科 学 通 报
第 39 卷 第 19 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 10 月

钙钛矿的氧同位素分馏*

郑永飞
(中国科学技术大学地球和空间科学系，合肥 230026)

关键词 氧同位素、分馏系数、钙钛矿、地幔

钙钛矿($CaTiO_3$)是金伯利岩中的特征副矿物，偶尔可以成为主要组成矿物[1]. 它也常以副矿物形式存在于许多碱性岩和某些变质岩中. 具有钙钛矿结构的硅酸盐是下地幔的重要组成矿物[2]. 因此，理解钙钛矿的氧同位素分馏性质不仅对于含这种矿物的地壳地幔岩石的地质测温和热历史探索，而且对于地幔的化学结构研究具有重要意义. 然而，至今尚未有人对钙钛矿的氧同位素分馏进行深入系统的研究. 仅加拿大的 Gautason 等对方解石 - 钙钛矿之间的氧同位素分馏做了初步实验测定[3]. 本文根据作者建立的增量方法[4,5]，从理论上计算了钙钛矿的氧同位素分馏.

1 计算方法和结果

增量方法最初是由德国的 Schütze 根据矿物结晶化学原理所提出来的计算硅酸盐矿物之间氧同位素分馏系数的半定量方法[6]. 作者对这种方法进行了改进和完善，不仅使计算结果完全定量化，而且已将其成功地应用到常见的金属氧化物[4]、无水硅酸盐[5] 和黑钨矿[7]. 对 SiO_2 和 Al_2SiO_5 同质多象变体之间的氧同位素分馏系数也进行了准确的计算[8]. 对金红石 - 水之间所预测的分馏[4] 已被 Bird 等的低温实验[9] 所证实.

增量方法的基本原理如下：一个矿物的 ^{18}O 富集程度可以通过其氧同位素指标 I-^{18}O 值的大小来表征. 石英被用作为参考矿物，因此定义其 I-^{18}O 值为 1.0000. 一个矿物的 I-^{18}O 值越大，就越富集 ^{18}O. 矿物的 I-^{18}O 值是通过对其晶体结构内不同的阳离子——氧键的归一化 ^{18}O 增量(i'_{ct-o})求和而得到. 阳离子——氧键的 ^{18}O 增量(i_{ct-o})决定于其键强度(C_{ct-o})和阳离子质量对氧同位素的替代效应(W_{ct-o}). 阳离子——氧键的键强度被定义为阳离了氧化态(V)、配位数(CN_{ct})和对应的离子半径($r_{ct}+r_o$)的函数. 具体各量的计算公式和步骤已有详细描述[4,5]，因此本文不再重复.

钙钛矿是已知具有最紧密堆积的金属氧化物，其结构式为 $Ca^{XII}Ti^{VI}O_3^{VI}$，其中 Ca^{2+} 呈 12 次配位，Ti^{4+} 呈 6 次配位，O^{2-} 呈 6 次配位[10]. 表 1 列出了计算 I-^{18}O 值所利用的常数和有关数据，其中 CN_o 为氧的配位数，m_{ct} 为阳离子原子量. 离子半径值取自 Muller 和 Roy[10]，石英 Si—O 键为参考键. 所得到的钙钛矿 I-^{18}O 值为 0.4450.

利用参考矿物石英的热力学氧同位素系数 $10^3\ln\beta$ 值[4,11]，可以计算出钙钛矿的 $10^3\ln\beta$ 值方程如下：

$$10^3\ln\beta = 4.467\times10^6/T^2 + 2.761\times10^3/T - 1.49.$$

1994-01-28 收稿，1994-05-28 收修改稿.
* 中国科学院院长基金资助项目.

