

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

赤铁矿-水体系氧同位素分馏的实验研究

徐宝龙 周根陶 郑永飞

中国科学技术大学地球和空间科学学院,合肥,230026

内容提要 本文分别以3种不同的可溶性三价铁盐作为 Fe^{3+} 源物质的强迫水解法和以针铁矿和四方纤铁矿为起始物质的溶液转化法,在90~315℃范围内合成赤铁矿,测定了赤铁矿与水之间的氧同位素分馏。矿物合成实验和氧同位素分析结果显示,在90~225℃范围内,实验获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏为亚稳态分馏,并且不同合成实验方法得到不同的分馏关系,前者相对于后者富集 ^{18}O 约为2‰,即: $10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} = 1.17 \pm 0.02 \times 10^6 / T^2 - 9.14 \pm 0.20$ (强迫水解法); $10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} = 1.46 \pm 0.18 \times 10^6 / T^2 - 14.52 \pm 0.03$ (溶液转化法)。但温度在315℃以下,无论强迫水解法还是溶液转化法,在实验误差范围内实验测定的分馏值几乎不可区分,并且与增量方法的理论预测相近,表明该温度下获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏代表了赤铁矿-水体系氧同位素平衡分馏。此外,两种不同方法获得了不同的分馏关系,显示低温下赤铁矿-水体系氧同位素分馏不仅依赖于赤铁矿形成的温度,而且取决于赤铁矿的成因机制,因此对应于不同形成环境下的动力学亚稳态平衡,这对解释低温环境中赤铁矿的氧同位素数据具有重要意义。

关键词 赤铁矿 氧同位素 分馏系数 矿物合成 亚稳态平衡

赤铁矿和针铁矿广泛存在于古老和年轻的土壤、铁矿石、沼泽矿床、温泉矿床、铁帽、锰铁结核、热泉矿床、与海洋扩张中心相关的氧化化学沉积物、次生葡萄状、钟乳状和放射状的物质和黄铁矿、菱铁矿、磁铁矿假像以及化石上的次生沉淀物中(Berry et al., 1959; James, 1966; Bischoff, 1969; Murray, 1979; Crerar et al., 1979; Herbillon et al., 1988; Schwermann, 1988; Young et al., 1989; Bao et al., 1998)。低温氧化物的普遍存在使之成为古环境的潜在信息源。铁氧化物氧同位素作为古环境研究的重要有效手段之一已经显示了日益重要的作用(Yapp, 2000)。然而,这些必须建立在对铁氧化物与水之间氧同位素分馏系数随温度变化规律定量认识的基础上。

对涉及赤铁矿氧同位素分馏系数的校准已经采用有理论计算、实验测定和经验估计3种方法。James等(1962)在研究含赤铁矿体系时,曾采用 Clayton等(1961)从自然观察得到的赤铁矿-水体系的经验分馏方程来解释测定数据。而 Becker等(1976)和 Hoefs等(1982, 1987)在研究含赤铁矿体系时曾采用磁铁矿-水体系分馏方程来解释赤铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 数

据。利用磁铁矿-水分馏曲线来解释赤铁矿的数据依赖于赤铁矿与磁铁矿之间分馏很小这样的假设(Clayton et al., 1961; Becker et al., 1976)。尽管对自然样品的观察支持这一假设(Jame et al., 1962),然而把 Clayton等(1961)的赤铁矿-水分馏曲线与 Becker等(1976)和 Blattner等(1983)以及 Zheng(1991)的磁铁矿-水分馏曲线相比较,发现在低温沉积环境中,这些分馏曲线之间有很大差异。

为了澄清这样一些混乱,Yapp(1990)和 Bao等(1999)先后通过密闭体系的 Fe^{3+} 溶液中水解合成赤铁矿,测定了赤铁矿-水体系的氧同位素分馏系数。他们的合成实验温度、溶液组成和合成实验的时间均不同。Zheng(1991)通过增量方法理论计算了0~1200℃温度范围内赤铁矿-水体系氧同位素分馏方程。Clayton等(1961)自然观察获得了赤铁矿-水体系氧同位素分馏关系。显然,不同方法获得的赤铁矿-水体系氧同位素分馏存在明显差异。然而,Yapp(1987, 1990)的合成实验结果显示,低温下实验获得的赤铁矿-水和针铁矿-水体系氧同位素分馏具有相同的线性关系。但 Yapp(1990)实验获得的赤铁矿与水之间的分馏关系与经验观察(Clayton et al.,

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 49903001, 40033010)资助的成果。

收稿日期:2001-12-04;改回日期:2002-06-08;责任编辑:刘淑春。

作者简介:徐宝龙,男,1967年生。博士,副教授。主要从事同位素地球化学和纳米材料化学研究。通讯地址:230026,合肥市,中国科学技术大学地球和空间科学学院;电话:0551-3603384;通讯作者:郑永飞;Email: yfzheng@ustc.edu.cn。

1961)和理论预测(Zheng, 1991)的赤铁矿与水之间的分馏关系均不一致,而与增量方法理论预测的针铁矿与水之间的分馏过程(Zheng, 1998)非常一致。一种可能的解释是 Yapp(1990)实验合成的赤铁矿可能来源于针铁矿的脱水,并且赤铁矿继承了母体针铁矿的氧同位素分馏行为。

Becker 等(1976)通过对澳大利亚前寒武纪铁矿氧同位素分析后认为,在160℃条件下所形成的赤铁矿继承了初始针铁矿氧同位素组成。Yapp(1989)在160~300℃条件下,利用合成样品和天然样品分别在开放和封闭体系中等温脱水。在恒定条件下,开放

体系脱水产物赤铁矿要比初始产物针铁矿富集¹⁸O,而封闭体系脱水产物赤铁矿除了少数外,大多数产物氧同位素比值比初始的针铁矿亏损¹⁸O。其实验和计算结果表明,在低温地质体系中脱水产物赤铁矿并未继承初始针铁矿的氧同位素比值,而赤铁矿氧同位素比值反应了其初始物的形成条件。显然赤铁矿的形成过程可能是复杂和多途径的。

低温化学合成方法是实验测定矿物-水体系氧同位素分馏系数的重要途径之一(徐宝龙等, 1997; 周根陶等, 2001)。本文工作试图采用强迫水解法和以实验室合成的针铁矿和四方纤铁矿为起始物质的

表 1 不同 Fe³⁺ 盐水解合成赤铁矿的实验条件和氧同位素分析结果

Table 1 Hydrolysis conditions of Fe³⁺ solution for synthesis of hematite and oxygen isotope data of as-synthesized hematite and corresponding water

