

氢同位素平衡分馏系数 α^e 与 T 、 M 、 f 间的定量关系^①

钱雅倩^② 郭吉保

(南京地质矿产研究所, 南京 210016)

内容提要 氢同位素平衡分馏系数(α^e)是氢同位素地球化学研究中必不可少的参数。然而实验测定 α^e 值难度大,周期长,所以还有不少羟基矿物尚无 α^e 值。另外,由于类质同象系列中羟基矿物的化学组成、羟基振动频率等的变化,各矿物的 α^e 值也有所不同,但不可能用实验方法系统地测定类质同象系列中每个矿物的 α^e 值,使氢同位素的应用受到一定影响。本文对 α^e 值与温度(T)、矿物化学组成(M)、羟基振动频率(f)之间的关系作了研究,并得出以下经验方程。

非氢键羟基矿物在450-850℃温度范围内,关系式为: $10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^e = -\frac{14.7}{10^3 \cdot f - 3} (10^6/T^2) + 26.4 + (2M_{\text{Al}} - 4M_{\text{Mg}} - 68M_{\text{Fe}})$; 氢键结构羟基矿物在400℃时关系式为: $10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^e = -526.4 + 14.7 (10^2 \cdot f - M_{\text{Fe}})$ 式中: $M_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} / (M_{\text{Fe}} + M_{\text{Mg}} + M_{\text{Al}})$ 。以上关系式对快速、准确获得缺乏 α^e 值的羟基矿物和/或类质同象系列中各矿物的氢同位素分馏方程和分馏系数都是十分有用的。

关键词 氢同位素 分馏系数 羟基振动频率 化学组成 温度 定量关系

矿物-水体系的同位素平衡分馏系数是同位素地球化学研究中必不可少的重要参数。该参数通常由以下三种方法获得:①通过同位素交换实验测定;②利用天然地质体中,共生矿物的已知平衡温度及同位素组成得到同位素平衡分馏经验方程;③利用配分函数资料,作理论计算。羟基矿物的氢同位素平衡分馏系数,因缺乏必要的配分函数资料,主要由前二种方法获得,其中又以实验测定值更准确可靠。因此目前已发表的氢同位素平衡分馏系数大多由实验测得^[1-7]。但由于实验测定难度大,羟基矿物和水之间氢同位素交换速度慢,因而自然界还有不少羟基矿物尚无氢同位素分馏系数。此外,在类质同象系列羟基矿物中,如云母、角闪石、电气石等矿物,由于矿物化学组成的类质同象置换,导致不同产状的同种矿物的化学组成、矿物晶体结构中配位阳离子、羟基振动频率等有较大变化,氢同位素分馏系数随

① 国家自然科学基金资助项目(4860069,49273165)

② 收稿日期:1997-9-11

第一作者介绍:钱雅倩,女,1941年生,大学本科,研究员,长期从事同位素地球化学研究工作。在《Geochimica et cosmochimica Acta》、《中国科学》、《科学通报》等SCI刊物上发表论文多篇,主要著作有《黑柱石-水体系氢同位素分馏》(地质出版社)。

之也有较大差异。由于自然界中类质同象置换十分普遍、又复杂,不可能用实验方法测定它们中的每个矿物的氢同位素平衡分馏系数。因此在稳定同位素地球化学研究中往往引用类质同象系列中某个矿物的氢同位素分馏系数,这样的引用显然会出现偏差,影响到解释地质问题的科学性和合理性。Suzuoki 和 Epstein^[1]曾建立了 α° 值与温度和矿物化学组成之间的函数关系式。但该式仅适用于云母、闪石类矿物。本文在电气石-水^[6,7]和黑柱石-水^[5]体系氢同位素平衡分馏的实验研究基础上,结合前人报导的有关资料,在理论上阐明了羟基矿物的氢同位素平衡分馏系数(α°)与温度(T)、矿物化学组成(M)、羟基振动频率(f)之间的关系,并建立了相应定量关系式。从而可根据矿物化学组成和羟基振动频率,方便、正确地获得缺乏分馏系数的羟基矿物和/或类质同象系列羟基矿物中各矿物的氢同位素平衡分馏系数。

