

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

碳酸钙同质多象转变过程中氧同位素分馏的实验研究

周根陶 郑永飞

中国科学技术大学地球和空间科学系化学地球动力学研究实验室,合肥,230026

内容提要 本文通过“一步法”和“两步法”的“附晶生长法”分别合成了碳酸钙矿物,对其进行了同质多象转变过程中的氧同位素分馏行为的研究。同时通过真空条件下的同质多象转变实验,对文石和方解石的酸分馏系数的差异进行了实验验证。结果发现:①在50℃和70℃下,如果文石与水之间的氧同位素分馏未达到平衡,由母体文石经过同质多象转变生成的次生方解石完全继承了母体矿物的氧同位素组成。如果文石与水之间的氧同位素分馏达到平衡,由文石经过同质多象转变生成的次生方解石部分继承母体文石的氧同位素组成,并且次生方解石相对于母体文石富集¹⁸O。②在0℃和25℃下,“一步法”的“附晶生长法”的实验结果表明,由六方方解石经过同质多象转变生成的次生方解石也完全继承母体矿物的氧同位素组成,并且在该温度下,矿物与水之间的氧同位素分馏与温度无关。

关键词 碳酸钙 氧同位素分馏 矿物合成 同质多象转变 氧继承性

天然碳酸钙具有3种同质多象变体,即方解石、文石和六方方解石。通常方解石是常压稳定相,文石是高压稳定相;而六方方解石为不稳定相,因此在自然界产出较少。亚稳文石和不稳定六方方解石都可以经过同质多象转变生成稳定方解石相。在干燥空气中加热至400℃或在较低温度下与水接触时,文石开始转变成方解石(Berry et al., 1983)。浸没在纯水中的文石在100℃大约一天能够转变成方解石(Fyfe et al., 1965)。显然在水溶液参与条件下,文石向方解石的同质多象转变过程是快的,但仍能从实验上予以观察。笔者首次在实验室通过人工合成矿物的方法,研究了碳酸钙同质多象转变过程中的氧同位素分馏行为。实验结果对已有的关于方解石-水体系和文石-水体系氧同位素分馏的低温实验校准与理论预测的文石-水体系的低温分馏相近,而与方解石-水体系氧同位素的低温实验和理论预测差别较大提供了一种实验上的解释,对于低温下选择氧同位素测温方程具有重要指导意义。

1 实验过程

1.1 矿物合成

文石矿物的合成采用“附晶生长法”(Zhou et

al., 1998),其主要过程如下。

(1) 晶种的制备:称取一定量的Na₂CO₃试剂(AR),配制成一定浓度的Na₂CO₃溶液;再称取化学计量的SrCl₂·6H₂O试剂(AR),也配制成一定浓度的溶液,在不断磁搅拌下将其缓慢的滴加到Na₂CO₃溶液中,生成SrCO₃沉淀。过滤并用蒸馏水洗涤数次,获得固体SrCO₃,于110℃下烘干24h,储存备用。

(2) 文石矿物的合成:①一步法:称取15~20mg SrCO₃作为晶种加到0.1M的200mL Na₂CO₃(2.12g Na₂CO₃)溶液中。为了提高种晶的效率,该溶液通过超声波分散20~30min,使SrCO₃固体进一步分散到Na₂CO₃溶液中,然后将此溶液放置于一定温度的水浴中,并不断的磁搅拌使其达到恒温。再将50mL浓度为0.5M的CaCl₂·2H₂O溶液滴加到上述碳酸钠溶液中。为了使该溶液的温度与Na₂CO₃溶液温度相同,我们采用了自制的外加恒温套的滴定管。将反应沉淀在溶液中陈化5min左右,经减压过滤,并用蒸馏水洗涤数次,再用丙酮洗涤两次,于110℃烘箱内烘烤12h以上,密闭储存以备分析。反应溶液水密闭储存于带磨口的玻璃瓶

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号49903001,49453003)和中国科学院专项基金资助项目的成果。

收稿日期:1999-09-21;改回日期:2000-05-04,责任编辑:刘淑春。

作者简介:周根陶,男,1964年生。博士,副教授。主要从事纳米材料化学和稳定同位素地球化学方面研究。通讯地址:230026,合肥市,中国科学技术大学地球和空间科学系;Email:gtzhou@ustc.edu.cn。

中供分析。② 两步法:准确称取 2.12 g 的 Na_2CO_3 加到 150 mL 蒸馏水中,在一定温度的恒温水浴中使 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 与水交换 10 d 以上。再称取 15~20 mg 的 SrCO_3 晶种加到 50 mL 相同同位素组成的蒸馏水中,通过超声波分散 20~30 min,使 SrCO_3 固体进一步分散在蒸馏水中。然后将此溶液放置于一定温度的水浴中待温度恒定后,再将相同温度的 Na_2CO_3 溶液加到该晶种溶液中,使最终 NaCO_3 溶液浓度为 0.1 M。在不断磁搅拌下,通过外加恒温套的滴定管将 50 mL 浓度为 0.5 M 的 CaCl_2 溶液滴加到上述碳酸钠溶液中,让反应沉淀在溶液中陈化 5 min 左右,经减压过滤,并用蒸馏水洗涤数次,再用丙酮洗涤两次,于 110°C 烘箱内烘烤 12 h 以上,密闭储存以备分析。反应溶液水密闭储存于带磨口的玻璃瓶中供分析。

1.2 同质多象转变分析过程

按上述方法先合成文石,再在水溶液中陈化 24 h 以上让其转变成方解石。然后减压过滤,并用蒸馏水洗涤数次,再用丙酮洗涤两次,于 110°C 的烘箱内烘干 12 h 以上,密闭储存备用。反应溶液水同样密闭储存于带磨口的玻璃瓶中。对转变前后的碳酸钙矿物均进行了 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (SEM) 以及氧同位素组成分析。

1.3 矿物鉴定和氧同位素分析

所有合成矿物均采用日本 Riguka DMax 型 X 射线粉末衍射仪鉴定相组成和结构 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$); 通过日本 Hitachi S-650 扫描电子显微镜对合成碳酸钙矿物的形貌进行了观察。

碳酸钙矿物的氧同位素组成通过常规磷酸法提取 CO_2 , 溶液水通过经典的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法进行真空制样 (郑淑惠等, 1986)。利用美国 Finnigan MAT 公司生产的 Delta plus 型同位素比值气体质谱仪分析 CO_2 的氧、碳同位素比值结果, 分别以 $\delta^{18}\text{O}$ 相对于 SMOW 标准和 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于 PDB 标准表示。对于文石和碳钡矿, 25°C 时, 磷酸法的酸分馏系数分别为 $\alpha_{\text{文石}} = 1.01025$ 和 $\alpha_{\text{碳钡矿}} = 1.01097$ (Sharma et al., 1965)。25°C 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:

$$\alpha = (\delta^{18}\text{O}_{\text{MCO}_3} + 10^3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 10^3)$$

