

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

## 水镁石-水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究

徐宝龙 郑永飞 龚冰 傅斌

(中国科学技术大学地球和空间科学系,合肥)



在15—120 C的低温范围内分别应用氯化镁法、氯化镁法和氧化镁法3种化学合成方法,对水镁石-水体系氧同位素分馏系数进行了实验测定。所有合成样品的晶体结构均由XRD测定,其形貌特征则由SEM确定。应用3种不同合成方法得到了一致的水镁石-水体系氧同位素分馏系数,证明同位素平衡分馏已经达到。在实验温度范围内,水镁石-水体系氧同位素分馏系数主要决定于温度,而溶液的酸碱度、化学组分和陈化时间的影响不明显。由实验数据得到的氧同位素分馏曲线方程为: $10^3 \ln \alpha = 1.59 \times 10^6 / T^2 - 14.10 (r = 0.9921)$ 。结合前人对三水铝石-水体系和针铁矿-水体系氧同位素分馏系数的低温实验测定,可以得到氢氧化物中金属M-OH键的 $^{18}\text{O}$ 富集顺序: $\text{Al}^{3+}\text{-OH} > \text{Fe}^{3+}\text{-OH} > \text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ 。应用化学合成方法实验测定低温条件下水镁石-水体系氧同位素分馏系数,不仅克服了同位素交换反应实验的一些缺陷(如交换速率缓慢、仪器设备复杂昂贵等),而且可以应用不同的化学合成反应机理来检验同位素平衡是否达到,这为研究低温地球化学过程作用提供了有价值的基本参数。

**关键词** 分馏系数 氧同位素 平衡分馏 水镁石 化学合成  
低温地球化学

水镁石由可溶性含镁化合物在强碱性溶液中水解而成的,为碱性溶液对镁质硅酸盐作用后的次生产物。主要水镁石矿床与蛇纹岩有关,常与蛇纹石和铬铁矿共生;亦产于接触变质菱镁矿石灰岩中,与方解石、透辉石、蛇纹石、金云母等共生;有时产于白云化石灰岩中,与方解石、水菱镁矿和方镁石伴生,并呈方镁石假象<sup>[1]</sup>。水镁石也可能由方镁石转化而来,或本身转化为水菱镁矿。

水镁石作为热液矿物之一,对于研究成岩成矿环境的温度和成矿物质的来源具有重要意义。由于其结构简单,已对水镁石和方镁石的相平衡和相转换<sup>[2-7]</sup>、水镁石的晶体结构<sup>[8,9]</sup>等矿物学方面已做过比较详细的研究。同时,Wenner and Taylor<sup>[10]</sup>测定过蛇纹岩化岩石中的水镁石氧同位素组成;Girard and Savin<sup>[11]</sup>研究了水镁石向方镁石转变过程中的氧同位素分馏。对于水镁石-水体系氧同位素分馏,Savin and Lee<sup>[12]</sup>应用价键理论推测,水镁石中Mg-OH键与其它矿物中的金属M-OH键一样分馏氧同位素。Zheng<sup>[13]</sup>应用增量方法计算了水镁石-水体系的氧同位素分馏系数,结果与键型法估计值<sup>[12]</sup>相差较大。

注:本文为国家自然科学基金(编号49453003)和中国科学院专项基金资助项目。

本文1996年11月收到,1997年4月改回,刘淑春编辑。

矿物氧同位素分馏系数通常在高温条件下应用同位素交换实验方法测定,但在低温条件下是不适用的,因为低温下同位素交换速率非常缓慢<sup>[14-17]</sup>。采用化学合成方法能够克服低温条件下矿物-水体系氧同位素交换速率慢的缺点。在这方前人已经做过一些实验工作,例如 Yapp<sup>[18,19]</sup>对针铁矿-水体系的氧同位素分馏研究; Bird 等<sup>[20,21]</sup>对金红石-水体系和水铝石-水体系的氧同位素分馏研究。然而,对水镁石与水之间的氧同位素分馏系数,迄今尚无实验测定数据。本文对水镁石-水体系进行了低温条件下系列合成研究,得到了有意义的地球化学结果。

## 1 实验方法

实验采用3种不同的化学合成方法,分别测定产物水镁石和溶液的氧同位素组成。

(1) 氯化镁法:即陈化含羟基和镁离子的溶液,其化学反应方程式为:



在各个反应温度点,把氢氧化钠(分析纯试剂)溶液缓慢的滴加到  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯试剂)蒸馏水溶液中,最后保持  $\text{Mg}^{2+}$  离子的浓度为 0.03—0.12mol/L,这样可以最大限度的保证  $\text{OH}^-$  完全沉淀出来。在滴加过程中,利用磁搅拌器不停搅拌,达到溶液混合均匀。然后用冷凝管冷凝回流或密封陈化。反应完成后,溶液中存在溶解的氯化镁和氯化钠,其浓度之和为 0.49%—2.04%。样品制备具体用量见表1。