1 氢同位素分馏和羟基振动频率

同位素交换反应的平衡分馏系数的理论计算最终归结为求同位素分子的简化配分函数比^[8]。配分函数与分子所处能级密切相关。根据量子理论,一个分子的内能($E_{\text{总}}$)是平动能量(E_T)、振动能量(E_V)、转动能量(E_R)、电子运动能量(E_e)、原子核自旋能量(E_N)的总和。与同位素交换反应有关的分子内能主要为振动、转动、平动三种能量。由于这些能量都量子化的,因此每个矿物和水之间的同位素交换反应都有特定的平衡分馏系数。同位素平衡分馏系数的理论计算就是根据这一原理,利用配分函数计算得出的。

矿物的红外光谱与分子内能也密切相关。与光谱有关的能量为振动、转动及电子运动能量。常见矿物的红外光谱基本上在中红外区($4000 - 200\text{cm}^{-1}$)。该区间的光谱是由振动跃迁产生的,并由于在振动跃迁同时,伴随着发生转动跃迁,因此中红外光谱通常又称作振-转光谱。可见,矿物的红外光谱与同位素分馏系数间有一定的内在联系。众所周知,双原子分子的振动光谱可用谐振子模型来描述。据量子力学计算,线性谐振子的伸缩振动频率为 $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$, 式中 κ 为两原子间的键力常数, μ 为折合质量 ($= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, m_1 、 m_2 分别为两个原子的质量)。显然,振动频率依赖于键力常数和原子质量,因此每个特定基团其振动频率有一个相对恒定的范围。羟基基团的振动频率通常在 $3750 - 2000\text{cm}^{-1}$ ^[9]。在红外光谱研究中常用的重氢取代法,即当重水(D_2O)与 OH 间进行 D、H 同位素交换后,键力常数(κ)不变,而折合质量(μ)的变化是恒定的,因此可预测重氢取代后羟基振动频率的位移。该法曾被用来确定高岭土中 OH 的内振动频率和用于鉴定蒙脱石和白云母中的羟基振动频率等^[9]。上述可见,氢同位素分馏与羟基振动频率之间的密切关系。因此讨论羟基矿物-水体系的氢同位素平衡分馏系数的影响因素时,除考虑温度和矿物的化学组成外,矿物中羟基本身的性质,尤其是羟基振动频率对平衡分馏系数的影响同样是不可忽视的重要因素。

2 羟基矿物中羟基键的类型

在羟基矿物中,羟基中的氢和氧在不同矿物晶体结构中,分别以氢键、氢氧-氢键、氢氧键形式存在。具有氢键结构的羟基矿物中,构成羟基的氢原子,常与两个电负性大、原子半径较小的氧原子以氢键形式“ $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ ”相结合;而具有氢氧-氢键、氢氧键(简称非氢键)

的矿物晶体结构中,羟基大多数以“OH-OH”相结合,并且OH可与矿物晶体结构中的配位阳离子直接连接^[10]。由同位素分馏研究表明,氢键结构和非氢键结构羟基矿物中氢同位素的分馏性状,因羟基结合键型不同而不同,它们的氢同位素分馏系数也有明显差异。图1显示了温度在400℃时,羟基矿物-水体系氢同位素分馏系数与羟基振动频率和矿物化学组