式中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{MCO}_3}$ 为碳酸盐的氧同位素组成, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为反应溶液水的氧同位素组成。

2 结果与讨论

2.1 同质多象转变

在温度为 50°C 和 70°C 条件下, 采用“一步法”和“两步法”合成的矿物均进行了 XRD 分析。所得 XRD 谱图的指标化结果与文石的标准衍射卡 (JCPDS 5-0453) 相比较发现, 该条件下合成的矿物均为纯文石相。同样对在 50°C 和 70°C 条件下由文石经过同质多象转变生成的矿物也进行了详细的 XRD 分析, 其指标化结果与方解石的标准衍射卡 (JCPDS 5-0586) 相一致, 指示在 50°C 和 70°C 合成的文石在水溶液中经过同质多象转变后生成的矿物均

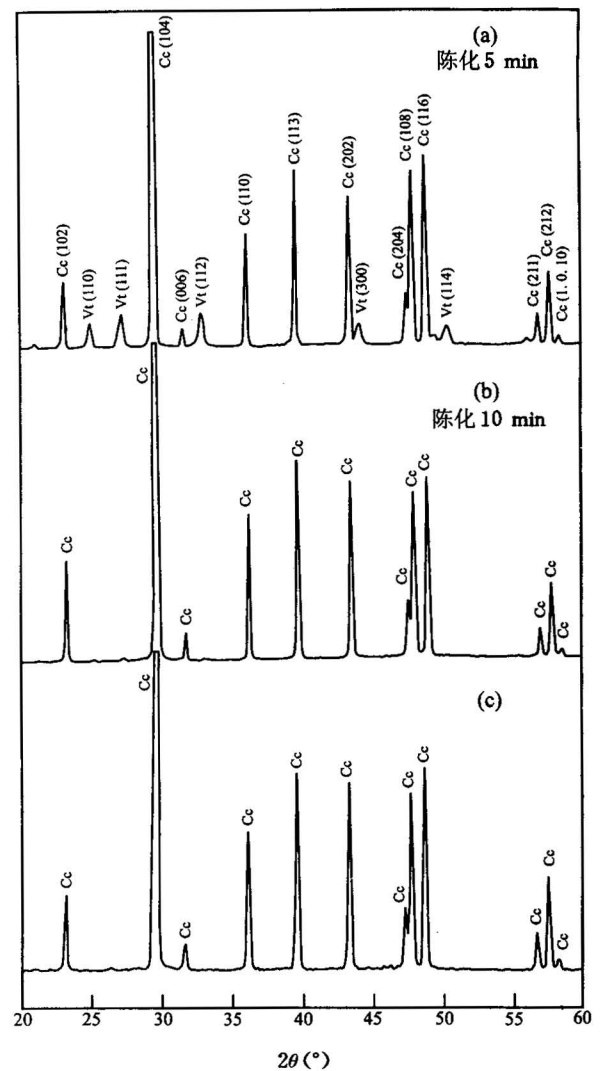


图 1 0°C 下合成碳酸钙矿物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CaCO_3 mineral synthesized at 0°C

Cc—方解石; Vt—六方方解石

Cc—Calcite; Vt—vaterite

为方解石。对合成文石和由之转变成的次生方解石矿物均进行了扫描电子显微镜观察。结果显示合成文石单晶为棒状, 与天然文石形貌一致, 其棒长约为 $2\sim 6\ \mu\text{m}$ 。同质多象转变生成的次生方解石为菱面体形, 也与天然方解石的形貌一致。由于文石向方解石同质多象转变的速率快, 通常仅需 24 h 这种转变过程即可完成, 且文石和同质多象转变生成的次生方解石的形貌完全不同。由此可以得出, 文石向方解石的同质多象转变过程是按照溶解/再沉淀方式进行的。

利用同样合成实验方法, 在温度为 0°C 和 25°C 条件下合成碳酸钙矿物, 与在 50°C 和 70°C 下合成实验的结果相比, 碳酸钙矿物相组成明显不同。图 1 是温度为 0°C 合成碳酸钙矿物的典型 XRD 谱图。未

加晶种时, 合成的矿物为方解石和六方方解石两相共存, 该混合相碳酸钙矿物在水溶液中陈化至 10 min, 再减压过滤, 所得碳酸钙矿物为纯方解石。在 25°C 下, 未加入晶种时, 合成的碳酸钙也是六方方解石和方解石两相共存, 但此时六方方解石的含量较 0°C 下的高。同样, 将该混合相碳酸钙继续在水溶液中放置陈化, 即使达 40 min, 方解石和六方方解石仍然两相共存, 但六方方解石的含量降低, 说明已有一部分六方方解石经同质多象转变生成了稳定的方解石。以上结果说明, 在 $0\sim 25^\circ\text{C}$ 温度范围内, 随着温度的升高, 六方方解石的稳定性增大, 由不稳定六方方解石向稳定方解石的同质多象转变的速率降低。在 0°C 和 25°C 下, 加入晶种碳酸锶(或文石或方解石)时, 两个温度下合成的碳酸钙均为稳定