表1 氯化镁与氢氧化钠水溶液反应合成水镁石的实验条件及氧同位素组成结果

Table 1 Experimental conditions and oxygen isotope results for magnesium chloride method

样品号	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	NaOH (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)	时间 (h)	NaCl <sup>①</sup> (%)	温度 (°C)	水镁石理论产量 (g)	水镁石 $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	溶液 $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$10^3\text{ln}\alpha$ (‰)
95Mg009	10.194	1.608	250	24	2.02	25	1.17	-1.53	-5.61	4.08
95Mg002	5.108	0.812	250	24	1.04	40	0.58	-4.22	-5.61	1.39
95Mg018	10.004	1.405	1000	172	0.49	40	1.16	-3.59	-5.61	2.02
95Mg004	10.155	1.604	250	24	1.98	70	1.16	-7.26	-5.61	-1.65
95Mg011	10.521	1.585	250	24	2.04	90	1.15	-8.16	-5.61	-2.55
95Mg039	10.105	0.212	1000	360	0.74	90	0.15	-5.48	-3.69	-1.79
95Mg032	5.923	0.852	500	8	0.60	90	0.62	-6.04	-3.69	-2.35
95Mg038	5.137	1.2	250	504	1.06	50	0.87	-2.64	-3.69	1.05

注:①表示溶液中氯化镁和氯化钠浓度之和。

(2) 氮化镁法:即氮化镁水解,其化学反应方程式为:



本实验分为两步:①氮化镁的制备:将镁条(纯度为99.9%)表面的氧化膜用砂纸打磨干净,把高纯氮气通入到盛有蒸馏水的大烧杯中,经过约15min以除尽大烧杯中的空气。然后将擦净的镁条点燃放到烧杯中,用大的表面皿收集生成的产物,其成分由XRD测定出来。②将氮化镁在各温度点下(氮化镁的量一般在0.12—1.00g)与同温度的蒸馏水反应。缓慢的加入氮化镁,并不停地用磁搅拌器搅拌,避免局部溶液浓度过高,然后回流冷凝陈化或反应完全后再密封陈化,因为此反应过程中有氨气发出。反应物具体用量见表2。

(3) 氧化镁法:即氧化镁水解,其化学反应方程式为:

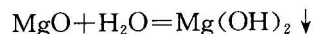


表2 氮化镁与水反应合成水镁石的实验条件及同位素组成结果

Table 2 Experimental conditions and oxygen isotope results for magnesium nitride method

样品号	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	时间 (h)	温度 (°C)	水镁石 理论产量 (g)	水镁石 δ <sup>18</sup> O (‰)	溶液 δ <sup>18</sup> O (‰)	10 <sup>3</sup> lnα (‰)
95Mg023	0.5008	250	180	15	0.87	-0.87	-5.61	4.74
95Mg015	1.0028	1000	192	25	1.74	-1.89	-5.61	3.72
95Mg006	0.2209	250	24	25	0.35	-1.61	-5.61	4.00
95Mg019	1.0012	1000	192	40	1.75	-3.69	-5.61	1.92
95Mg007	0.1208	5000	48	70	0.21	-6.16	-5.61	-0.55
95Mg021	1.0052	1000	192	70	1.75	-5.74	-5.61	-0.13
95Mg013	1.0071	250	24	90	1.76	-7.54	-5.61	-1.93
95Mg028	0.9542	500	30	105	1.73	-6.87	-3.69	-3.18
95Mg017	1.0001	1000	12	120	1.74	-6.96	-3.69	-3.27
95Mg033	0.7421	500	8	90	1.25	-6.06	-3.69	-2.37

将量为0.15—1.00g的氧化镁(优质纯试剂)缓慢加入250—1000mL蒸馏水中,在高温下反应,在低温下陈化,测定水镁石-水氧同位素分馏与反应温度和陈化温度的关系。反应物的具体用量以及反应条件见表3。

此外还进行了如下实验:①在50°C下,应用氯化镁法确定水镁石-水体系氧同位素分馏与时间变化的关系。②在70°C下,应用氧化镁法,并加入一定量的氢氧化钠调节其pH值,测定水镁石-水体系氧同位素分馏与溶液酸碱度的关系。有关样品用量及实验条件列于表4和表5。

表3 氧化镁与水反应合成水镁石实验条件及氧同位素组成结果

Table 3 Experimental conditions and oxygen isotope results for magnesium oxide method

