake Geology and Environment of Qinghai Province, Xining 810008, China

<sup>4</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Corresponding author (email: [yqma@isl.ac.cn](mailto:yqma@isl.ac.cn))

**Abstract:** Boron isotopes have found extensive applications in fields such as source tracing and paleoenvironmental research. It is important to obtain accurate boron isotope equilibrium fractionation factors between different boron species in brine to study boron isotope geochemistry in salt lakes. These boron species include boric acid ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ), borate ion ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) and polyborate ion  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  and  $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ . In this study, the boron isotope equilibrium fractionation factors between  $\text{B}(\text{OH})_3$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  and polyborate ions in brine were accurately calculated by quantum chemical calculation method, and the effects of anharmonic effect and solvation effect on the calculation results were corrected. According to the results, the equilibrium boron isotope fractionation factors between  $\text{B}(\text{OH})_3$  and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  and polyborate ions are as follows:  $\alpha_{3-4} = 1.0286$ ,  $\alpha_{3-334} = 1.0389$ ,  $\alpha_{3-335} = 1.0717$ ,  $\alpha_{3-45} = 1.0889$ ,  $\alpha_{3-56} = 1.1180$ ,  $\alpha_{4-334} = 0.9545$ ,  $\alpha_{4-335} = 0.9849$ ,  $\alpha_{4-45} = 0.9728$ ,  $\alpha_{4-56} = 0.9711$ . The identification of these fractionation factors provides foundational data and theoretical insights into the boron isotope fractionation occurring during the transport of boron in salt lakes brine.

**Keywords:** Salt lakes, polyborate anions, boron isotope, fractionation factor, Ab initio

**doi:** [10.1360/SSC-2024-0104](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0104)