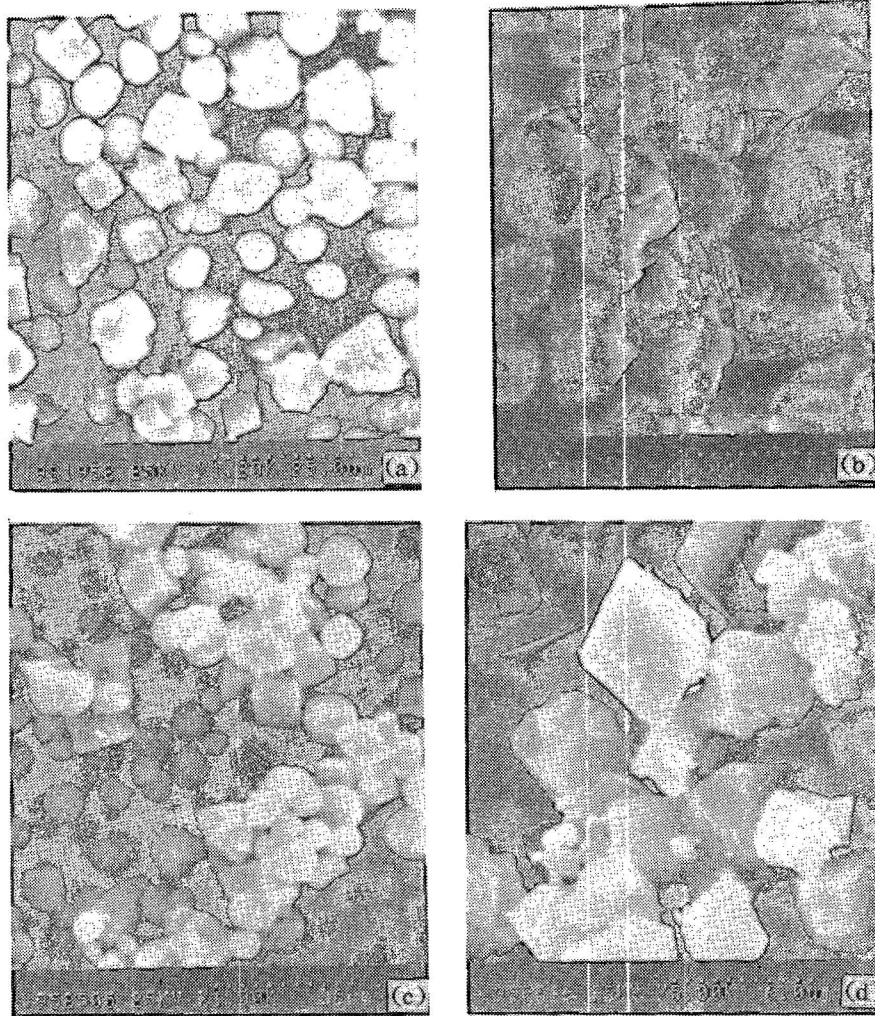


图 2 0°C 和 25°C 合成碳酸钙矿物的典型 SEM 图像

Fig. 2 SEM photographs of CaCO_3 mineral synthesized at 0°C and 25°C

(a)— 0°C , 六方方解石、方解石; (b)— 0°C , 方解石; (c)— 25°C , 六方方解石、方解石; (d)— 25°C , 方解石
(a)—Vaterite plus calcite at 0°C ; (b)—calcite at 0°C ; (c)—vaterite plus calcite at 25°C ; (d)—calcite at 25°C

的方解石相(图 1c), 尽管所加入的 3 种晶种完全不同, 但最终产物均为碳酸钙的稳定相方解石。说明这里所加入的晶种可能未起到“种子”的作用, 它们仅仅在矿物生成过程中起到了晶核的作用。

图 2 是温度为 0℃ 和 25℃ 下合成矿物的典型 SEM 照片。图 2(a) 是 0℃ 下未加入晶种时合成的矿物为六方方解石和方解石两相共存, 球形为六方方解石, 菱面体形为方解石。与天然碳酸钙变体形貌一致。图 2(b) 是 0℃ 合成的方解石, 其中方解石单晶为菱面体, 但小的菱面体仍聚集成球, 说明在矿物生成的初始阶段是不稳定六方方解石。六方方解石在此条件下不稳定, 很快经同质多象转变生成稳定的方解石。由于这种转变的速率很快, 次生方解石的单晶仍聚集成球, 其矿物聚集体仍继承了母体矿物的形状。但每一个小单晶方解石为菱面体形, 说明六方方解石经同质多象转变生成方解石的过程仍是溶解/再沉淀的过程。图 2(c) 是 25℃ 合成的六方方解石和方解石两相共存的矿物, 球形为六方方解石, 菱面体形为方解石。图 2(d) 是 25℃ 加入“晶种”合成的方解石, 其形状为菱面体形。

2.2 氧同位素分馏

表 1 和表 2 分别列出了采用“一步法”和“两步法”合成的 CaCO_3 同质多象变体及溶液水的氧同位素分析结果。在温度为 0℃ 和 25℃, 由于受实验条件和限制, 未能获得纯的六方方解石相, 仅得到表观相组成为六方方解石和方解石的混合相。但从 SEM 照片可以看到(图 2b), 在 0℃ 陈化至 10 min 经同质多象转变后获得的矿物为纯方解石。由于六方方解石向方解石的同质多象转变速率太快, 不能“冻结”先前生成的六方方解石相, 因此实验获得的母体矿物表观相组成总是六方方解石和方解石的混合相。

图 3 是不同温度下 CaCO_3 同质多象变体与水之间的氧同位素分馏分析结果。对于“一步法”实验, 在实验误差范围内, 碳酸钙同质多象变体之间没有可测定的分馏。这说明在低温下, 如果 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 与 H_2O 之间没有充分的氧同位素交换发生, 即使有流体的参与, 并且同质多象转变过程是一种溶解/再沉淀过程, 但由于只有 Ca^{2+} 与 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 之间化学键的断裂再造, 而 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 内部 C-O 键未发生断裂和重组, 在重新形成新结构矿物过程中 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 络阴离子作为惰性单元未与溶液发生氧同位素交换再平衡, 因此在母体文石与由之经过同质多象转变生成的方解石之间没有可测定的氧同位素分馏发生。

同质多象转变过程中的氧同位素继承性是普遍存在的。Clayton 等(1975)从高压实验中观察到, 在 500℃ 和 13×10^8 Pa 条件下发生过方解石向文石的相转变, 但对碳酸钙与水之间的氧同位素分馏系数没有可测定的影响。对于石墨→金刚石转变(Krop-tova et al., 1967)和 β -石英→ α -石英转变(Clatoy et al., 1972; Matsuhisa et al., 1979), 尽管理论预测晶体结构变化所引起的碳氧同位素效应很大(Bot-tinga, 1969; Shiro et al., 1972; Kawabe, 1978; Zheng, 1993a), 但在其同质多象转变过程中的同位素分馏却是可以忽略的。

此外, 表 1 中 50℃ 和 70℃ 不同陈化时间的实验结果还表明, 随着陈化时间的不同, 矿物与水之间没有可测定的氧同位素分馏存在, 说明矿物形成以

表 1 “一步法”合成的碳酸钙同质多象变体及对应溶液水的氧同位素实验数据

Table 1 Oxygen isotope data of CaCO_3 polymorphs synthesized by “one-step” approach and corresponding water

