科 学 通 报
第 39 卷 第 13 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 7 月

# 矿物反应与氧同位素平衡*
## ——方解石-橄榄石体系的实验研究

郑永飞 P. Metz M. Satir
(中国科学技术大学地球和空间科学系,合肥 230026) (德国图宾根大学矿物岩石地球化学研究所)

关键词 矿物反应、平衡分馏、氧同位素、方解石、镁橄榄石

## 1 引 言

利用矿物反应方法确定产物之间的稳定同位素分馏系数尚不多见. 已知的例子是通过氧化铁橄榄石形成石英和磁铁矿,从而直接得到这两个产物矿物之间的氧同位素分馏[1]. 这个实验的结果已被后来的同位素交换反应实验数据[2]所证实. 本文报道利用白云石同透闪石在 680°C 和 5kb 条件下的反应形成方解石和镁橄榄石所得到的氧同位素分馏结果.

## 2 实 验 方 法

实验原理是基于如下在变质硅质白云岩中常见的矿物反应:

$$11\text{白云石}+1\text{透闪石}\rightarrow 13\text{方解石}+8\text{镁橄榄石}+9CO_2+1H_2O,$$

这个反应的相平衡和热力学数据已经在文献[3, 4]上发表. 反应动力学和机理研究[5, 6]表明,在 660°C, 5kb 和 $CO_2$ 相对于 $H_2O$ 的摩尔分数 $X_{CO_2}$ 值为 0.1 的条件下,只要 144h 即可将 80—100μm 颗粒大小的反应矿物 100% 地转化为产物矿物. 我们的实验是基于上述原理设计的,即让反应在 680°C, 5kb 和 $X_{CO_2}=0.1$ 的条件下分别进行 240h 和 480h. 实验是在冷封式高压釜中进行的,压力介质是 $CO_2$. 温压测量精度分别为 ±5°C 和 ±5b.

初始反应物量根据上述反应方程配制,其中含有 75.1wt% 白云石和 24.9wt% 透闪石,颗粒大小为 10—20μm. 起始反应物中含有一定比例的 $CO_2$ 和 $H_2O$,以便使反应进行在产物方解石-镁橄榄石集合体的 $T$-$P$-$X_{CO_2}$ 相稳定区内. $CO_2$ 是通过高温分解 $Ag_2C_2O_4$ 得到,$H_2O$ 则是实验室使用的二次蒸馏水. 这些起始物质的氧同位素组成($\delta^{18}O$ 值相对于 SMOW 标准)分别为:白云石:8.60‰,透闪石:11.52‰, $CO_2$:25.16‰, $H_2O$:−12.03‰. 实验时,将所有这些起始物质按比例称量装入金套内,采用弧焊法密封. 焊前焊后、实验前后均通过称量法检查焊封质量.

实验完成后,对固体产物采用 X-射线和扫描电子显微镜(SEM)进行检查,确认只有方解石和镁橄榄石,因此具有 100% 的转化率. 方解石的氧同位素组成用磷酸法[7]分析测定;余下

1993-11-17 收稿, 1994-02-07 收修改稿.
* 德国科学基金会(DFG)和中国科学院(CAS)科研基金资助课题.

的橄榄石用蒸馏水洗净干燥后，采用激光探针法[8]分析测定．这些同位素分析的精度均优于±0.2‰．

## 3 结果和讨论

矿物反应产物方解石和镁橄榄石的氧同位素组成测定结果示于图1．方解石的$\delta^{18}O$值为1.47—2.30‰，镁橄榄石的$\delta^{18}O$值为−2.76—−1.61‰．显然，初始物质中的$CO_2$和$H_2O$中的氧参与了产物相的氧同位素配分．所测定的方解石-镁橄榄石之间的氧同位素分馏$\Delta^{18}O$值为3.66—4.12‰，平均3.91±0.25‰．

Chiba等[2]根据同位素交换反应技术确定了700—1300°C条件下两相体系内方解石-镁橄榄石之间的氧同位素分馏系数．外推他们的结果到680°C，得到一个平衡分馏值3.62±0.20‰．Zheng[9]根据增量方法从理论上计算了方解石-镁橄榄石之间的氧同位素分馏系数，其值在680°C时为3.72±0.19‰．Zheng等[10]采用在微量$CO_2$-$H_2O$流体存在条件下的同位素交换反应技术，测定了600—900°C三相体系内方解石-镁橄榄石体系的氧同位素分馏，得到680°C时的平衡值为3.93±0.18‰．

如图2所示，现在的矿物反应实验结果与通过同位素交换反应实验所得到的结果在分析误差范围内完全一致．因此，利用完全的矿物反应所直接测定的产物矿物方解石-镁橄榄石之间的平均分馏值3.91±0.25‰代表了平衡分馏值．这意味着，完全矿物反应的产物相之间已