样品号	MgO (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	陈化时间 (h)	陈化温度 (°C)	水镁石 理论产量 (g)	水镁石 δ <sup>18</sup> O (‰)	溶液 δ <sup>18</sup> O (‰)	10 <sup>3</sup> lnα (‰)
95Mg033-0	0.25	1000	90	48	48	90	0.36	-5.67	-3.69	-1.98
95Mg033-1	0.25	250	90	48	672	15	0.36	1.19	-3.69	4.88
95Mg033-2	0.25	250	90	48	672	25	0.36	0.14	-3.69	3.83
95Mg033-3	0.25	250	90	48	672	40	0.36	-1.50	-3.69	2.19
95Mg033-4	0.25	250	90	48	672	70	0.36	-4.62	-3.69	-0.93
95Mg037	0.5	500	40	—	528	40	0.72	-1.12	-3.69	2.57
95Mg036	0.5	500	70	—	528	70	0.72	-4.30	-3.69	-0.61

表4 水镁石-水体系氧同位素分馏与时间关系实验条件及氧同位素组成结果

Table 4 Relationship of oxygen isotope fractionation for the brucite-water system to aging time

样品号	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (g)	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	时间 (h)	温度 (°C)	水镁石 理论产量 (g)	水镁石 δ <sup>18</sup> O (‰)	溶液 δ <sup>18</sup> O (‰)	10 <sup>3</sup> lnα (‰)
96Mg038-1	5.137	1.2	250	168	50	0.87	-2.48	-3.69	1.21
96Mg038-2	5.137	1.2	250	336	50	0.87	-2.59	-3.69	1.10
96Mg038-3	5.137	1.2	250	504	50	0.87	-2.64	-3.69	1.05
96Mg038-4	5.137	1.2	250	672	50	0.87	-2.74	-3.69	0.95
96Mg038-5	5.137	1.2	250	1008	50	0.87	-2.74	-3.69	0.95
96Mg038-6	5.137	1.2	250	1344	50	0.87	-2.57	-3.69	1.12

表5 水镁石-水体系氧同位素分馏与 pH 值关系实验条件及同位素组成结果  
Table 5 Relationship of the brucite-water system oxygen isotope fractionation to the pH values of solution

样品号	MgO (g)	NaOH (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	时间 (h)	温度 (°C)	pH 理论值	水镁石理论产量 (g)	样品 δ <sup>18</sup> O (‰)	水样 δ <sup>18</sup> O (‰)	10 <sup>3</sup> lnα (‰)
96Mg040a-1	1.0001	21.928	1000	672	70	13.74	1.45	-4.56	-3.69	-0.87
96Mg040a-2	1.0001	2.193	1000	672	70	12.74	1.45	-4.20	-3.69	-0.51
96Mg040a-3	1.0001	0.219	1000	672	70	11.74	1.45	-4.68	-3.69	-0.99
96Mg040a-4	1.0001	0.022	1000	672	70	11.04	1.45	-4.31	-3.69	-0.62
96Mg040a-5	1.0001	0.002	1000	672	70	10.83	1.45	-4.11	-3.69	-0.42

所用实验仪器中,控温仪型号为 WSPK-201,测温灵敏度为±0.5℃,误差±1℃,范围0—100℃。对于温度高于100℃的反应则用电热鼓风干燥箱加热,型号为 DGF 30/7-I,测温灵敏度±1.5℃,测温误差±3℃,控温范围25—300℃。在反应达到预定的时间后,将沉淀物过滤出来。氯化镁法和氧化镁法产生的沉淀容易过滤出来,过滤时反复用相同温度的蒸馏水冲洗,以便将其吸附的杂质除掉;对氯化镁法合成产物过滤时,用抽滤法需0.5—2h不等,这取决于反应时间和反应物的浓度大小。因此过程中有氯化钠和微量氢氧化钠存在,冲洗直到滤液中检测不出Cl<sup>-</sup>时为止。产物过滤后用鼓风机烘干箱在100—120℃烘干(约24h),注意烘干以前尽量将样品中的水分用滤纸吸干净。烘干后的产物称重,与理论产量相比实际产率为95%—98%,并用XRD、SEM分别检测其成分和鉴别其形貌,其中结晶度好、颗粒样品大的用来进行氧同位素组成测定,另外取30mL滤液密封以备测定溶液氧同位素组成。

水镁石的氧同位素分析是应用五氟化溴法<sup>[22]</sup>,即约15mg水镁石在600℃条件下,利用强氧化剂BrF<sub>5</sub>把水镁石中的氧气释放出来,然后利用灼热的碳棒在720℃将其还原为二氧化碳,在MAT 252质谱计上测定氧同位素比值。原始水样和反应后水溶液的氧同位素组成是用二氧化碳-水平衡法测定的。实验使用了两种δ<sup>18</sup>O值不同的蒸馏水。矿物和溶液的氧同位素比值测定的重现性很好,分析精度均优于±0.20‰。

## 2 结果与讨论

对合成的样品分别进行了XRD和SEM测定。由XRD谱图可以发现,低温合成的水镁石样品结晶度没有高温合成的高,这可由衍射峰与半峰宽的比值的大小获得。SEM测定结果表明,合成水镁石结晶颗粒的大小在 $n \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 到 $n \times 10 \mu\text{m}$ 之间变化;由氯化镁法合成的样品颗粒绝大多数呈不规则聚集体,而氯化镁法和氧化镁法合成的样品颗粒则呈针状、柱状、片状和不规则的聚集体;温度高、时间长时结晶颗粒片状的增多。