样品①	Fe ³⁺ 浓度(M)	酸浓度②(M)	水解温度(℃)	水解时间(d)	矿物相	δ ¹⁸ O _M (‰)	δ ¹⁸ O _W (‰)	10 ³ lnα	样品①	Fe ³⁺ 浓度(M)	酸浓度②(M)	水解温度(℃)	水解时间(d)	矿物相	δ ¹⁸ O _M (‰)	δ ¹⁸ O _W (‰)	10 ³ lnα
98FeCl002	0.010	0.001	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.34	-4.27	-0.07	99FeCl032	0.200	0.010	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-11.67	-7.64	-4.03
98FeCl004	0.030	0.001	90	30	α-Fe ₂ O ₃	-4.68	-4.65	-0.03	99FeCl033	0.200	0.010	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-11.57	-7.38	-4.19
98FeCl006	0.050	0.001	90	30	α-Fe ₂ O ₃	-4.58	-4.15	-0.43	99FeCl035	0.200	0.010	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-9.59	-5.35	-4.24
98FeCl008	0.100	0.001	90	35	α-Fe ₂ O ₃	-4.85	-4.56	-0.29	99FeCl036	0.200	0.010	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-9.46	-5.36	-4.10
98FeCl010	0.300	0.001	90	35	α-Fe ₂ O ₃	-4.46	-4.30	-0.16	99FeCl038	0.200	0.010	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-1.68	3.35	-5.03
98FeCl012	0.500	0.001	90	35	α-Fe ₂ O ₃	-4.38	-4.02	-0.36	99FeCl039	0.200	0.010	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-1.55	3.28	-4.83
99FeCl013	0.100	0.005	90	2	α-Fe ₂ O ₃	-3.38	-3.23	-0.15	99FeCl041	0.200	0.050	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-9.79	-5.42	-4.37
99FeCl014	0.100	0.005	90	1	α-Fe ₂ O ₃	-3.32	-3.31	-0.01	99FeCl042	0.200	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-9.89	-5.39	-4.50
99FeCl015	0.100	0.005	90	1	α-Fe ₂ O ₃	-3.56	-3.30	-0.26	99FeCl044	0.200	0.050	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-1.78	3.22	-5.00
99FeCl016	0.100	0.005	90	2	α-Fe ₂ O ₃	-3.48	-3.35	-0.13	99FeCl045	0.200	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-1.58	3.31	-4.89
99FeCl017	0.100	0.005	90	3	α-Fe ₂ O ₃	-3.41	-3.23	-0.18	99FeCl047	0.200	0.050	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-11.72	-7.63	-4.09
99FeCl018	0.100	0.005	90	4	α-Fe ₂ O ₃	-3.56	-3.23	-0.33	99FeCl048	0.200	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-11.36	-7.64	-3.72
99FeCl019	0.100	0.005	90	5	α-Fe ₂ O ₃	-3.68	-3.39	-0.29	99FeCl050	0.200	0.100	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-11.82	-7.46	-4.36
99FeCl023	0.030	0.005	90	30	α-Fe ₂ O	-3.39	-3.31	-0.08	99FeCl051	0.200	0.100	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-11.75	-7.58	-4.17
99FeCl025	0.030	0.005	90	30	α-Fe ₂ O	-3.8	-3.23	-0.57	99FeCl053	0.200	0.100	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-9.78	-5.32	-4.46
99FeCl152	0.200	0.150	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.63	-7.58	-0.05	99FeCl054	0.200	0.100	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-9.59	-5.39	-4.20
99FeCl153	0.200	0.150	90	45	α-Fe ₂ O ₃	3.32	3.46	-0.14	99FeCl056	0.200	0.100	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-2.26	3.38	-5.64
99FeCl154	0.200	0.150	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.66	-7.64	-0.02	99FeCl057	0.200	0.100	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-1.89	3.29	-5.18
99FeCl155	0.200	0.150	90	45	α-Fe ₂ O ₃	3.65	3.45	0.20	99FeCl065	0.200	0	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-11.65	-7.63	-4.02
99FeCl156	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.54	-7.49	-0.05	99FeCl066	0.200	0	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-12.26	-7.56	-4.70
99FeCl157	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	2.94	3.24	-0.30	99FeCl068	0.200	0	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-2.34	3.32	-5.66
99FeCl158	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.78	-7.56	-0.22	99FeCl069	0.200	0	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-2.48	3.24	-5.72
99FeCl159	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	3.20	3.48	-0.28	99FeCl071	0.400	0.050	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-11.27	-7.49	-3.78
99FeCl160	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.78	-7.62	-0.16	99FeCl072	0.400	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-11.56	-7.61	-3.95
99FeCl161	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	3.20	3.38	-0.18	99FeCl074	0.400	0.100	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-2.83	3.21	-6.04
99FeCl162	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	-7.62	-7.45	-0.17	99FeCl075	0.400	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-2.68	3.4	-6.08
99FeCl163	0.200	0.050	90	45	α-Fe ₂ O ₃	3.08	3.32	-0.24	99FeCl077	0.200	0.010	225	1.5h	α-Fe ₂ O ₃	-12.19	-7.34	-4.85
98FeN002	0.003	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.56	-4.13	-0.43	99FeCl079	0.200	0.050	225	1.5h	α-Fe ₂ O ₃	-11.91	-7.29	-4.62
98FeN004	0.005	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.65	-4.05	-0.60	99FeCl081	0.200	0.100	225	1.5h	α-Fe ₂ O ₃	-11.23	-7.54	-3.69
98FeN006	0.030	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.89	-4.86	-0.03	99FeCl083	0.200	0	225	1.5h	α-Fe ₂ O ₃	-1.25	3.29	-4.54
98FeN008	0.020	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.57	-4.38	-0.19	99FeCl085	0.400	0.050	225	105h	α-Fe ₂ O ₃	-1.37	3.34	-4.71
98FeN010	0.050	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.75	-4.30	-0.45	99FeCl087	0.400	0.100	225	1.5h	α-Fe ₂ O ₃	-1.09	3.32	-4.41
98FeN012	0.100	0.010	90	60	α-Fe ₂ O ₃	-4.68	-4.44	-0.24	98FeNS013	0.005	0	225	6	α-Fe ₂ O ₃	-8.65	-4.48	-4.17
99FeN003	0.200	0.050	90	180	α-Fe ₂ O ₃	-4.89	-4.53	-0.36	98FeNS014	0.030	0	225	14	α-Fe ₂ O ₃	-8.64	-3.98	-4.66

续表 1

样品①	Fe ³⁺ 浓度 (M)	酸浓度② (M)	水解温度 (°C)	水解时间 (d)	矿物相	δ ¹⁸ O _M (‰)	δ ¹⁸ O _w (‰)	10 ³ lnα	样品①	Fe ³⁺ 浓度 (M)	酸浓度② (M)	水解温度 (°C)	水解时间 (d)	矿物相	δ ¹⁸ O _M (‰)	δ ¹⁸ O _w (‰)	10 ³ lnα
99FeN004	0.200	0.250	90	180	α-Fe ₂ O ₃	-4.57	-4.63	0.06	98FeNS015	0.200	0	225	14	α-Fe ₂ O ₃	-8.59	-4.21	-4.38
98FeCl013	0.030	0.001	120	12	α-Fe ₂ O ₃	-6.19	4.26	-1.93	99FeN040	0.200	0.250	225	1h	α-Fe ₂ O ₃	-8.75	-5.35	-3.40
98FeCl018	0.010	0.001	120	15	α-Fe ₂ O ₃	-6.84	-4.86	-1.98	99FeN041	0.200	0.050	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-8.44	-5.28	-3.16
98FeCl019	0.010	0.001	120	15	α-Fe ₂ O ₃	-6.85	-4.89	-1.96	99FeN042	0.200	0.050	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-8.78	-5.40	-3.38
99FeCl011	0.010	0.005	120	7	α-Fe ₂ O ₃	-5.68	-3.66	-2.02	99FeN043	0.200	0.250	225	1h	α-Fe ₂ O ₃	-10.53	-7.78	-2.75
99FeCl012	0.100	0.005	120	14	α-Fe ₂ O ₃	-5.36	-3.23	-2.13	99FeN044	0.200	0.250	225	2h	α-Fe ₂ O ₃	-10.73	-7.79	-2.94
99FeCl115	0.200	0	120	5h	α-Fe ₂ O ₃	-8.78	-7.53	-1.25	99FeN045	0.200	0.250	225	3h	α-Fe ₂ O ₃	-11.28	-7.81	-3.47
99FeCl118	0.200	0	120	5h	α-Fe ₂ O ₃	2.04	3.34	-1.30	99FeN052	0.200	1.000	225	24h	α-Fe ₂ O ₃	-11.16	-7.74	-3.42
99FeCl119	0.200	0.100	120	5h	α-Fe ₂ O ₃	-9.55	-7.53	-2.02	99FeN053	0.200	0.750	225	24h	α-Fe ₂ O ₃	-10.95	-7.76	-3.19
99FeCl124	0.200	0.100	120	5h	α-Fe ₂ O ₃	1.58	3.35	-1.77	99FeN054	0.200	0.050	225	24h	α-Fe ₂ O ₃	-11.47	-7.75	-3.72
98FeN013	0.005	0.010	120	30	α-Fe ₂ O ₃	-6.94	-4.46	-2.48	99FeCl129	0.200	0.100	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-15.79	-7.59	-8.20
98FeN018	0.010	0.010	120	30	α-Fe ₂ O ₃	-6.84	-4.57	-2.27	99FeCl130	0.200	0.100	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-5.89	3.38	-9.27
98FeN019	0.010	0.010	120	30	α-Fe ₂ O ₃	-6.43	-4.22	-2.21	99FeCl131	0.200	0.100	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-13.49	-5.38	-8.11
98FeCl014	0.030	0.001	220	6	α-Fe ₂ O ₃	-8.89	-4.40	-4.49	99FeCl132	0.200	0.150	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-5.79	3.4	-9.19
98FeCl015	0.030	0.001	220	6	α-Fe ₂ O ₃	-8.62	-4.27	-4.35	99FeCl133	0.200	0.150	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-5.25	3.35	-8.60
98FeCl016	0.100	0.001	220	14	α-Fe ₂ O ₃	-8.62	-4.44	-4.18	99FeCl134	0.200	0.150	315	5h	α-Fe ₂ O ₃	-5.81	3.36	-9.17
98FeCl017	0.010	0.001	220	4	α-Fe ₂ O ₃	-8.64	-4.48	-4.16	99FeCl136	0.200	0.170	315	3h	α-Fe ₂ O ₃	-5.32	3.42	-8.74
99FeCl027	0.200	0.005	220	2h	α-Fe ₂ O ₃	-7.75	-3.28	-4.47	99FeCl144	0.200	0.180	315	3h	α-Fe ₂ O ₃	-16.62	-7.56	-8.06
99FeCl028	0.200	0.005	220	3h	α-Fe ₂ O ₃	-7.82	-3.55	-4.27									

注:① 样品中 FeCl、FeN 和 FeNS 分别表示由 FeCl₃·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O 为起始 Fe³⁺ 离子源物质合成的赤铁矿;② FeCl₃ 和 NH₄Fe(SO₄)₂ 溶液用盐酸调节溶液酸度,而 Fe(NO₃)₃ 溶液用硝酸调节溶液速度。