样品号	温度(℃)	陈化时间(h)	矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ (SMOW)	α	$10^3 \ln \alpha$
95CB72	0		Cc+Vt	-3.10	20.86	1.02403	23.75
95CB73	0		Cc	-3.17	20.84	1.02409	23.80
95CB80	0		Cc	-3.19	20.72	1.02399	23.70
95CB81	0		Cc	-3.28	20.80	1.02416	23.87
95CB69	0		Cc	-3.13	20.72	1.02392	23.64
95CB70	0		Cc	-3.00	20.92	1.02399	23.71
95CB77	25		Cc+Vt	-3.12	20.63	1.02382	23.54
95CB79	25		Cc+Vt	-2.99	20.72	1.02378	23.50
95CB76	25		Cc	-3.10	20.75	1.02392	23.64
95CB86	25		Cc	-3.08	20.66	1.02381	23.53
95CB87	25		Cc	-3.16	20.62	1.02386	23.58
95CB47	50		Arg	-3.17	20.56	1.02381	23.53
95CB49	50		Arg	-3.28	20.53	1.02389	23.61
95CB51	50		Arg	-3.08	20.81	1.02396	23.68
95CB109	50		Arg	-4.65	19.39	1.02415	23.86
98CB39B	50		Arg	-5.38	18.79	1.02430	24.01
98CB41B	50		Arg	-5.23	19.16	1.02452	24.22
95CB110	50	24	Cc	-4.87	19.05	1.02404	23.75
95CB112	50	240	Cc	-4.80	19.07	1.02399	23.70
95CB114	50	24	Cc	-6.24	17.89	1.02428	23.99
95CB54	70		Arg	-3.07	17.29	1.02042	20.22
95CB56	70		Arg	-2.93	17.43	1.02022	20.02
95CB57	70		Arg	-2.98	17.42	1.02046	20.25
95CB84	70		Arg	-3.04	17.57	1.02067	20.46
95CB104	70		Arg	-4.67	15.61	1.02038	20.17
98CB40B	70		Arg	-5.43	14.61	1.02015	19.95
98CB42B	70		Arg	-5.41	14.60	1.02012	19.92
95CB104	70		Arg	-4.67	15.61	1.02038	20.17
95CB98	70	28	Cc	-4.65	15.48	1.02022	20.02
95CB107	70	24	Cc	-4.79	15.45	1.02034	20.13
95CB113	70	240	Cc	-4.78	15.56	1.02044	20.23

注: Cc—方解石; Arg—文石; Vt—六方方解石。

表 2 “两步法”合成的碳酸钙同质多象变体及对应溶液水的氧同位素数据

Table 2 Oxygen isotope data of CaCO₃ polymorphs synthesized by "two-step" approach and corresponding water

样品号	温度 (°C)	碳酸钠与水交换时间 (d)	陈化时间 (h)	矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ (SMOW)	α	$10^3\ln\alpha$
95CB117	50	10		Arg	-6.25	15.33	1.02172	21.48
97CB39	50	20		Arg	-7.79	13.80	1.02176	21.53
97CB40	50	20		Arg	-7.82	13.84	1.02183	21.60
99CB09	50	60		Arg	-4.51	17.44	1.02205	21.81
98CB19	50	10		Arg	-4.01	17.61	1.02171	21.47
98CB22	50	10		Arg	-3.92	17.36	1.02136	21.14
98CB23	50	10		Arg	-4.12	17.18	1.02139	21.16
98CB24	50	10		Arg	-4.09	17.28	1.02146	21.23
98CB39	50	15h		Arg	-5.08	16.35	1.02154	21.31
98CB41	50	20h		Arg	-5.37	16.21	1.02170	21.46
98CB19B	50	10	24	Cc	-3.84	19.50	1.02343	23.16
98CB20	50	10	24	Cc	-4.00	19.45	1.02354	23.27
98CB21	50	10	24	Cc	-4.01	19.25	1.02335	23.19
98CB47	50	10	24	Cc	-5.42	17.94	1.02349	23.22
95CB116	70	10		Arg	-6.25	12.73	1.01910	18.92
97CB11	70	20		Arg	-5.74	12.68	1.01853	18.36
97CB36	70	20		Arg	-7.37	11.26	1.01877	18.59
97CB37	70	20		Arg	-6.82	11.61	1.01856	18.39
98CB28	70	10		Arg	-3.85	14.94	1.01890	18.72
98CB29	70	10		Arg	-3.67	15.39	1.01913	18.95
98CB40	70	15h		Arg	-5.10	13.61	1.01881	18.63
98CB42	70	20h		Arg	-5.13	13.92	1.01915	18.97
98CB25B	70	10	24	Cc	-3.59	16.92	1.02058	20.37
98CB26	70	10	24	Cc	-3.41	17.14	1.02062	20.41
98CB27	70	10	24	Cc	-3.46	17.32	1.02085	20.64
98CB52	70	10	24	Cc	-5.24	15.42	1.02077	20.56

注: Cc—方解石; Arg—文石。

后,矿物与水之间几乎不再发生氧同位素交换作用。对于“两步法”实验,从图 3 可以明显看到,在 50°C 和 70°C,次生方解石与母体文石之间分别存在约 1‰和 2‰的分馏,且次生方解石相对于母体文石富集¹⁸O,这与理论预测的方解石与文石氧同位素富集顺序一致(郑永飞等,1997;赵子福等,2000)。Kieffer (1982)理论计算的方解石-水体系的氧同位素分馏的有效性在高温下与 O'Neil 等(1969)的热液实验结果非常一致,在低温与 Li 等(1997)在盐度为 8.4‰的湖水中沉淀的方解石与水的实验结果相当吻合(图 3)。Li 等(1997)的一系列低温实验结果表明,随着溶液盐度的降低,方解石与水之间的分馏增大,对其结果外推至溶液盐度为 0‰时,其极限分馏值如图 3 曲线“6”所示。从图 3 可以看到 Bottinga (1968)、Kieffer(1982)和 Chako 等(1991)理论计算的方解石与水的氧同位素分馏曲线均与 Li 等(1997)的实验外推值靠近,说明这些理论值可能更接近方解石与水之间的平衡分馏值。

由以上分析,结合本文实验结果,可以得出,只要文石与水之间达到氧同位素平衡,再经过同质多象转变生成次生方解石,该次生方解石只能部分继

承母体的氧同位素组成,且次生方解石相对于母体文石富集¹⁸O。

不同相组成的碳酸钙同质多象变体与水的氧同位素分馏结果如表 3 和图 4 所示。对于“一步法”实验,随着碳酸钙矿物相组成(文石-方解石)的变化(以 XRD 鉴定),也就是随着文石中方解石含量的增加,在实验误差范围内,碳酸钙矿物与水之间的氧同位素分馏不变,其平均值为 24.17‰,这与端元实验结果(图 3)一致。对于“两步法”实验,随着文石中方解石含量的增加,碳酸钙矿物与水之间氧同位素分馏值增大,并且分别满足如下关系式:

$$50^\circ\text{C}: 10^3\ln\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}}=21.67+0.01P$$

$$70^\circ\text{C}: 10^3\ln\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}}=19.09+0.02P$$