实验合成产物氧同位素组成测定结果分别列于表1—表5中。对于相同方法相同温度点合成的水镁石样品,其氧同位素组成测定值重现性很好,因此表中列出的为平均δ<sup>18</sup>O值。相对于沉淀出的水镁石来说(最大占溶液总量约0.5%),水溶液的δ<sup>18</sup>O值变化很小,与原始水样的δ<sup>18</sup>O值基本保持一致,因此其δ<sup>18</sup>O值采用了水溶液的平均值。未加氢氧化钠的反应,水溶液的pH值按水镁石饱和溶液理论计算,在18—100℃分别为:9.48—10.137。分别以10<sup>3</sup>lnα-t(陈化时间)和10<sup>3</sup>lnα-pH作图(图1,2),可见水镁石-水体系氧同位素分馏系数受陈化时间和溶液酸碱度的变化影响不大。这表明,水镁石从溶液中沉淀之后同位素交换反应处于热力学平衡状态,因此在化学反应过程中水镁石与水之间的氧同位素平衡已经达到,不受陈化时间的长短和

pH 值变化影响。

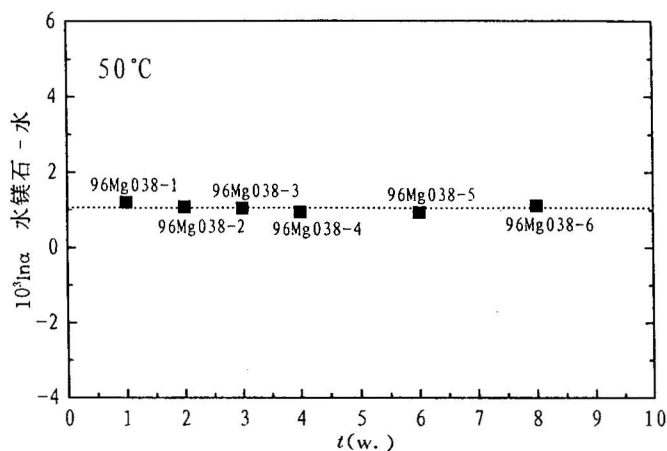


图1 50°C下氯化镁水解形成的水镁石-水体系氧同位素分馏与陈化时间的关系

Fig. 1 Relationship of oxygen isotope fractionation for the brucite-water system to aging time by  $MgCl_2$  hydrolysis at 50°C  
数据见表4,虚线代表平均分馏值  $1.06 \pm 0.09\%$

Data after Table 4, dashed line denotes average fractionation value  $1.06 \pm 0.09\%$

氧化镁的氧又有来自溶液水的氧。对氯化镁法来说,在配置氢氧化钠溶液的过程中其羟基与水之间的氧同位素平衡可能已经达到,因此反映了与水溶液平衡了的羟基氧同位素组成。在氯化镁水解法中,氧化镁中的氧与羟基氧一起组成水镁石,但仍然反映了与水平衡的羟基氧同位素组成。在以氢氧化钠作pH调节剂的氧化镁法的实验中,强碱性溶液并未导致同位素继承效应,表明在反应过程中羟基与水之间达到了氧同位素再平衡。

由表3可以看出,水镁石-水体系氧同位素分馏系数受陈化温度的影响特别显著。实验是在90°C下用氧化镁水解法合成水镁石样品,然后把产物等分成四份分别装入4个反应瓶中密封陈化,其陈化温度分别为15°C、25°C、40°C和70°C。对矿物和溶液的氧同位素组成测定结果表明,它们之间的氧同位素分馏系数决定于陈化温度。这说明水镁石形成后在低温条件下能够与共存的流体达到氧同位素再平衡。

将相同温度条件下应用3种不同合成方法得到的分馏系数 $\alpha$ 予以平均,结果分别为:15°C:  $1.0048 \pm 0.0002$ ; 25°C:  $1.0039 \pm 0.0001$ ; 40°C:  $1.0021 \pm 0.0002$ ; 50°C: 1.0011; 70°C:  $0.9994 \pm 0.0002$ ; 90°C:  $0.9979 \pm 0.0003$ ; 105°C: 0.9968; 120°C: 0.9967。以 $10^3 \ln \alpha$ 为纵坐标、 $10^6/T^2$ 为横坐标对3种合成方法得到的所有实验数据用最小二乘法进行线性拟合,得到 $10^3 \ln \alpha$ 与 $10^6/T^2$ 的关系表达式如下:

$$10^3 \ln \alpha = 1.59 \times 10^6 / T^2 - 14.10 \quad (r=0.9921)$$

式中 $T$ 的单位为(K)。如图3所示,在15—120°C范围内水镁石-水体系的氧同位素分馏系数随

从表1—表3的实验结果来看,应用3种不同合成方法得到的水镁石-水体系氧同位素分馏系数不仅均与温度成很好的线性关系,而且相同温度点数据在实验测定误差范围内基本是一致的,说明水镁石-水体系氧同位素平衡已经达到(图3)。氯化镁法合成实验数据相对于其它两种合成方法的结果较为分散(图3A),尽管在产物溶液中有溶解的氯化钠和氯化镁存在,但未发现这些盐(浓度之和为0.48%—2.04%)对氧同位素分馏系数有显著影响(表2)。从水镁石-水体系合成反应机理来看,水镁石中氧来源有如下几条途径:①氯化镁法合成的水镁石氧来自溶液水和氢氧化钠;②氯化镁法合成的水镁石氧则仅仅来自于溶液水;③氧化镁法的氧既有来自反应物

着温度的升高逐渐降低,大约在62℃左右有一个转折点,即体系中水镁石相对于水由 < 62℃时富集<sup>18</sup>O变化为 > 62℃时亏损<sup>18</sup>O。

将本文实验结果与Zheng根据增量方法理论计算的分馏曲线<sup>[13]</sup>和Savin and Lee根据键型法估计的分馏曲线<sup>[12]</sup>进行比较,如图4所示。本文实验结果与增量方法理论预测的低温条件下水镁石-水体系氧同位素分馏曲线<sup>[13]</sup>吻合得很好,这不仅从理论上证明了本实验合成体系的氧同位素分馏已经达到平衡,而且说明在低温条件下应用化学合成方法确定同位素平衡分馏系数能够为理论计算提供有价值的直接证据。理论计算预测<sup>[13]</sup>,水镁石-水体系氧同位素分馏方程在大约400℃以下不能用 $10^3 \ln \alpha \propto 1/T^2$ 的关系式来表达,而应该同时含有 $1/T^2$ 和 $1/T$ 项。本文实验数据在100℃以下采用 $10^3 \ln \alpha \propto 1/T^2$ 关系式来表达颇具合理性,但若将直线外推至100℃以上,似

乎明显偏离理论曲线(图4)。然而,在120℃条件下的实验数据(表2)仍与理论计算非常一致。如果在120℃以上进行实验的话,可以预料,所得到的分馏方程与本文在120℃以下得到分馏方程具有不同的斜率和截距,但与理论预测仍相一致。

本文实验结果与键型法预测结果<sup>[12]</sup>相差较大,这是因为键型法估计的曲线是由拟合高温条件下变质黑云母-白云母的分馏数据<sup>[23]</sup>和低温下实验测定的针铁矿-水体系数据<sup>[18]</sup>外推得到的,因此不能代表Mg-OH键的氧同位素分馏行为。由于各种矿物-水体系的氧同位素分馏曲线是不同的,对于每种含羟基矿物-水体系的氧同位素分馏系数的理论计算值必须有自然样品和实验测定的结果予以验证,特别在低温条件下更需要化学合成实验结果的验证。

将本文的实验结果与其它低温条件下应用合成实验得到的含氢氧化物-水体系同位素分馏系数进行比较,如图5所示。由图5可见,低温条件下氢氧化物中金属M-OH键的<sup>18</sup>O富集顺序为:Al<sup>3+</sup>-OH > Fe<sup>3+</sup>-OH > Mg<sup>2+</sup>-OH。这对预测自然界含羟基矿物的<sup>18</sup>O富集顺序是非常有意义的<sup>[10,17]</sup>。

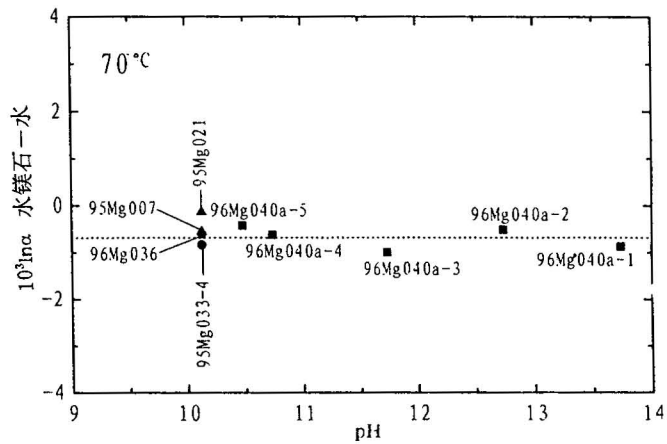
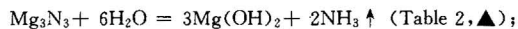


图2 70℃下氧化镁水解形成的水镁石-水体系氧同位素分馏与pH值变化的关系

Fig. 2 Relationship of oxygen isotope fractionation for the brucite-water system to the pH values by MgO hydrolysis at 70℃