转化法合成赤铁矿,测定赤铁矿与水之间的氧同位素分馏大小,结果对已有的赤铁矿-水体系氧同位素分馏关系的矛盾提供了一种实验证据。

1 实验过程

1.1 赤铁矿的化学合成

赤铁矿合成分别采用 Fe³⁺ 离子溶液强迫水解法以及针铁矿和四方纤铁矿在溶液中的转化法。

1.1.1 强迫水解法

分别以 FeCl₃·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O 为 Fe³⁺ 离子的源物质,在 90~315℃ 温度范围内水解合成赤铁矿。具体实验过程与合成针铁矿和四方纤铁矿的实验步骤相同(徐宝龙等,2002)。详细的合成实验条件列于表 1 中。

1.1.2 溶液转化法

在一定的实验条件下,利用实验合成的针铁矿和四方纤铁矿为起始物质(徐宝龙等,2002),在 90~315℃ 温度范围内的水溶液中转变为赤铁矿,表 2 列出了起始针铁矿和四方纤铁矿的氧同位素组成。

具体实验步骤是:对于 90℃ 和 120℃ 温度下的实验,通常称取一定量(一般在 100~180 mg 左右)实验合成针铁矿或四方纤铁矿装入图 1(a) 所示的特制玻璃反应器的 A 瓶部分,再将 3 种不同同位素组成的去离子水(其 δ¹⁸O 值分别为 -7.87‰、-4.35‰

和 3.40‰,并分别用符号 L、M 和 H 表示)注入反应器的 B 球部分。用液氮和无水酒精制成的冷液将水冻住,抽真空,然后将瓶口部分用氧-煤气火焰封住,把反应器放入一定温度的恒温装置中恒温。待恒温后再将 B 球中的去离子水转移至反应器的 A 部分中。恒温反应一定时间,使之发生针铁矿或四方纤铁矿向赤铁矿的转变反应。对于 200℃ 以上

表 2 不同条件下合成的原料针铁矿和四方纤铁矿的氧同位素组成

Table 2 Oxygen isotope compositions of initial material goethite and akaganeite

编号	合成温度(°C)	矿物相	δ ¹⁸ O _M (‰)	δ ¹⁸ O _w (‰)	Δ _{M-w}
99FeCl145	90	四方纤铁矿	-7.92	-7.49	-0.46
99FeCl146	90	四方纤铁矿	2.55	3.35	-0.80
99FeCl147	90	四方纤铁矿	-4.75	-4.82	0.07
99FeNS115	90	针铁矿	-5.68	-5.33	-0.35
99FeCl164	120	四方纤铁矿	-8.85	-7.58	-1.27
99FeCl165	120	四方纤铁矿	2.07	3.46	-1.39
99FeCl166	120	四方纤铁矿	-6.94	-5.35	-1.59
99FeCl173	120	四方纤铁矿	-6.87	-5.35	-1.43
99FeNS067	60	针铁矿	-3.05	-5.36	2.31
98FeNS006	90	针铁矿	-4.31	-4.05	-0.26
98FeN005	60	针铁矿	-2.32	-4.37	2.05
98FeS091	90	针铁矿	-4.62	-4.68	0.06
98FeN011	60	针铁矿	-2.51	-4.83	2.32
98FeCl009	60	四方纤铁矿	-2.40	-4.40	2.00
98FeCl033	100	四方纤铁矿	-4.97	-4.55	-0.42

转化反应,通常在衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中完成(图1b)。即把一定量的针铁矿或四方纤铁矿(一般在120~180 mg)与以上3种不同同位素组成的水一起密封到高压釜内衬中,在实验设定的温度将高压釜放入马佛炉中加热,使转变为赤铁矿的反应完成。在转变反应达到预定的时间后,终止反应,用离心机(12000 转/min)将沉淀和溶液分开。溶液装于磨口玻璃瓶中,以备溶液水氧同位素分析。沉淀浸入浓度为2 N 的硝酸中,放入超声振荡器中振荡2~3 h,以除去沉淀中的非晶沉淀。然后用相同同位素组成的水在超声振荡器中分散沉淀,分离出沉淀物。这一过程重复进行5~6次,以洗涤沉淀物。最后用分析纯无水酒精分散沉淀,离心分离后沉淀物放入60℃的鼓风干燥箱中烘干,约24 h。沉淀物放入真空干燥器中保存以备物相和氧同位素分析。

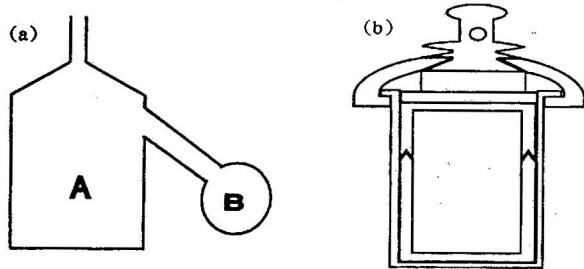


图1 实验所使用反应器示意图

Fig. 1 Scheme of chemical reactors used in this study

(a)—低温反应器;(b)—高温反应器

(a)—Low-temperature reactor;(b)—high-temperature reactor

1.2 矿物表面特征和氧同位素分析

采用日本 Riguka Dmax-RA 型转靶 X 衍射仪($\text{CuK}\alpha\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)对烘干后沉淀的矿物相和化学组成进行检测。应用日本 Hitachi T-650 型透射电子显微镜(TEM)和 Hitachi S-650 型扫描电子显微镜鉴别其形貌。

矿物的氧同位素分析采用传统的五氟化溴法。称取约27 mg 左右的赤铁矿(相当与15 mg 石英的含氧量)装入反应管中,于一定温度下去气后。将过量的五氟化溴引入反应管中,在680℃条件下过夜反应(时间为13~15 h),然后将氧气释放出来在720℃的转化炉中与石墨反应,待氧气完全转化为二氧化碳后,液氮冷冻至样品收集管中,进行氧同位素的质谱分析。其二氧化碳的产率都在95%以上。

溶液水通过经典的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法(Cohn et

al., 1938; 郑淑惠等, 1986)进行真空制样。采用 Finnigan MAT 公司生产的 Delta plus 型同位素比值气体质谱仪测定 CO_2 的氧同位素比值,以 $\delta^{18}\text{O}$ 相对于 SMOW 标准表示。25℃时, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡分馏系数 $\alpha_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = 1.0412$ (O'Neil et al., 1975; Friedman et al., 1977)。对于同一样品,重复分析测定误差均优于 $\pm 0.2\%$ 。氧同位素分馏系数计算公式为:

$$\alpha = (\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}} + 10^3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{水}} + 10^3)$$

式中: $\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物}}$ 为针铁矿的氧同位素组成, $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 为反应溶液水的氧同位素组成,均以 SMOW 为标准。

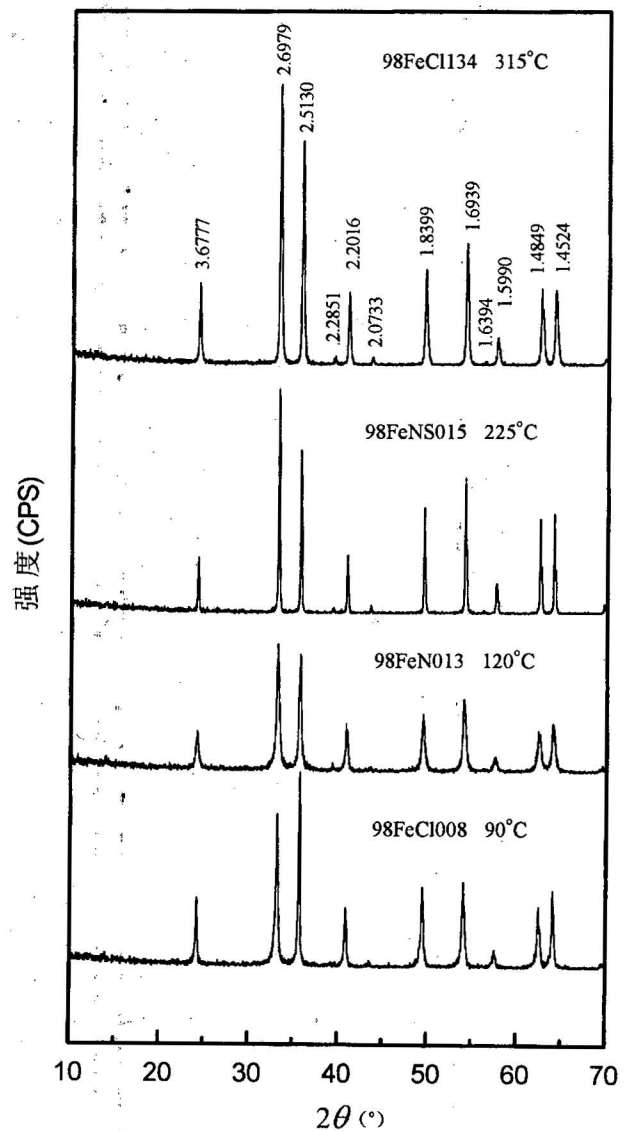


图2 强迫水解法合成的赤铁矿的典型 XRD 谱图

Fig. 2 Typical XRD patterns of hematite synthesized by hydrolysis-forced approach