式中 P 为文石中方解石的相对含量,其计算公式为:

$$P=I_{\text{Cc}}/(I_{\text{Arg}}+I_{\text{Cc}})\times 100\%$$

式中 I_{Arg} 和 I_{Cc} 分别是 XRD 谱图中文石和方解石最强(111)和(104)衍射峰的强度。

以上结果进一步表明,当 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 与 H_2O 之间没有充分的氧同位素交换时,在文石向方解石同质

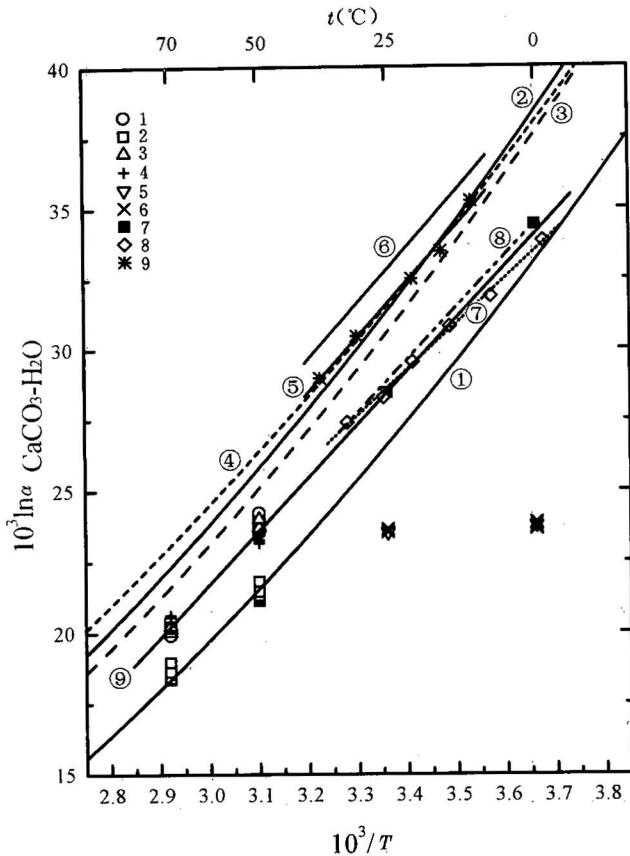


图3 不同方法获得的碳酸钙同质多象变体与水之间的氧同位素分馏

Fig. 3 Oxygen isotope fractionation between

CaCO₃ and water derived from different methods

1—“一步法”(文石); 2—“二步法”(文石); 3—“一步法”(次生方解石); 4—“二步法”(次生方解石); 5—“一步法”(六方方解石+文石); 6—“一步法”(次生方解石); 7—O'Neil et al. (1969); 8—McCrea (1950); 9—Li et al. (1997); ①—文石-水(郑永飞等, 1997); ②—方解石-水(Kieffer, 1982); ③—方解石-水(Chacko et al., 1991); ④—方解石-水(Bottinga, 1968); ⑤—方解石-水(Li et al., 1997); ⑥—方解石-水(由 Li et al. (1997) 数据外推至盐度为 0‰); ⑦—文石(或文石-方解石)-水(McCrea, 1950); ⑧—文石-水(Patterson et al., 1993); ⑨—方解石-水(由“两步法”合成的次生方解石的数据与 O'Neil et al. (1969) 数据拟合)

1—“One-step” (aragonite); 2—“two-step” (aragonite); 3—“one-step” (secondary calcite); 4—“two-step” (secondary calcite); 5—“one-step” (vaterite, aragonite); 6—“one-step” (secondary calcite); 7—O'Neil et al. (1969); 8—McCrea (1950); 9—Li et al. (1997); ①—aragonite-water (Zheng et al., 1997); ②—calcite-water (Kieffer, 1982); ③—calcite-water (Chacko et al., 1991); ④—calcite-water (Bottinga, 1968); ⑤—calcite-water (Li et al., 1997); ⑥—calcite-water (extrapolated to 0‰ salinity from the data of Li et al. (1997)); ⑦—aragonite or (aragonite-calcite)-water (McCrea, 1950); ⑧—aragonite-water (Patterson et al., 1993); ⑨—calcite-water (based on the data of secondary calcite synthesized by “two-step” technique and O'Neil et al. (1969))

表3 不同组成的碳酸钙同质多象变体及对应溶液水的氧同位素分析数据

Table 3 Oxygen isotope data of CaCO₃ polymorphs with different phase compositions and corresponding water

样品号	温度 (°C)	文石中方解石相对含量 (%)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SMOW)	α	$10^3 \ln \alpha$
98CB43B	50	0	19.13	-5.30	1.02456	24.26
98CB44B	50	11	18.95	-5.44	1.02452	24.23
98CB45B	50	32	18.88	-5.38	1.02439	24.10
98CB46B	50	42	18.99	-5.42	1.02454	24.25
98CB47B	50	100	18.66	-5.49	1.02428	23.99
98CB43	50	0	16.19	-5.50	1.02181	21.58
98CB44	50	20	16.73	-5.43	1.02228	22.04
98CB45	50	22	16.81	-5.40	1.02233	22.08
98CB46	50	72	17.22	-5.40	1.02254	22.49
98CB47	50	100	17.94	-5.42	1.02349	23.22
98CB48	70	0	13.79	-5.43	1.01932	19.14
98CB49	70	0	13.70	-5.41	1.01921	19.03
98CB50	70	15	14.05	-5.37	1.01952	19.34
98CB51	70	91	15.36	-5.32	1.02079	20.58
98CB52	70	100	15.42	-5.24	1.02077	20.56