表 1 钙钛矿归一化 ^{18}O 增量计算数据

键	CN_α	CN_o	$r_\alpha+r_o$(Å)	$m_{\alpha t}$	$W_{\alpha-o}$	$C_{\alpha-o}$	$i_{\alpha-o}$	$i'_{\alpha-o}$
Si^{4+}—O	4	2	1.61	28.09	1.03748	0.62112	0.02285	1.0000
Ti^{4+}—O	6	6	2.005	47.90	1.04455	0.33250	0.01449	0.6342
Ca^{2+}—O	12	6	2.75	40.08	1.04234	0.06061	0.00251	0.1100

利用方解石、透辉石、镁橄榄石、金红石、钛铁矿、尖晶石和水的 $10^3\ln\beta$ 值方程[4,5], 可以得到上述矿物和水与钙钛矿之间的氧同位素分馏系数 $10^3\ln\alpha$ 值方程, 具体如表 2 所列. 图 1 和 2 分别标示了上述不同矿物——钙钛矿对和水 - 钙钛矿对的氧同位素分馏曲线. 由于参考矿物 $10^3\ln\beta$ 方程的有效温度区间为 0 到 1200°C, 所以计算结果 $10^3\ln\alpha$ 方程具有相同的有效温度区间. 理论分馏系数在低温区间的有效性已被金红石 - 水体系的实验校准[8] 所证实.

表 2 计算的钙钛矿氧同位素分馏 ($10^3\ln\alpha = A\times10^6/T^2 + B\times10^3/T + C$)

体 系	A	B	C
方解石 - 钙钛矿	1.74	7.72	−3.23
透辉石 - 钙钛矿	1.64	3.97	−1.76
镁橄榄石 - 钙钛矿	1.28	2.67	−1.20
金红石 - 钙钛矿	1.10	2.15	−0.92
钛铁矿 - 钙钛矿	0.45	0.71	−0.28
尖晶石 - 钙钛矿	−0.31	−0.44	0.25
水 - 钙钛矿	2.27	−12.40	3.04

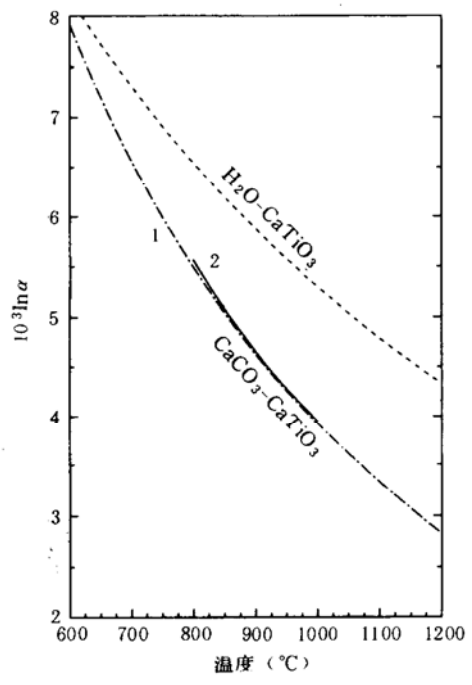


图 1 方解石 - 钙钛矿和水 - 钙钛矿体系氧同位素平衡与温度之间的函数关系

曲线 1 代表本文理论计算结果, 曲线 2 代表 Gautason 等的部分平衡实验结果[3]

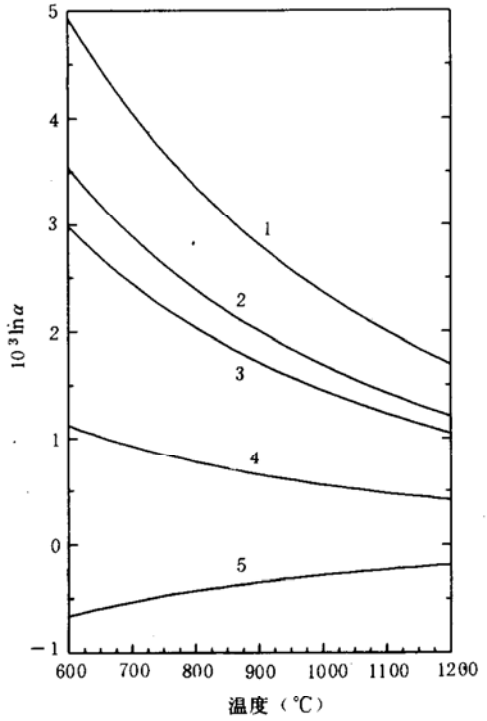


图 2 计算的某些矿物 - 钙钛矿体系氧同位素分馏与温度之间的函数关系

曲线代表如下矿物对: 1为透辉石 - 钙钛矿, 2为镁橄榄石 - 钙钛矿, 3为金红石 - 钙钛矿, 4为钛铁矿 - 钙钛矿, 5为尖晶石 - 钙钛矿

2　讨　　论

Gautason 等[3] 通过同位素交换部分平衡法实验测定了 800 和 1 000°C 条件下方解石 - 钙钛矿之间的氧同位素分馏，其结果被表示为如下分馏方程：