2 结果与讨论

2.1 赤铁矿的化学合成

对于强迫水解法实验,相同反应物浓度和溶液 pH 值条件下,通常随着水解温度升高和/或水解时间的延长,合成产物往往为赤铁矿,反之往往生成针铁矿或四方纤铁矿。图2是不同条件下合成赤铁矿的典型 XRD 谱图。其衍射峰与标准的 JCPDS 衍射卡特征衍射峰($d_{(012)}=0.368\text{nm}$, $d_{(104)}=0.2696\text{nm}$, $d_{(110)}=0.2512\text{nm}$, $d_{(113)}=0.2199\text{nm}$, $d_{(202)}=0.2069\text{nm}$, $d_{(024)}=0.1835\text{nm}$, $d_{(116)}=0.1689\text{nm}$, $d_{(018)}=0.1589\text{nm}$, $d_{(214)}=0.1482\text{nm}$, $d_{(300)}=0.1450\text{nm}$, $d_{(208)}=0.1348\text{nm}$)——对应,说明生成的产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。合成产物的 TEM 观察发现,以

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为 Fe^{3+} 离子的源物质在 225°C 以下合成的赤铁矿均为六面体形,图3(a)、(b)、(c)是 225°C 合成赤铁矿的典型 TEM 照片。而在 315°C 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Fe^{3+} 离子的源物质合成的赤铁矿与 225°C 以下合成的赤铁矿形貌明显不同。SEM 观察发现, 315°C 合成的赤铁矿呈不规则的表面凹陷球形或空心环状(图3d)。该实验条件下,由于加入溶液中的盐酸浓度 ($0.100\sim 0.180\text{M}$) 相对较高,水解反应进行 1h , 并无沉淀生成,但随着反应时间延长,生成赤铁矿。因为低 pH 值抑制了水解反应进行,同时由于水解反应温度较高,以及较低 pH 存在,生成的赤铁矿在溶液中可能发生如下的溶解和再沉淀平衡:

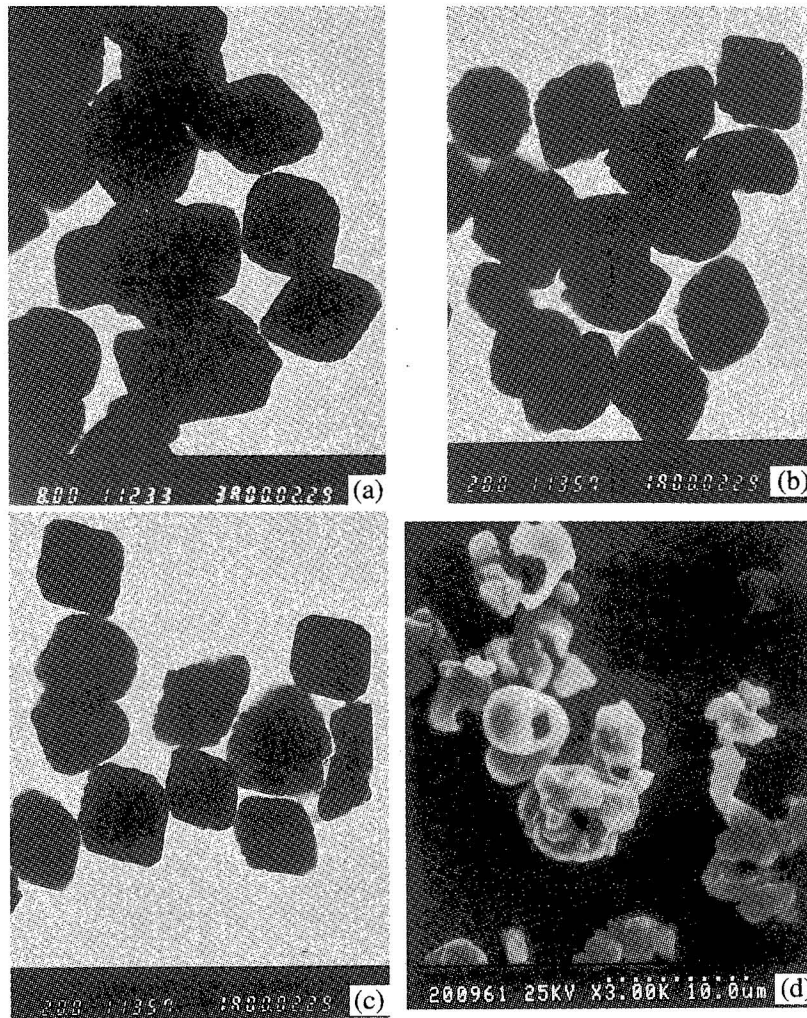
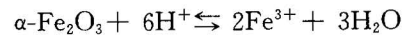


图 3 强迫水解法合成的赤铁矿的典型 TEM 和 SEM 照片

Fig. 3 Typical TEM and SEM photographs of the hematite synthesized by hydrolysis-forced approach

因此,生成的赤铁矿表明存在明显的空洞或凹陷。其形貌与225℃以下实验合成的赤铁矿形貌不同,显示不同温度下,赤铁矿可能具有不同的矿物学形成机理。

对于在90℃和120℃条件下的溶液转化法实验,随恒温反应的进行,黄色的针铁矿悬浊液逐渐变清,在反应器底部有红色粉末状沉淀产生。当水解时间达到180 d左右,悬浊液就完全变清,容器底部完全是红色沉淀。对于220℃以上的转化法实验,其产物颜色为紫红色粉末。以 α -FeOOH和 β -FeOOH作为起始反应物在本实验条件下得到的赤铁矿的典型XRD谱图如图4所示。所有样品的衍射峰均能指标化为 α -Fe₂O₃。不同起始矿物针铁矿和四方纤铁矿均能转变为赤铁矿。图5(a)、(c)为起始针铁矿和四方纤铁矿及对于赤铁矿的TEM照片。结果显示,反应前后矿物的形貌发生了明显改变,在90℃和315℃下,纺锤形的四方纤铁矿样品99FeCl147和长片形的针铁矿样品98FeN011均转变成了近乎六面体形赤铁矿(图5b、d)。此外,一系列TEM观察还发现,所有矿物反应温度下,合成赤铁矿的形貌几乎均为六面体形。

2.2 氧同位素分馏

2.2.1 氧同位素分馏与时间的关系

对于强迫水解法,在相同的Fe³⁺浓度、水解温度和溶液pH下,不同水解时间获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏在实验误差范围内相近。例如在90℃下,从样品99FeCl013到99FeCl019(表1),水解反应从1 d延长到5 d,其氧同位素分馏在实验误差范围内非常一致。对于其他温度下,也有同样的规律性。

对于转化法,在相同的实验条件下,氧同位素随时间变化不明显(表3)。例如温度在225℃相同条件下,3种不同氧同位素组成的水中经5h获得的样品98FeS091-L、98FeS091-H、98FeS091-M,经12h获得的样品98FeS091-L-1、98FeS091-H-1、98FeS091-M-1。前3个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为:-15.22‰、-5.54‰、-13.82‰;后3个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-15.96‰、-5.71‰和-12.93‰。其他样品也具有相似的结果(表3)。

2.2.2 氧同位素分馏与溶液水氧同位素组成关系

在其他实验条件完全相同下,溶液水氧同位素组成不同的实验结果表明,无论是强迫水解法还是转化法,其赤铁矿与水之间氧同位素分馏也接近一致。图6(a)给出了在90℃条件下,采用强迫水解法合

成的赤铁矿样品99FeCl156、99FeCl157、99FeCl158、99FeCl159、99FeCl160、99FeCl161、99FeCl162和99FeCl163与水之间氧同位素分馏值和溶液水的氧同位素组成的变化关系。在实验测定误差范围,随着水的氧同位素组成改变,赤铁矿与水之间氧同位素分馏值几乎一致;图6(b)给出了在120℃条件下,采用溶液转化法合成的赤铁矿样品99FeCl166-M、99FeCl166-H、99FeCl166-H-1和99FeCl166-H-2与水之间氧同位素分馏大小随水氧同位素组成的变化关系。同样,在实验误差范围内,赤铁矿与水之间氧同位素分馏值也非常一致。