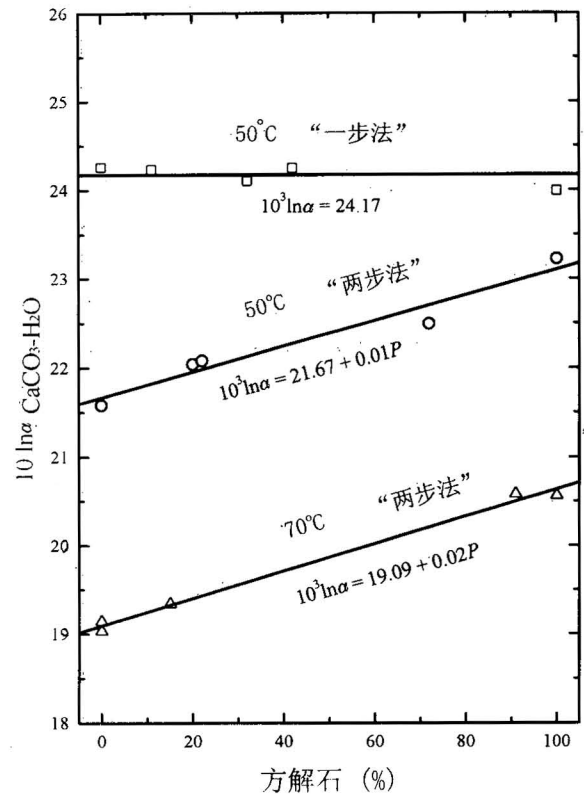


图4 不同相组成的碳酸钙同质多象变体与水之间的氧同位素分馏

Fig. 4 Oxygen isotope fractionation between

CaCO₃ with different phase composition and water

多象转变过程中, 母体文石与次生方解石之间存在完全的氧同位素继承; 当 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 与 H_2O 之间有充分的氧同位素交换时, 在文石向方解石同质多象转变过程中, 母体文石与次生方解石之间存在部分氧同位素继承。

此外, 从图 3 还可以看到, 在 0°C 和 25°C 下, “一步法”合成的六方方解石和方解石与次生方解石之间不仅氧同位素分馏不可区分, 而且随着温度变化, 碳酸钙矿物与水之间氧同位素分馏与温度无关。“两步法”合成的次生方解石与水之间的分馏值与 O'Neil 等(1969)低温合成实验数据具有相同的线性关系, 且与 McCrea(1950)在海水中低温下合成的纯文石或文石与方解石混合相 CaCO_3 与水之间的分馏一致, 可以推测 O'Neil 等(1969)低温合成的方解石可能是由文石经过同质多象转变生成的。结合“一步法” 0°C 和 25°C 的实验结果, 不难看出, 随着温度的降低, 即使母体文石与水达到氧同位素平衡, 次生方解石趋于完全继承母体文石的氧同位素组成。

笔者的实验结果对文石-方解石-水体系的氧同位素分馏争论提供了一种实验上的解释。沉淀实验 (Tarutani et al., 1969) 和部分自然观察 (Sommer et al., 1978; Grossman et al., 1986) 表明, 方解石与文石之间的氧同位素分馏是负的。相反, 另一部分自然观察 (Epstein et al., 1953; Behrens et al., 1972; Horibe et al., 1972) 发现, 方解石与文石之间的分馏是正的。对于碳酸钙同质多象变体来说, 根据增量方法的原理 (Schuetze, 1980; Zheng, 1991; 1993b), 致密的文石相对于不太致密的方解石显然应该亏损 ^{18}O 。对于 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 同质多象变体已发现存在类似的 ^{18}O 富集顺序 (Zheng, 1993b)。O'Neil 等(1969)的热液实验结果表明, 文石组矿物中其他碳酸盐矿物相对于方解石也亏损 ^{18}O 。依据碳酸盐矿物同质多象变体中氧位静电势, Smyth(1989)预测平衡时方解石相对于文石富集 ^{18}O 。本文实验结果暗示, 方解石与文石之间显示正的氧同位素分馏可能是一种正常的氧同位素富集顺序, 而方解石与文石之间显示负的分馏可能由于方解石和文石原来就形成于不同的环境下, 即要么方解石和文石形成时的温度不同或者是它们形成的溶液氧同位素组成发生了改变。

不同方法获得的文石-方解石-水体系的氧同位素分馏结果也示于图 3 中。O'Neil 等(1969)和 Kim 等(1997)对方解石-水体系的低温化学合成实验结果与 Patterson 等(1993)对文石-水体系氧同位素的

经验校准以及 McCrea(1950)低温合成的纯文石或文石与方解石混合相 CaCO_3 与水之间的分馏相近, 也与增量方法计算的文石-水体系的理论值相近。O'Neil 等(1969)和 Kim 等(1997)都应用 X 射线衍射方法分析了合成产物, 没有发现文石相, 只有方解石相。对于方解石-文石-水体系, 为什么实验、经验和理论校准之间存在如此系统的不一致? 一种可能的解释是 O'Neil 等(1969)和 Kim 等(1997)的低温实验开始以文石形式沉淀, 紧接着文石转变成方解石, 在此过程中, 没有或者只部分发生氧同位素再造, 从这个意义上说, 假设存在下列两个过程: ① 碳酸钙结晶的早期阶段, 亚稳态文石首先从溶液中沉淀, 并且在低温下与环境流体水接近或达到了同位素平衡; ② 文石向方解石的同质多象转变只涉及到 Ca^{2+} 与 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团之间键的断裂和再重组, 以及 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 基团内部 C-O 键的部分断裂和重组, 因此没有完全再造碳酸钙与水之间的氧同位素分馏。结果, 次生方解石可能完全或部分继承母体文石

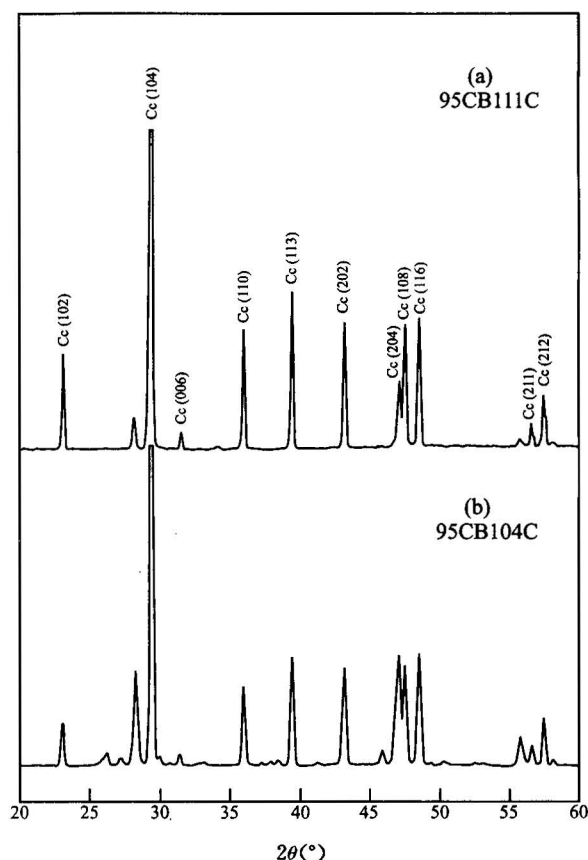


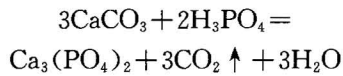
图 5 450°C 热处理文石转变成方解石 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of calcite derived from aragonite calcined at 450°C