$$10^3 \ln\alpha = 6.41 \times 10^6 / T^2,$$

图 1 比较了这个实验结果与本文计算的理论结果．很明显，实验数据与理论结果完全一致．这证明了应用增量方法计算固体矿物氧同位素分馏的正确性．进一步由图 1 可见，水相对于钙钛矿显著富集 ^{18}O，因此地幔去气作用引起的水丢失会导致地幔矿物集合体相对亏损 ^{18}O.

所计算的钙钛矿氧同位素指标 I-^{18}O 值为 0.4450．与常见的硅酸盐矿物 I-^{18}O 值[5] 相比，钙钛矿是显著亏损 ^{18}O．由于钙钛矿与硅酸盐矿物之间的氧同位素分馏系数较大，因此它们能够构成灵敏的同位素地质温度计（图 2）．与常见的金属氧化物 I-^{18}O 值[4] 相比，可得到如下 ^{18}O 富集顺序：锡石 > 金红石 > 磁铁矿 > 钛铁矿 > 赤铁矿 > 晶质铀矿 > 铬铁矿 > 钙钛矿 > 刚玉 > 尖晶石．显然，含有钙钛矿的岩石会相对亏损 ^{18}O.

已知下地幔中的硅酸盐矿物大多具有钙钛矿结构．以 $MgSiO_3$ 为例，其 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 在下地幔条件下的配位数分别为 6 和 12[2]，而不是象在单链结构顽火辉石情况下的 4 和 6．根据增量方法的原理[4－6]，阳离子配位数的增加会导致矿物 I-^{18}O 值减小，因此相对亏损 ^{18}O．这样，具有钙钛矿结构 $MgSiO_3$ 相对于顽火辉石要显著亏损 ^{18}O．从这个意义上来说，下地幔矿物相对于地壳和上地幔中相同化学成分的矿物要亏损 ^{18}O．因此，地球壳幔岩石的 ^{18}O 富集顺序为 地壳 > 上地幔 > 下地幔.

对钙钛矿氧同位素分馏的理论计算表明，象铬铁矿、刚玉和尖晶石等金属氧化物一样，钙钛矿相对于常见的硅酸盐矿物显著亏损 ^{18}O．理论计算的方解石 - 钙钛矿氧同位素分馏与高温实验数据完全一致．具有钙钛矿结构的下地幔矿物相对于地壳和上地幔中相同化学成分的矿物要亏损 ^{18}O，因此下地幔相对于地壳和上地幔要亏损 ^{18}O.

致谢　文稿承蒙沈谓洲和储雪蕾审阅，谨此致谢．

参　考　文　献

[1] Dawson, J. B., *Kimberlites and Their Xenoliths*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, 252.

[2] Navrotsky, A., Wiedner, D. J. (eds.), Perovskite: *A Structure of Great Interest to Geophysics and Material Science*, Am. Geophys. Union, Washington, D. C., 1989, 146.

[3] Gautason, B., Chacko, T., Muehlenbachs, K., Program and Abstracts of the Jointed Annual Meetting os GAC and MAC, Edmonton, 1993, A34.

[4] Zheng, Y.-F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, **55**: 2299—2307.

[5] Zheng, Y. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, **57**: 1079—1091.

[6] Schutze, H., *Chem. Erde*, 1980, **39**: 321—334.

[7] Zheng, Y. F., *Eur. J. Mineral.*, 1992, **4**: 1331—1335.

[8] Zheng, Y. F., *Eur. J. Mineral.*, 1993, **5**: 651—658.

[9] Bird, M., Lonstaffe, F. J., Fyfe, W. S., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, **57**: 3083—3091.

[10] Muller, O., Roy, R., *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974, 487.

[11] Kieffer, S. W., *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1982, **20**: 827—849.