2.2.3 氧同位素分馏与pH值的关系

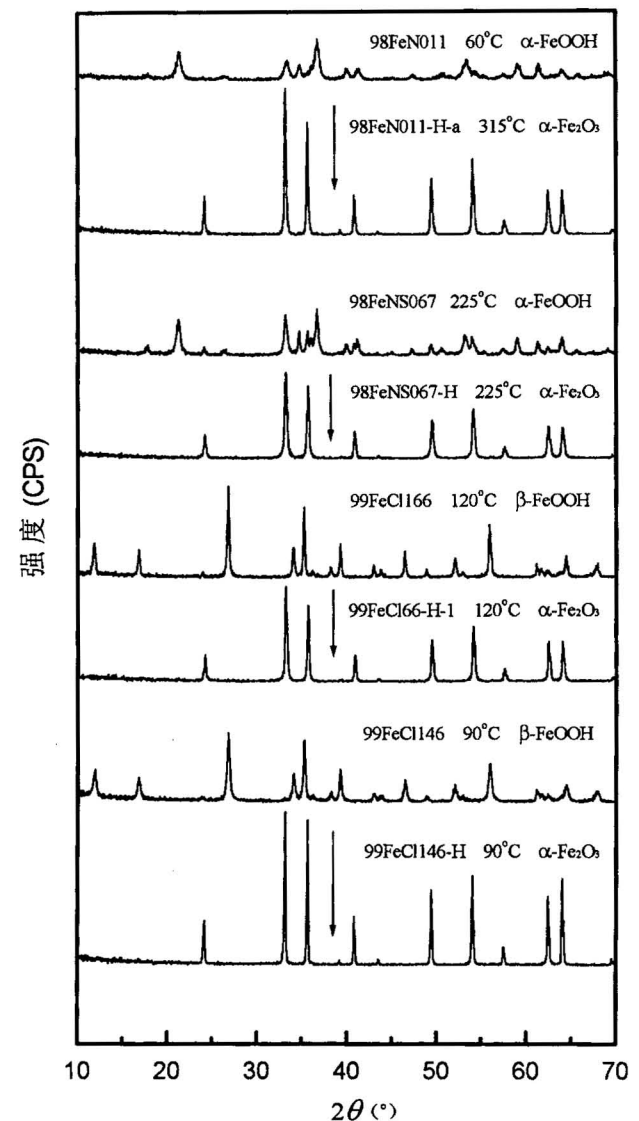


图4 溶液转化法合成的赤铁矿的典型XRD谱图
Fig. 4 Typical XRD patterns of hematite synthesized by solution-transformation approach

表 3 溶液转化法合成赤铁矿的实验条件和赤铁矿以及对应溶液水的氧同位素组成

Table 3 Synthesis conditions of solution-transformation approach for hematite and oxygen isotope data of as-synthesized hematite and corresponding water

样品号 ^①	起始矿物	H ₂ O (mL)	HCl (mL)	转化温度 (°C)	时间 (d)	pH _始 ^②	pH _终 ^②	$\delta^{18}\text{O}_{\text{赤铁矿}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ (‰)	$10^3 \ln \alpha_{\text{M-W}}$
99FeCl145-L	β -FeOOH	50		90	180			-10.52	-7.34	-3.18
99FeCl145-H	β -FeOOH	50		90	360			-0.20	3.28	-3.48
99FeCl146-H	β -FeOOH	50		90	360			0.60	3.31	-2.71
99FeCl147-M	β -FeOOH	50		90	360			-8.41	-5.35	-3.06
99FeNS115-L	α -FeOOH	100		90	360			-10.92	-7.75	-3.17
99FeNS115-H	α -FeOOH	100		90	360			-1.78	1.98	-3.76
99FeCl164-L	β -FeOOH	100		120	180			-12.58	-7.58	-5.00
99FeCl165-H	β -FeOOH	100		120	180			-1.68	3.39	-5.07
99FeCl166-M	β -FeOOH	100		120	180			-1.48	-5.41	-4.93
99FeCl166-H	β -FeOOH	100		120	180			-1.59	3.41	-5.00
99FeCl166-H-1	β -FeOOH	100		120	180			-12.69	-7.58	-5.11
99FeCl166-H-2	β -FeOOH	100		120	180			-1.99	3.22	-5.21
99FeCl173-L	β -FeOOH	100		120	240			-12.98	-7.83	-5.15
99FeCl173-H	β -FeOOH	100		120	240			-2.19	3.29	-5.48
99FeCl173-M	β -FeOOH	100		120	240			-10.57	-5.35	-5.22
99FeNS067-L	α -FeOOH	100		120	240			-12.96	-7.81	-5.15
99FeNS067-M	α -FeOOH	100		120	240			-10.65	-5.35	-5.30
99FeNS067-H	α -FeOOH	100		120	240			-2.23	3.52	-5.55
99FeNS115-H-a	α -FeOOH	100		120	240			-2.06	3.38	-5.44
99FeNS115-L-a	α -FeOOH	100		120	240			-12.59	-7.53	-5.06
98FeS006-L	α -FeOOH	50	0.50	225	12h	0.99	1.18	-15.89	-7.51	-8.38
98FeS006-M	α -FeOOH	50	0.50	225	12h	0.96	1.20	-13.00	-4.69	-8.31
98FeN005-L	α -FeOOH	50	0.25	225	12h	1.30	1.39	-15.86	-7.43	-8.43
98FeN005-H	α -FeOOH	50	0.25	225	12h	1.31	1.37	-5.02	3.36	-8.38
98FeN005-M	α -FeOOH	50	0.25	225	12h	1.32	1.40	-12.53	-4.24	-8.29
98FeS091-L	α -FeOOH	50	0.25	225	5h	1.34	1.36	-16.72	-7.61	-9.11
98FeS091-H	α -FeOOH	50	0.25	225	5h	1.38	1.37	-5.54	3.03	-8.57
98FeS091-M	α -FeOOH	50	0.25	225	5h	1.43	1.34	-13.82	-4.64	-9.18
98FeS091-L-1	α -FeOOH	50	0.05	225	12h	1.39	1.34	-15.86	-7.31	-8.55
98FeS091-H-1	α -FeOOH	50	0.05	225	12h	1.40	1.33	-5.71	3.39	-9.10
98FeS091-M-1	α -FeOOH	50	0.05	225	12h	1.37	1.32	-12.92	-4.55	-8.37
98FeN011-L	α -FeOOH	50	0.05	225	4h	1.90	1.90	-15.72	-7.23	-8.49
98FeN011-H	α -FeOOH	50	0.05	225	4h	1.93	1.94	-5.76	3.28	-9.04
98FeN011-M	α -FeOOH	50	0.05	225	4h	1.92	1.89	-13.08	-4.48	-8.60
98FeN011-L-1	α -FeOOH	50		225	4h	3.52	3.32	-15.83	-7.37	-8.46
98FeN011-H-1	α -FeOOH	50		225	4h	3.60	3.23	-5.69	3.35	-9.04
98FeN011-M-1	α -FeOOH	50		225	4h	3.20	3.40	-12.95	-4.57	-8.38
98FeCl009-L	β -FeOOH	50		225	4.5h	3.72	2.29	-15.95	-7.32	-8.63
98FeCl009-H	β -FeOOH	50		225	4.5h	3.50	2.28	-5.37	3.29	-8.66
98FeCl009-M	β -FeOOH	50		225	4.5h	3.40	2.26	-13.08	-4.44	-8.64
98FeCl009-L-1	β -FeOOH	50		225	12h	3.26	2.13	-15.78	-7.56	-8.22
98FeCl009-H-1	β -FeOOH	50		225	12h	3.56	2.33	-5.70	3.36	-9.06
98FeCl009-M-a	β -FeOOH	50		225	12h	3.16	2.28	-12.87	-4.56	-8.31
99FeNS067-L-a	α -FeOOH	50		225	5h			-15.93	-7.53	-8.10
99FeNS067-H-a	α -FeOOH	50		225	5h			-5.83	3.30	-9.13
99FeNS067-M-a	α -FeOOH	50		225	5h			-13.82	-5.35	-8.47
98FeN011-L-a	α -FeOOH	50		315	5h	3.56	2.23	-15.85	-7.46	-8.39
98FeN011-H-a	α -FeOOH	50		315	5h	3.76	2.50	-5.39	3.34	-8.73
98FeN011-M-a	α -FeOOH	50		315	5h	3.46	2.30	-12.83	-4.46	-8.73
98FeCl009-L-a	β -FeOOH	50		315	5h	3.56	2.23	-15.81	-7.47	-8.34
98FeCl009-H-a	β -FeOOH	50		315	5h	3.76	2.50	-5.18	3.32	-8.50
98FeCl009-M-a	β -FeOOH	50		315	5h	3.46	2.30	-12.66	-4.41	-8.25
98FeCl033-H-1	β -FeOOH	50		315	5h	3.90	3.30	-5.46	3.37	-8.83
98FeCl033-M-1	β -FeOOH	50		315	5h	3.40	3.20	-13.26	-4.76	-8.47
98FeCl033-H-2	β -FeOOH	50		315	24h	3.81	3.35	-5.26	3.51	-8.77

注:① 样品号主要由起始矿物样品号和不同同位素组成的水构成。其中 L、H 和 M 分别代表 3 种轻、重和中等氧同位素组成的水,即 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}} = -7.87\text{‰}$ 、 3.40‰ 和 -4.35‰ ;② pH_始、pH_终 分别代表反应起始时和反应终止后水溶液的 pH 值。