的氧同位素组成。

2.3 酸分馏系数

磷酸法是对碳酸盐矿物进行氧同位素分析制样的经典方法(McCrea, 1950), 几乎世界各国的稳定同位素地球化学实验室都使用该方法分析碳酸盐矿物的碳氧同位素。其基本原理可用如下化学反应方程式表示:



由上面的反应方程式可知, 碳酸钙中仅 2/3 的氧以 CO_2 的形式被释放出, 因此在碳酸钙与二氧化碳之间存在氧同位素分馏。酸分馏系数定义为:

$$\alpha = (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} + 10^3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} + 10^3)$$

Sharma 等(1965)曾对不同碳酸盐(25℃)用磷

酸法和 BrF_5 法进行过实验, 求得 $\text{CO}_2\text{-MCO}_3$ 的氧同位素分馏值。Kim 等(1997)重复了 Sharma 等(1965)的实验, 发现不同碳酸盐的酸分馏系数不同, 且与 Sharma 等(1965)的发现一致。但他们的实验获得的方解石和文石的酸分馏系数差异较大。此

表 4 文石在真空条件下加热处理发生同质多象转变前后的氧和碳同位素组成

Table 4 Oxygen and carbon isotope compositions of aragonites before and after calcining at 450℃

样品	转化反应条件	物相	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW, ‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB, ‰)
95CB104		文石	15.61	-9.05
95CB104C	真空, 450℃, 13 h	方解石	15.65	-9.27
95CB111		文石	20.58	-8.81
95CB111C	真空, 450℃, 13 h	方解石	20.79	-9.15

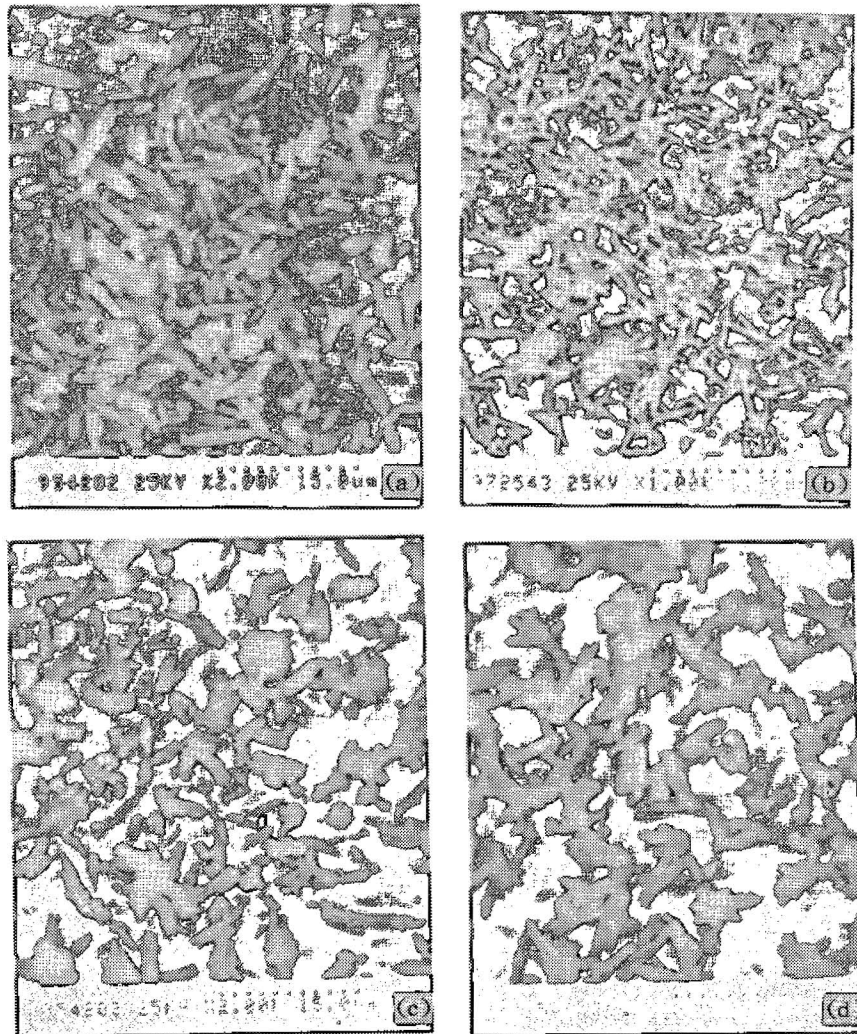


图 6 450℃热处理前的文石及其转变生成后的次生方解石的 SEM 图像

Fig. 6 SEM photographs of aragonite before and after calcining at 450℃

(a)—95CB104 文石; (b)—95CB104C 方解石; (c)—95CB111 文石; (d)—95CB111C 方解石
(a)—95CB104 aragonite; (b)—95CB104C calcite; (c)—95CB111 aragonite; (d)—95CB111C calcite

外他们的实验还发现了一个异常的结果, 实验获得的分馏系数依赖于所使用的物质。也就是说, 对于同一种碳酸盐矿物, 其来源不同, 酸分馏系数也不同。对于考察我们实验结果的可靠性, 碳酸钙同质多象变体的绝对酸分馏系数并不很重要, 因为我们只考察碳酸钙同质多象变体之间的分馏。但对于碳酸钙同质多象变体之间的酸分馏系数差异的确定, 对于认识我们的实验结果至关重要。

根据 Sharma 等(1965)的结果, 方解石与文石之间在酸分馏系数上的差异在 25℃几乎是可以忽略的, 因此通常选定 25℃文石和方解石的酸分馏系数为 1.01025。而根据 Kim 等(1997)的实验结果, 方解石(1.01049, 25℃)与文石(1.01107, 25℃)之间的差异是不可忽略的。也就是说, 在采用磷酸法测定文石和方解石的氧同位素组成时, 必须使用不同的酸分馏系数。

在本项工作中, 通过实验进一步考察和验证了文石与方解石之间在酸分馏系数上的差异。我们采

用真空条件下, 将文石矿物加热到 450℃, 使其在高温干态下进行文石到方解石的同质多象转变, 再分别测定反应前后矿物的氧同位素组成。图 5 是 450℃经同质多象转变 13 h 以后的矿物 XRD 谱图, 表明为方解石。这说明在 450℃下热处理 13 h 后, 文石完全转变成了方解石。图 6 是其 SEM 照片, 在干态下经过同质多象转变生成的次生方解石仍为棒状, 呈文石假象。这说明在真空条件下将文石转变成方解石后, 尽管矿物内部晶体结构发生了转变, 但矿物形态仍保持文石“假象”。我们利用相同的酸分馏系数测得的氧同位素分析结果(表 4)表明, 在实验误差范围内, 文石和经过同质多象转变生成的方解石之间没有可测定的分馏存在。这些结果说明, 如果文石和由之经过同质多象转变生成方解石的酸分馏系数不同, 那么实验测得的文石与方解石的氧同位素组成必然不同。但实验事实说明物相改变对酸分馏系数影响可以忽略。

参 考 文 献

- 赵子福, 郑永飞, 龚冰, 张彦冰. 2000. 中国东南部花岗岩的碳含量和同位素比值. 地质学报, 74(1): 51~62.
 郑淑蕙, 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.
 郑永飞, 周根陶, 龚冰. 1997. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究. 高校地质学报, 3: 241~255.