- (1) 合成反应:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (表5, 以■标示);  
 (2) 合成反应:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (表3, 以●标示);  
 (3) 合成反应:  $\text{Mg}_3\text{N}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$  (表2, 以▲标示);  
 虚线代表平均分馏值  $-0.68 \pm 0.22\%$

- (1) Synthesis reaction:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (Table 5, ■);  
 (2) synthesis reaction:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (Table 3, ●);  
 (3) synthesis reaction:



dashed line denotes average fractionation value  $-0.68 \pm 0.22\%$

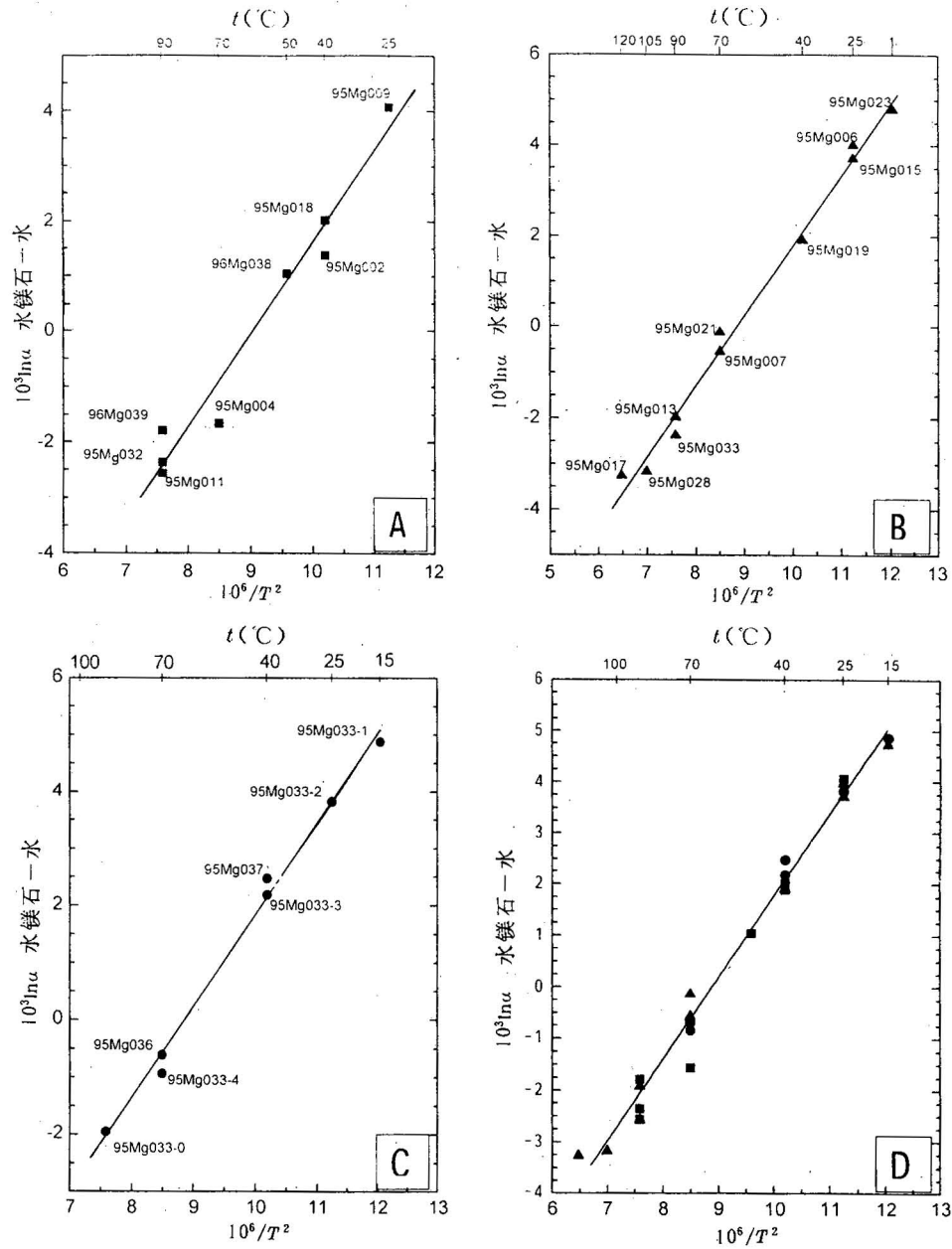


图3 低温条件下由3种合成方法得到的水镁石-水体系的氧同位素分馏曲线  
 Fig. 3 Oxygen isotope fractionation curves derives from the three synthesis methods  
 A—氯化镁法(■); B—氮化镁法(▲); C—氧化镁法(●); D—三种方法综合结果  
 A—Magnesium chloride method (■); B—magnesium nitride method (▲); C—magnesium  
 oxide method (●); D—summarized results for the three methods