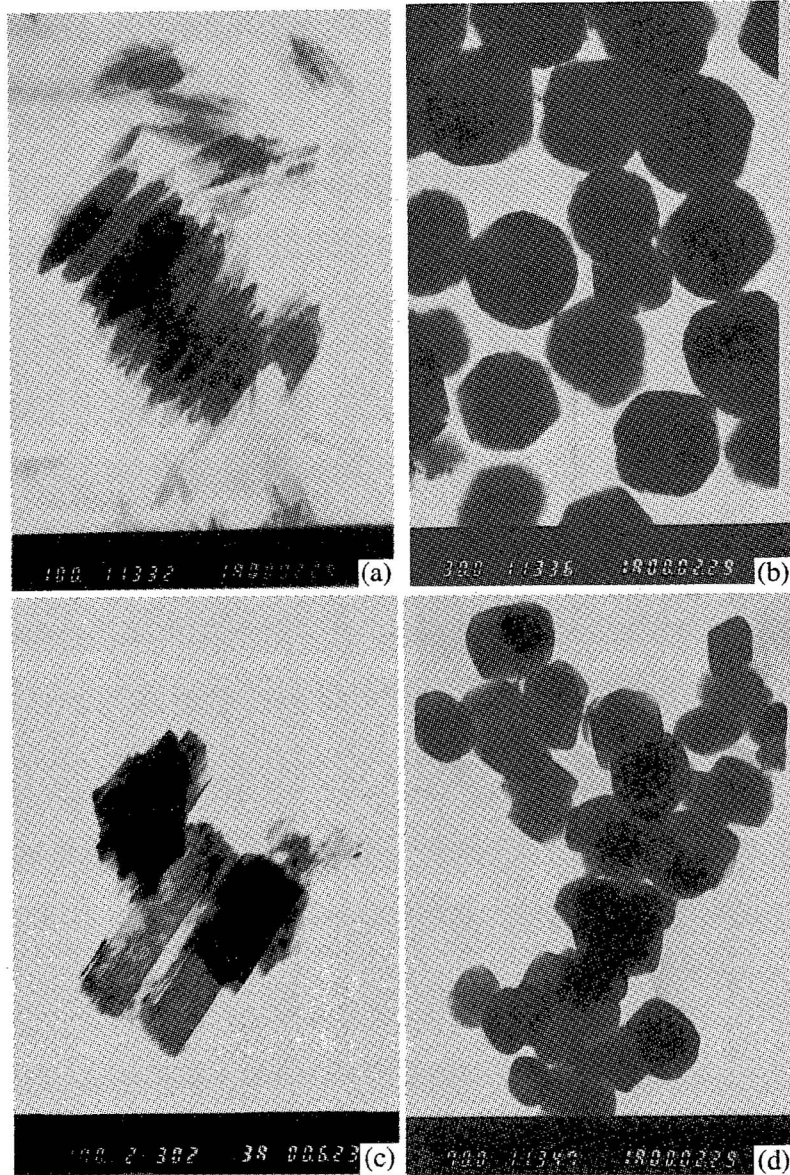


图5 溶液转化法合成的赤铁矿的典型 TEM 照片

Fig. 5 Typical TEM photographs of hematite synthesized by solution-transformation approach

对于强迫水解法,笔者在不同 pH 值下,进行了详细的赤铁矿合成实验。图7给出了不同实验方法下合成的赤铁矿与水之间氧同位素分馏大小随溶液中 H^+ 浓度变化的典型结果。图7显示,在实验分析误差范围内,无论是强迫水解法还是溶液转化法,合成赤铁矿与水之间氧同位素分馏值变化彼此之间几乎可以忽略,表明溶液 pH 值的改变对矿物与水之间氧同位素分馏几乎没有影响。

2.2.4 赤铁矿-水体系氧同位素分馏

表1和表3分别列出了强迫水解法和转化法合成

的赤铁矿以及对应的溶液水的氧同位素组成。 $10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} - 10^6/T^2$ 作图示于图8中。图8显示强迫水解法和转化法获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏存在明显不同,但在相对较高温(315°C)下,两种合成方法获得的分馏非常一致。这可能是由于在315°C下,不仅出现矿物生成过程中化学反应活化能带动的氧同位素交换,而且高温交换反应在氧同位素交换过程中不可忽视。两种实验方法获得的一致值,可能暗示该温度下获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏达到了热力学平衡;而较低温度下,两种方

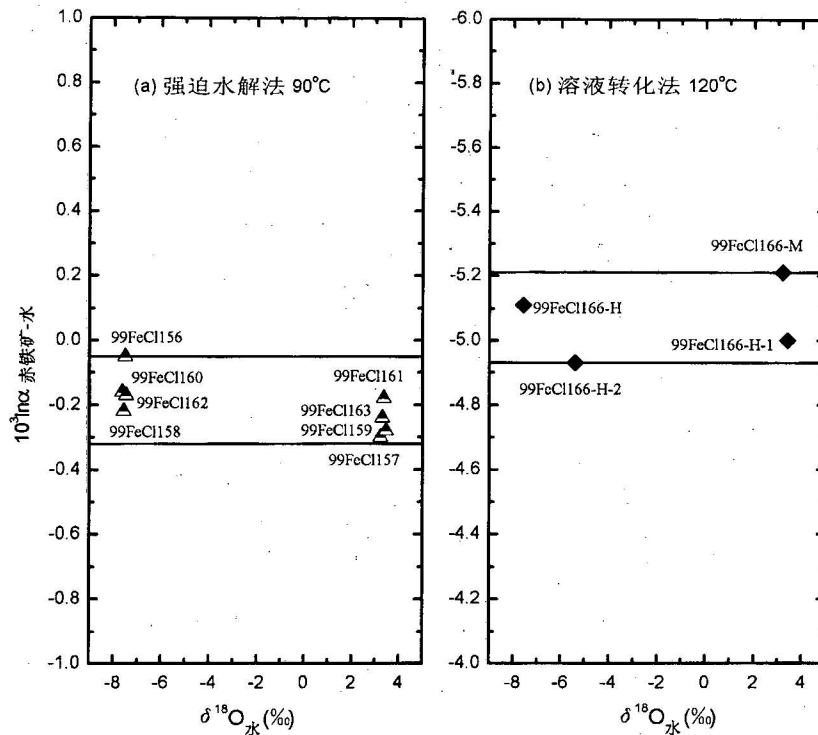


图 6 赤铁矿-水体系氧同位素分馏大小与溶液水氧同位素组成之间关系

Fig. 6 Oxygen isotope fractionation between hematite and water versus oxygen isotope compositions of the water

法获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏关系存在较大差异,可能暗示它们可能是不平衡的,但同一种方法获得的氧同位素分馏的内部一致性,说明低温下实验获得的赤铁矿与水之间的氧同位素分馏达到一种动力学亚稳态平衡。这种亚稳态分馏显示,不同合成方法获得的赤铁矿可能有不同的矿物相形成机理,对应于自然界不同的矿物形成环境。因此,在应用实验测定的同位素分馏曲线到天然矿物测温时,需要寻求相对应的形成环境,这样才有可能得到合理的结果。

此外,315°C强迫水解法合成的赤铁矿的形貌与225°C以下实验合成的赤铁矿形貌明显不同,说明它们可能具有不同的成因,并且在315°C下生成的赤铁矿可能在溶液中发生了溶解-再沉淀过程。在315°C条件下获得的赤铁矿与水之间的氧同位素分馏与转化法获得的分馏极好的一致,表明该温度下获得的分馏值可能近似于赤铁矿-水体系氧同位素平衡分馏值。而在90~225°C温度范围内,尽管强迫水解法和转化法获得的分馏相差较大,前者相对于后者富集¹⁸O约2%,但同一种实验在不同起始反应物下获得了几乎一致的分馏值,说明该实验条件下实验测定值只能代表低温下赤铁矿-水体系的亚稳态平衡

分馏,而不是热力学平衡分馏。将90~225°C范围内两种矿物合成方法测定结果分别拟合,得到不同方法获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏关系为:

$$\text{强迫水解法: } 10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} = 1.17 \pm 0.02 \times 10^6 / T^2 - 9.14 \pm 0.20 \quad (R=0.9642)$$

$$\text{溶液转化法: } 10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} = 1.46 \pm 0.18 \times 10^6 / T^2 - 14.52 \pm 0.03 \quad (R=0.9886)$$