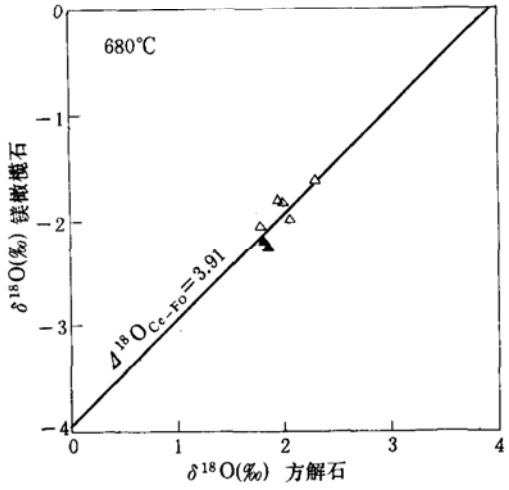


图1 矿物反应产物方解石和镁橄榄石的氧同位素组成

斜率=1，截距=−3.91±0.25的线被标绘出作为参考．△代表240h的反应结果，▲代表480h的反应结果．下标Cc代表方解石，Fo代表镁橄榄石

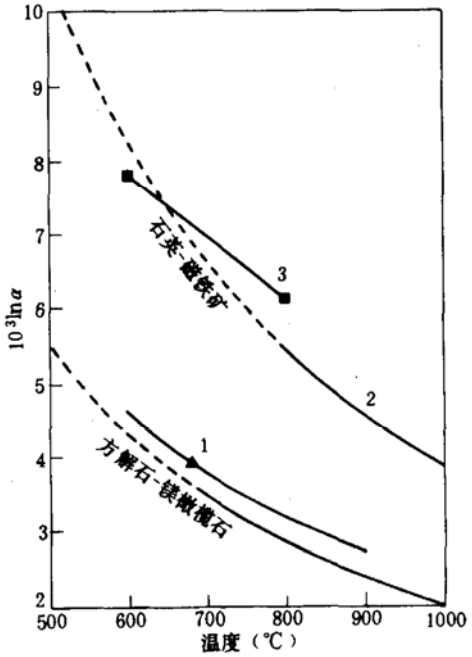


图2 矿物反应法测定的方解石-镁橄榄石之间氧同位素分馏系数(▲)与Chiba等[2]和Zheng等[10]在两相或三相体系内通过同位素交换反应方法所确定的结果相比较

线1代表Zheng等[10]的结果，线2代表Chiba等[2]的结果，线3代表Downs等[1]测定的石英-磁铁矿之间的氧同位素分馏(■)

经达到了氧同位素平衡. 这主要是由于矿物反应涉及到阳离子 —— 氧键的再安排,因此涉及到大的自由能变化,有利于达到同位素平衡. 而同位素交换反应涉及到小的自由能变化,因此难以达到完全的同位素平衡[2, 10].

同时标示于图 2 中的是 Downs 等[1] 利用矿物反应方法和 Chiba 等[2] 利用同位素交换反应技术所测定的石英 - 磁铁矿之间的氧同位素分馏. 在 600°C 时,矿物反应给出的分馏值为 7.8±0.4‰,小于由同位素交换反应得到的值 8.25±0.18‰;在 800°C,矿物反应给出的分馏值为 6.1±0.2‰,大于由同位素交换反应得到的值 5.46±0.12‰. 尽管两种不同方法所确定的分馏值之间存在一定差异,但矿物反应所测定的分馏值已被接收为平衡分馏[1, 2]. Downs 等[1] 的反应产物是细粒互生的石英的磁铁矿,难以进行完全的矿物分离. 相反,本文实验所得到的方解石和橄榄石可以通过化学方法达到完全的矿物分离.

在产生方解石 - 硅酸盐集合体的矿物反应中,产物相之间常常能够达到氧同位素平衡. 因此,矿物反应技术可以用作为一个直接方法来校准矿物之间的氧同位素分馏. 不同于方解石 —— 矿物同位素交换实验,完全的同位素平衡有可能在较短的时间内在较低温度下达到. 因此,矿物反应方法能够潜在地应用到甚至更低的温度下,从而有可能使同位素分馏系数的实验测定扩大到角闪岩相甚至绿片岩相温度.

## 4　结　论

利用矿物反应技术能够直接测定矿物之间的氧同位素平衡分馏系数. 现在的实验利用矿物白云石和透闪石作为反应物,在 680°C, 5kb 和 $X_{CO_2}=0.1$ 的条件下形成产物方解石和镁橄榄石. 所得到的平衡 $\Delta^{18}O$ 值为 3.91±0.19‰,与已知的实验和理论数据完全吻合. 矿物反应通常涉及化学键的分解和形成,因此涉及到大的自由能变化. 这可能是导致产物相之间达到完全同位素平衡的基本原因. 所以,矿物反应技术可以用作为校准矿物之间同位素分馏系数的直接方法. 进一步,变质条件下完全矿物反应的产物相之间能够达到氧同位素平衡.

**致谢**　橄榄石氧同位素分析得到 Z. D. Sharp 博士的帮助,谨此致谢.

## 参　考　文　献

[1] Downs, W. T., Tonysinhthiphonexay, Y., Deines, P., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, **45**: 2065 — 2072.
[2] Chiba, H., Chacko, T., Clayton, R. N. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, **53**: 2985 — 2995.
[3] Metz, P., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, **31**: 1517 — 1532.
[4] Metz, P., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1976, **58**: 137 — 148.
[5] Heinrich, W., Metz, P., Bayh, W., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1986, **93**: 215 — 221.
[6] Heinrich, W., Metz, P., Gottschalk, M., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1989, **102**: 163 — 173.
[7] McCrea, J. M., *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**: 849 — 857.
[8] Sharp, Z. D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, **54**: 1353 — 1357.
[9] Zheng, Y. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19993, **57**: 1079 — 1091.
[10] Zheng, Y. F., Metz. P., Satir, M. *et al.*, *Chem. Geol.*, 1994 (in press).