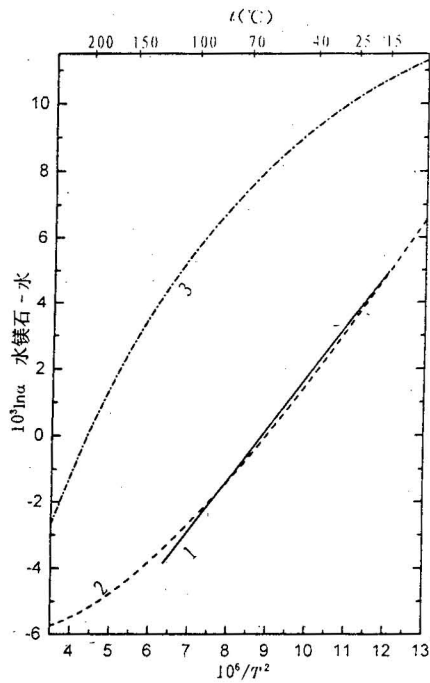


图 4 实验水镁石-水体系氧同位素分馏曲线与理论计算曲线相比较

Fig. 4 Comparison of oxygen isotope fractionations for the brucite-water system with theoretical calculations

1—本文工作;2—文献[13];3—文献[12]  
1—Result of this study;2—after reference [13];  
3—after reference [12]

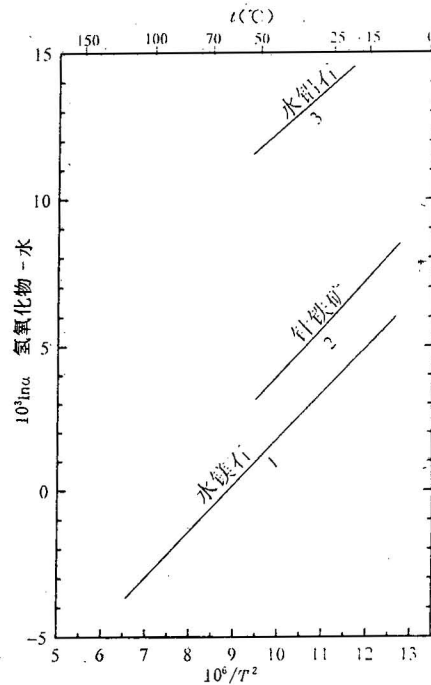


图 5 低温合成氢氧化物-水体系氧同位素分馏曲线的比较

Fig. 5 Comparison of oxygen isotope fractionations for low-temperature synthesized hydroxide-water systems

1—水镁石-水(本文);2—针铁矿-水<sup>[19]</sup>;  
3—三水铝石-水<sup>[21]</sup>  
1—Brucite-water (this study); 2— goethite-water<sup>[19]</sup>; 3— gibbsite-water<sup>[21]</sup>

### 3 结论

通过应用 3 种不同化学合成方法对水镁石-水体系氧同位素分馏的实验研究,可以得出如下结论。

(1) 应用化学合成方法不仅可以测定低温条件下矿物-水体系氧同位素分馏系数,而且可以通过不同的反应途径和反应方法准确判断出体系是否达到同位素平衡。本文实验利用氯化镁法、氮化镁法和氧化镁法得到了一致的水镁石-水体系氧同位素分馏系数,说明体系已经达到同位素平衡。此外,根据不同化学合成方法的反应途径,可能为研究低温地球化学作用的机理提供理论依据。

(2) 应用化学合成方法测定矿物-水体系氧同位素分馏系数,不仅为理论计算提供直接的证据,而且通过对矿物-水体系低温实验研究,能够获得许多结构相似的矿物-水体系氧同位素富集顺序,这可以为研究低温地球化学作用提供很好的化学参照系。



(3) 在 15—120 C 范围内实验测定的水镁石-水体系氧同位素分馏曲线方程为  $10^3 \ln \alpha = 1.59 \times 10^6 / T^2 - 14.10$ 。结合前人对水铝石-水和针铁矿-水体系氧同位素分馏系数的低温实验测定,可以得到氢氧化物中金属 M-OH 键的  $^{18}\text{O}$  富集顺序为:  $\text{Al}^{3+}\text{-OH} > \text{Fe}^{3+}\text{-OH} > \text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ 。