2.3 与已有的赤铁矿-水体系氧同位素分馏的比较

不同方法获得的赤铁矿与水之间氧同位素分馏关系的比较也示于图8中。Clayton等(1961)由热液矿床中共存的石英、方解石和赤铁矿以及已知的方解石和水的分馏系数推导出的赤铁矿-水体系的分馏系数方程为:

$$10^3 \ln \alpha = 0.413 \times 10^6 / T^2 - 2.56$$

此分馏关系在30~100°C范围内分馏系数对温度变化比较敏感。

Yapp(1990)根据62°C、92°C和120°C条件下合成的赤铁矿的同位素分析结合Yapp(1987)的结果,认为针铁矿和赤铁矿的氧同位素分馏具有相同的线性关系,由此得到赤铁矿-水体系同位素分馏方程为:

$$10^3 \ln \alpha = 1.63 \times 10^6 / T^2 - 12.3$$

这个结果与 Yapp (1987) 实验测定的针铁矿与水的氧同位素分馏非常一致, 并且其外推结果也与 Yapp (1990) 在封闭体系 200~300°C 条件下针铁矿-

赤铁矿的相转变中的赤铁矿-水之间同位素平衡分馏结果一致, 因此 Yapp (1990) 推断, 赤铁矿与针铁矿具有相同的氧同位素分馏关系。

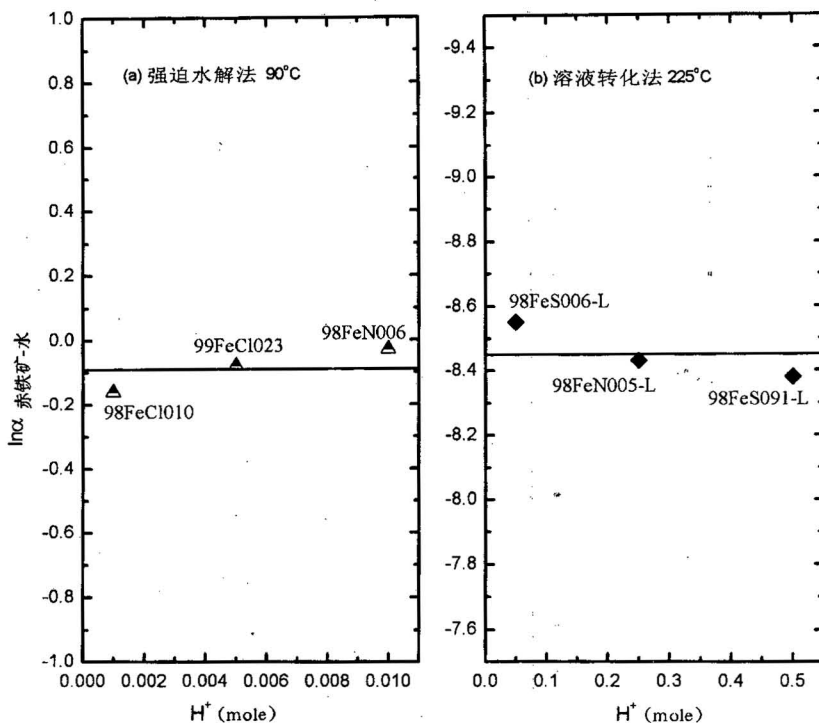


图 7 赤铁矿-水体系氧同位素分馏大小与溶液中 H⁺ 浓度的关系

Fig. 7 Oxygen isotope fractionation between hematite and water versus H⁺ concentrations in the solutions

Zheng (1991, 1998) 应用增量方法从理论上分别计算了 0~1200°C 范围内赤铁矿-水体系和针铁矿-水体系的氧同位素平衡分馏方程为:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{赤铁矿-水}} = 2.69 \times 10^6 / T^2 -$$

$$12.82 \times 10^3 / T + 3.78$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{针铁矿-水}} = 3.31 \times 10^6 / T^2 -$$

$$10.39 \times 10^3 / T + 2.74$$

Bao 等 (1999) 对低温合成的三价铁氧化物氧同位素分馏结果表明, 利用 NaOH + HCO₃⁻ 法在 50~140°C 范围内得到赤铁矿, 而强迫水解法在 95~140°C 时, 水解产物与初始 Fe³⁺ 的浓度有关, 0.02 M 时产物为纯的赤铁矿, 0.2 M 时则为赤铁矿和针铁矿的混合物。在六方针铁矿-水交换实验中, 在 HCO₃⁻ 溶液中得到纯赤铁矿。他们对赤铁矿-水之间的氧同位素分析后, 得到如下分馏关系:

95~140°C 范围内强迫水解法:

$$10^3 \ln \alpha = 0.542 \times 10^6 / T^2 - 5.221$$

35~140°C 范围内 NaOH + HCO₃⁻ 法:

$$10^3 \ln \alpha = 0.733 \times 10^6 / T^2 - 6.914$$

Bird 等 (1993) 测定出巴西 Carajas 地区约 20 m 以下深度红土中大颗粒赤铁矿具有相对较负的 δ¹⁸O 值 (低至 -6.5‰)。Bao 等 (2000) 认为, 这一结果支持 Bao 等 (1999) 将实验校准的分馏方程应用于天然样品。但是 Yapp (2001) 注意到, Bird 等 (1993) 所分析的那些大颗粒赤铁矿是变质岩矿物的风化残留物, 而不是风化环境的沉淀产物。因此他认为, 根据这些特定赤铁矿的 δ¹⁸O 值来讨论 Bao 等 (1999) 实验方程应用于巴西低温红土样品的可能性是不恰当的。

如图 8 所示, 本文较低温度下的实验结果与已有的赤铁矿-水体系氧同位素分馏结果有明显的差别。但在较高温度 (315°C) 下, 无论是水解法还是转化法, 实验测定的赤铁矿与水之间分馏均靠近增量方法理论计算的分馏值 (Zheng, 1991), 进一步说明该温度下实验获得的分馏值接近于热力学平衡分馏。

而强迫水解法在225℃以下获得的赤铁矿-水体系氧同位素分馏与 Yapp(1987,1990)实验测定的针铁矿和赤铁矿与水之间分馏以及增量方法理论计算 (Zheng, 1998)相近,说明强迫水解法获得的赤铁矿可能由针铁矿转变而来,并且该赤铁矿继承了母体针铁矿的氧同位素分馏特征。然而,我们的转化实验表明,由针铁矿或四方纤铁矿转变成的赤铁矿与水

之间氧同位素分馏相对于强迫水解法获得的赤铁矿与水之间氧同位素亏损 ^{18}O 约2‰,两者明显不一致,说明强迫水解法合成的赤铁矿并非来源于针铁矿在溶液中的转变。此外,已有的矿物学研究结果也证实,溶液中 Fe^{3+} 离子可能首先生成水铁矿 (Feerhydrite),水铁矿再通过内部重组和脱水生成赤铁矿 (Dousma et al., 1976; Schwertmann et al., 1983; Schwertmann, 1988)。不过,在相同的矿物合成方法中,不同实验铁源和不同氧同位素组成水的实验结果的一致性,证明低温实验获得的赤铁矿与水之间的氧同位素分馏只能代表该条件下赤铁矿-水体系的亚稳态分馏,并且这种分馏大小不仅依赖于温度,而且取决于赤铁矿的形成机理。因此,正如 Yapp (2001)所指出的,以上实验测定的氧同位素分馏方程应用于低温体系的可能性仍有待于检验,可能需要通过已知温度、pH 值和水同位素组成的环境中年轻天然赤铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 测定来进一步确立。

论文初稿承蒙丁悌平、沈渭洲和钱雅倩教授审阅并提出宝贵意见,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 徐宝龙,郑永飞,龚冰,傅斌. 1997. 水镁石-水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究. 地质学报, 71(4): 340~349.
徐宝龙,周根陶,郑永飞. 2002. 针铁矿-四方纤铁矿-水体系氧同位素分馏的实验研究. 地球化学, 31(4): 366~374.
郑淑惠,郑斯成,莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京大学出版社, 163~179.
周根陶,郑永飞. 2001. 碳酸钙同质多象转变过程中氧同位素分馏的实验研究. 地质学报, 75(2): 267~276.