References

- Behrens E W, Land L S. 1972. Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas. *J. Sed. Petrol.*, 42: 155~161.
 Berry L G, Mason B, Dietrich R V. 1983. *Mineralogy: Concepts, Descriptions and Determinations*. W. H. Freeman and Co., San Francisco, 561.
 Bottinga Y. 1968. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Chem. Phys.*, 72: 800~808.
 Bottinga Y. 1969. Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5: 301~307.
 Chacko T, Mayeda T K, Clayton R N, Goldsmith J R. 1991. Oxygen and carbon isotope fractionation between CO₂ and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2867~2882.
 Clayton R N, Mayeda T K, O'Neil J R. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, B77: 3057~3067.
 Clayton R N, Goldsmith J R, Karel K J, Mayeda T K, Newton R C. 1975. Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1197~1201.
 Epstein S, Buchsbaum H A, Lowenstam H, Urey H C. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 64: 1315~1326.

- Friedman T, O'Neil J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: *Data Geochem.* 6th Ed., Geol. Surv. Prof. Paper, 440.
 Fyfe W S, Bischoff J L. 1965. The calcite-aragonite problem. *Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Public.*, 13: 3~13.
 Grossman E L, Ku T L. 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite. Temperature effects. *Chem. Geol.*, 59: 59~74.
 Horibe Y, Oba T. 1972. Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems. *Fossils*, 23/24: 69~79.
 Kawabe I. 1978. Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 613~621.
 Kieffer S W. 1982. Thermodynamics and lattice vibration of minerals: 5. Application to phase equilibria, isotopic fractionation, and high pressure thermodynamic properties. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20: 827~849.
 Kim S T, O'Neil J R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3461~3475.
 Kroptova O I, Grineko V A, Bezrukov G N. 1967. Possible isotope effects during crystallization of diamonds. *Geochem. Intern.*, 4: 819~820.
 Li H Ch, Stott L D, Hammond D E. 1997. Temperature and salinity effects on ¹⁸O fractionation for rapidly precipitated carbonates: Laboratory experiments with alkaline lake water. *Episodes*, 20: 193~198.
 Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. 1979. Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1131~1140.
 McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18: 849~857.
 O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51:

- 5547~5558.
- 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.
- Patterson W P, Smith G R, Lohmann K C. 1993. Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonite otoliths of freshwater fishes. In: P K Swart, C K Lohmann, J Mckenzie, S Savin, eds. *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophysical Monograph Series, 78: 191~202.
- Schuetze H Der. 1980. Isotopenindex-eine Inkrementenmethode zur nacherungsweisen berechnung von Isotopenaustauschgewichten zwischen kristallinen substanzen. *Chem. Erde.*, 39: 321~334.
- Sharma T, Clayton R N. 1965. Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29: 321~334.
- Shiro Y, Sakai H. 1972. Calculation of the reduced partition function ratios of α -, β -quartzs and calcite. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45: 2355~2359.
- Smyth J R. 1989. Electrostatic characterization of oxygen sites in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 110~1110.
- Sommer II M A, Rye D M. 1978. Oxygen and carbon isotope internal thermometry using benthic calcite and aragonite foraminifera pairs. In: R E Zartman, ed. *Short Papers of the Fourth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology*, U. S. Geol. Surv. Open-File Report, 78~701: 408~410.
- Tarutani T, Clayton R N, Mayade T K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 987~996.
- Zhao Zifu, Zheng Yongfei, Gong Bing, Zhao Yanbing. 2000. Carbon content and isotope composition of granites from southeastern China. *Acta Geologica Sinica*, 74(1): 51~62 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Shuhui, Zheng Sicheng, Mo Zhichao. 1986. *Stable Isotope Geochemical Analysis*. Beijing: Peking University Press (in Chinese).
- Zheng Y-F. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2299~2307.
- Zheng Y-F. 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1079~1091.
- Zheng Y-F. 1993b. Oxygen isotope fractionation in SiO_2 and Al_2SiO_5 polymorphs: effect of crystal structure. *Eur. J. Mineral.*, 5: 651~658.
- Zheng Yongfei, Zhou Gentao, Gong Bing. 1997. Theoretical study of oxygen isotope fractionation of carbonate minerals. *Geological Journal of China Universities*, (3): 241~255 (in Chinese with English abstract).
- Zhou G-T, Zheng Y-F. 1998. Synthesis of aragonite-type calcium carbonate by overgrowth technique at atmospheric pressure. *Journal of Materials Sci. Lett.*, 17: 905~908.

Experimental Studies of Oxygen Isotope Fractionation in the Polymorphic Transformation of CaCO_3 Minerals

ZHOU Gentao, ZHENG Yongfei

*Laboratory for Chemical Geodynamics, Department of Earth and Space Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026*

Abstract

CaCO_3 polymorphs were experimentally synthesized by "one-step" and "two-step" overgrowth techniques, respectively, in order to study the oxygen isotope fractionation behaviors in polymorphic transformation of CaCO_3 minerals. The difference in acid fractionation factor between calcite and aragonite were examined by polymorphic transformation experiment in vacuum. The results show that at 50°C and 70°C , if oxygen isotope fractionation between aragonite and water is out of equilibrium, secondary calcite can completely inherit the oxygen isotope feature of precursor aragonite. On contrary, if oxygen isotope fractionation for the aragonite-water system is at equilibrium at 50°C and 70°C , secondary calcite can only partly inherit the oxygen isotope feature of precursor aragonite. The secondary calcite tends to inherit the oxygen isotope feature of precursor aragonite more and more with decreasing temperature. The results from "one-step overgrowth" at 0°C and 25°C show that secondary calcite has the same oxygen isotope composition as precursor vaterite, and that oxygen isotope fractionations between CaCO_3 mineral and water are independent of temperature.

Key words: CaCO_3 polymorphs; oxygen isotope fractionation; mineral synthesis; polymorphic transformation; oxygen inheritance