本文实验工作得到周根陶同志的帮助,同位素分析得到黄耀生教授的指导,在此一并表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- Berry L G, Mason B, Dietrich R V. *Mineralogy: Concept, Descriptions and Determinations*. W H Freeman and Company, 1983. 561.
- Kennedy G C. The brucite-periclase equilibrium. *Am. Jour. Sci.*, 1956, 254: 567—573.
- Roy D M, Roy R. A re-determination of equilibria in the system  $\text{MgO-H}_2\text{O}$  and comments on earlier work. *Am. Jour. Sci.*, 1957, 255: 573—582.
- Fyfe W S, Godwin L H. Further studies on the approach equilibrium in the simple hydrate system  $\text{MgO-H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . *Am. Jour. Sci.*, 1962, 260: 289—293.
- Barnes H L, Ernst W G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids; the system  $\text{MgO-H}_2\text{O-NaOH}$ . *Am. Jour. Sci.*, 1963, 261: 129—150.
- Weber J N, Roy R. Complex stable  $\rightleftharpoons$  metastable solid reaction illustrated with the  $\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MgO}$  reaction. *Am. Jour. Sci.*, 1965, 263: 668—677.
- Duffy T S, Meade C, Fei Y-W, Mao H-K, Hemley R J. High-pressure transition in brucite,  $\text{Mg(OH)}_2$ . *Am. Mineralogist*, 1995, 80: 222—230.
- Elleman D D, Williams D. Proton positions in brucite Crystals. *J. Chem. Phys.*, 1956, 25: 742—744.
- Brindley G W, Kao C C. Structure and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides. *Phys. Chem. Minerals*, 1984, 10: 187—191.
- Wenner D B, Taylor H P. D/H and  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  studies of serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, 38: 1255—1286.
- Girard J P, Savin S M. Intracrystalline fractionation of oxygen isotopes between hydroxyl and non-hydroxyl sites in kaolinite measured by thermal dehydroxylation and partial fluorination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 60: 469—487.
- Savin S M, Lee M. Isotopic studies of phyllosilicates. In: *Hydrous Phyllosilicate (exclusive of micas)*. S W Bailey. (ed), *Rev. Mineral.*, 1988, 19: 189—223.
- Zheng Y-F. Oxygen isotope fractionation in hydroxide minerals. *Phys. Chem. Mineral*, 1997, (in press).
- O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51: 5547—5558.
- Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, 1972, 77: 3057—3067.
- O'Neil J R, Kharaka Y F. Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, 40: 241—246.
- Savin S M. Oxygen and hydrogen isotope effects on low temperature mineral-water interactions; In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (eds. P Fritz, J Ch Fontes), Vol. 1A: The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, 1980. 283—327.
- Yapp C J. Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and determination of paleotemperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 355—364.
- Yapp C J. Oxygen isotopes in iron (III) oxides 1. Mineral-water fractionation factors. *Chem. Geol.*, 1990, 85: 329—335.
- Bird M I, Longstaffe F J, Fyfe W S, Bildgen P. Oxygen-isotope fractionation in titanium oxide minerals at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 3083—3091.
- Bird M I, Longstaffe F J, Fyfe W S, Tazue K, Chivas A R. Oxygen-isotope fractionation in gibbsite: Synthesis experiments versus natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 5267—5277.
- Clayton R N, Mayeda T K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27: 43—52.

- 23 Bottinga Y, Javoy M. Oxygen isotope partitioning among minerals in igneous and metamorphic rocks. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1975, 13: 401-418.

## EXPERIMENTAL STUDIES OF OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATIONS BETWEEN BRUCITE AND WATER AT LOW TEMPERATURES

Xu Baolong, Zheng Yongfei, Gong Bing and Fu Bin

(*Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei*)

### Abstract

Oxygen isotope fractionation for the brucite-water system was determined experimentally by chemical synthesis techniques at temperatures of 15 to 120°C. Magnesium oxide, magnesium nitride and magnesium chloride were used as reactants, respectively, to produce brucite in aqueous solutions. All of the synthesis products were identified by X-ray for crystal structure and by SEM for morphology. Isotope equilibrium was achieved between the synthesized brucite and water, yielding the consistent results from the three different methods of synthesis. In the range of experimental temperatures, the oxygen isotope fractionations between brucite and water are temperature dependent and not relevant to the chemical compositions, aging time and acid concentration of solutions. The oxygen isotope fractionation equation is obtained as follows:

$$10^3 \ln \alpha = 1.59 \times 10^6 / T^2 - 14.10 \quad (r = 0.9921)$$

When the results for the brucite-water system are compared with those for systems gibbsite-water and goethite-water, it suggests the following order of  $^{18}\text{O}$  enrichment in the metal-OH bonds (M-OH) of hydroxides:  $\text{Al}^{3+}\text{-OH} > \text{Fe}^{3+}\text{-OH} > \text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ . The results from the synthesis experiments agree well with the theoretical calculations by increment method, providing experimental evidence for the theoretical prediction. The synthesis methods can overcome the problems due to the extremely low rates of isotope exchange at the low temperatures. According to the different reaction paths in the different synthesis experiments, the mechanism of the low temperature geochemistry can be explained in addition to testing for isotope equilibrium.

**Key words:** fractionation factors, oxygen isotopes, equilibrium fractionation, brucite-water, chemical synthesis, low-temperature geochemistry

### 作者简介

徐宝龙,生于1967年。1994年毕业于山东聊城师范学院化学系,1997年获得中国科学技术大学地球与空间科学系地球化学硕士学位。现为博士研究生,主要从事稳定同位素地球化学研究。通讯地址:合肥中国科学技术大学地球与空间科学系,邮政编码:230026。