References

- Bao H M, Koch P L, Hepple R P. 1998. Hematite and calcite coatings on fossil vertebrates. *J. Sediment Res.*, 68: 727~738.
Bao H M, Koch P L. 1999. Oxygen fractionation in ferric oxide-water system; low temperature synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 599~613.
Bao H M, Koch P L, Thiemens M H. 2000. Oxygen isotope composition of ferric oxides from recent soil, hydrologic, and marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2221~2231.
Becker R H, Clayton R N. 1976. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation. Hamersly Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1153~1163.
Berry L G, Mason B. 1959. *Mineralogy*. San Francisco, Freeman, 630.
Bird M I, Longstaffe F J, Fyfe W S, Kronberg B I, Kishida A. 1993. An oxygen study isotope study of weathering in the eastern Amazon Basin, Brazil. In: Swart P H, et al. ed. *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophys. Monograph, 78: 259~307.
Bischoff J L. 1969. Red Sea geothermal brine deposits: their mineralo-

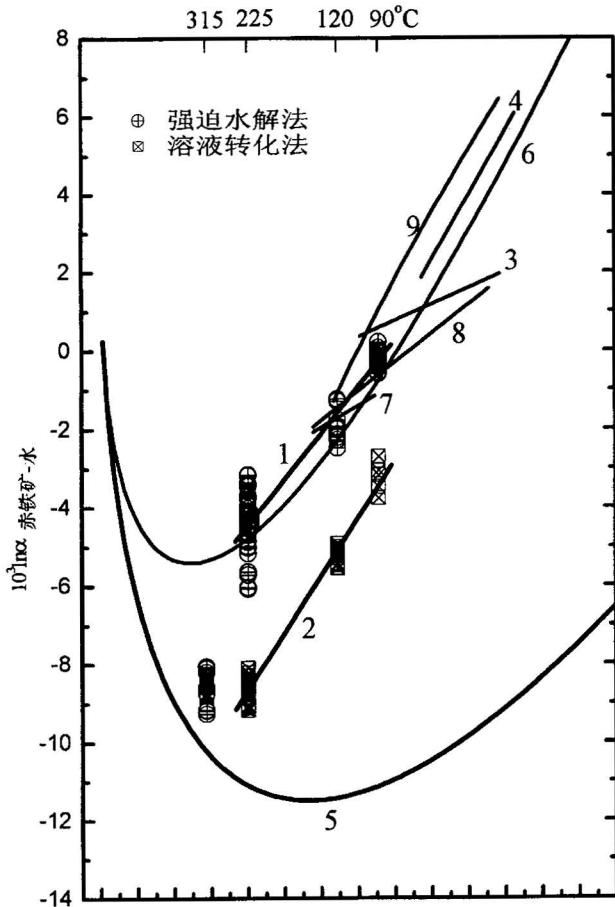


图 8 铁氧化物-水体系氧同位素分馏
Fig. 8 Oxygen isotope fractionations for ferric oxides-water systems

- 1—赤铁矿(强迫水解法;本文); 2—赤铁矿(溶液转化法;本文); 3—赤铁矿 (Clayton et al., 1961); 4—赤铁矿或针铁矿 (Yapp, 1987, 1990); 5—赤铁矿 (Zheng, 1991); 6—针铁矿 (Zheng, 1998); 7—赤铁矿(强迫水解法; Bao et al., 1999); 8—赤铁矿 (NaOH+HCO₃⁻法; Bao et al., 1999); 9—针铁矿 (徐宝龙等, 2002)
1—Hematite (hydrolysis-forced approach; this study); 2—hematite (solution-transformation approach; this study); 3—hematite (Clayton et al., 1961); 4—hematite or goethite (Yapp, 1987, 1990); 5—hematite (Zheng, 1991); 6—goethite (Zheng, 1998); 7—hematite (hydrolysis-forced approach; Bao et al., 1999); 8—hematite (NaOH+HCO₃⁻ approach; Bao et al., 1999); 9—goethite (Xu et al., 2002)

- gy, chemistry and genesis. In: Degens E T, Ross D A, ed. *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Rea Sea*. Springer-Verlag, 368~401.
- Blattner P, Braithwaite W R, Glover R B. 1983. New evidence on magnetite oxygen isotope geothermometers at 175°C and 112°C in Wairakei steam pipelines (New Zealand). *Isot. Geosci.*, 1: 195~204.
- Clayton R N, Epstein S. 1961. The use of oxygen isotopes in high-temperature geological thermometry. *J. Geol.*, 69: 447~452.
- Cohn M, Urey H. 1938. Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60: 679~687.
- Crerar D A, Knox G W, Means J L. 1979. Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chem. Geol.*, 24: 111~135.
- Dousma J, De Bruyn P L. 1976. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe (III) nitrate solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 56: 527~539.
- Friedman I, O'Neil J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, In: *Data of Geochemistry*, 6th. Edition. USGS Prof. Paper, 440.
- Herbillon A J, Nahon D. 1988. Laterites and laterization processes. In: Stucki J W, et al. ed. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, The Netherlands; Reidel, 779~796.
- Hoefs J, Muller G, Schuster A K. 1982. Polymetamorphic relations in iron ores from the Iron Quadrangle, Brazil: the correlation of oxygen isotope variations with deformation history. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79: 241~251.
- Hoefs J, Muller G, Schuster A, Walde D. 1987. The Fe-Mn ore deposits of Uruvum, Brazil; an oxygen isotope study. In: Clauer N, Chaudhuri S, ed. *Isotopes in the Sedimentary Cycle*. *Chem. Geol.*, 65: 311~319.
- James H L, Clayton R N. 1962. Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron formations of the Lake Superior region and in other iron-rich rocks. In: Engel A E J, James H L, Leonard B F, ed. *Petrologic Studies; A Volume in Honor of A. F. Buddington*. *Geol. Soc. Am. Washington DC*, 217~239.
- James H L. 1966. Chemistry of the Iron-rich Sedimentary Rocks. In: *Data of Geochemistry*, 6th Edition. USGS Prof. Paper, 440-W.
- Murray J W. 1979. Iron oxides. In: *Marine Minerals*. *Rev. Mineral.*, 6: 47~98.
- O'Neil J R, Adami L H, Epstein S. 1975. Revised value for the ^{18}O fractionation between CO_2 and H_2O at 25°C. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 3: 623~624.
- Schwermann U, Murad E. 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, 31: 277~284.
- Schwermann U. 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki J W, et al. ed. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, The Netherlands; Reidel, 267~308.
- Xu Baolong, Zheng Yongfei, Gong Bing, Fu Bin. 1997. An experimental study of oxygen isotope fractionation between brucite and water at low temperatures. *Acta Geologica Sinica*, 71(4): 340~349 (in Chinese with English abstract).
- Xu Baolong, Zhou Gentao, Zheng Yongfei. 2002. An experimental study of oxygen isotope fractionations in goethite-akaganeite-water systems at low temperatures. *Geochimica*, 31(4): 366~374 (in Chinese with English abstract).
- Yapp C J. 1987. Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites ($\alpha\text{-FeOOH}$) and determination of paleotemperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 355~364.
- Yapp C J. 1989. Oxygen isotope effects associated with the solid-state $\alpha\text{-FeOOH}$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase transformation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 229~236.
- Yapp C J. 1990. Oxygen isotopes in iron (III) oxides 1. Mineral-water fractionation factors. *Chem. Geol.*, 85: 329~335.
- Yapp C J. 2000. Climatic implications of surface domains in arrays of δD and $\delta^{18}\text{O}$ from hydroxide minerals: Goethite as an example. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2009~2025.
- Yapp C J. 2001. Rusty relics of earth history: Iron (III) oxides, isotopes, and surficial environments. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 29: 165~199.
- Young T P, Taylor W E G. 1989. Phanerozoic ironstones. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 46: 1~251.
- Zheng Shuhui, Zheng Sicheng, Mo Zhichao. 1986. *Analytical Techniques in Stable Isotope Geochemistry*. Beijing: Beijing University Press, 163~179 (in Chinese).
- Zheng Y F. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2299~2307.
- Zheng Y F. 1998. Oxygen isotope fractionation between hydroxide minerals and water. *Phys. Chem. Minerals*, 25: 213~221.
- Zhou Gentao, Zheng Yongfei. 2001. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the polymorphic transformation of CaCO_3 minerals. *Acta Geologica Sinica*, 75(2): 267~276 (in Chinese with English abstract).

An Experimental Study of Oxygen Isotope Fractionation in the Hematite-water System

XU Baolong, ZHOU Gentao, ZHENG Yongfei

School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

Abstract

Hematite was synthesized by hydrolysis-forced and solution-transformation approaches in a temperature range of 90 to 315°C. The three different kinds of soluble iron(Ⅲ) salts and synthesized goethite and akaganeite were used as initial Fe^{3+} sources. The mineral synthesis results and oxygen isotope data show that oxy-

gen isotope fractionations between hematite and water derived from the hydrolysis-forced and transformation approaches fit two different steady-state fractionation relationships, respectively, with the former being enriched about 2‰ in ^{18}O relative to the latter:

$$\text{Hydrolysis-forced approach: } 10^3 \ln \alpha = 1.17 \pm 0.02 \times 10^6 / T^2 - 9.14 \pm 0.20$$

$$\text{Solution-transformation approach: } 10^3 \ln \alpha = 1.46 \pm 0.18 \times 10^6 / T^2 - 14.52 \pm 0.03$$

At 315°C, however, the fractionations between hematite and water measured by the two different approaches are not only in agreement with each other within the analytical errors, but also close to the theoretical predictions by the increment method. This suggests that the measured fractionations represent the equilibrium ones for the hematite-water system at this temperature. The different fractionation relationships were obtained from the two different types of synthetic experiments at 90 to 225°C, indicating that the measured fractionations depend not only on the formation temperatures of hematite, but also on the formation mechanism of hematite. This corresponds to the kinetically controlled, steady-state fractionations of oxygen isotopes between hematite and water at the low temperatures. This may be of great importance to geochemical interpretation of oxygen isotope data for hematite formed in low temperature environments.

Key words: hematite; chemical synthesis; oxygen isotopes; fractionation factor; steady-state equilibrium

~~~~~