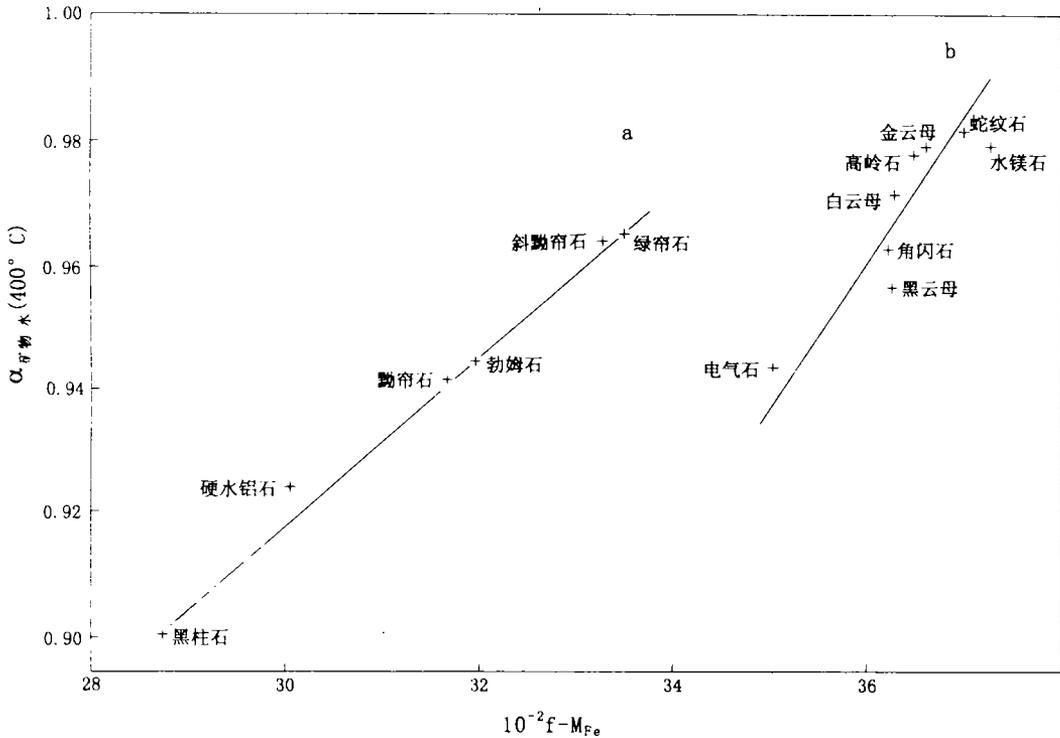


图1 羟基矿物-水体系中氢同位素平衡分馏系数($\alpha_{\text{矿物-水}}^c, 400^\circ\text{C}$)和($10^{-2} \cdot f - M_{\text{Fe}}$)之间关系

Fig. 1 Relationship between hydrogen isotope fractionation factors ($\alpha_{\text{min-water}}^c, 400^\circ\text{C}$) and ($10^{-2} \cdot f - M_{\text{Fe}}$) for the systems hydroxyl minerals-water

资料来源:金云母、黑云母、高岭石[1, 14], 水镁石[4, 9], 白云母、角闪石、蛇纹石[1, 13], 电气石[6, 7, 本文], 绿帘石、斜黝帘石、黝帘石、硬水铝石[2, 13], 勃姆石[1, 2, 9], 黑柱石[5, 本文]

成之间的关系。由图可见,具有氢键结构的绿帘石、黝帘石、斜黝帘石、黑柱石等羟基矿物和具有非氢键结构的云母、角闪石、电气石等羟基矿物明显地分布于a和b两个区域。由上节所述,每个特定的分子基团,其振动频率有一个恒定范围,然而基团外围的阳离子半径、离子电荷、原子质量及电子构型等的不同都会改变基团的环境,诸如矿物中的类质同象置换、原子的有序无序排列,氢键的形成及其他结构基团的存在等,都可以使振动频率在一定范围内发生变化。其中氢键的形成对振动频率影响最为显著,它的存在可以使红外光谱的羟基吸收带明显地移向低频区,而且氢键越强,向低频移位越大^[9, 11],从而使含氢键与非氢键结构的羟基矿物的羟基振动频率出现明显差异。从图1也可以看出,这两类矿物分布于a、b两区,主要是羟基振动频率的显著差异引起的。

由图1可以方便地判明羟基矿物中的羟基键型。如高岭石和勃姆石的化学组成都为不含Fe、Mg的纯铝硅酸盐矿物,但它们的羟基振动频率和氢同位素分馏性质相差甚大。高岭

石处于 b 区,而勃姆石处于 a 区,从而可方便地确定,高岭石为非氢键羟基矿物,而勃姆石是典型的氢键矿物。另外从图中也可看出,具氢键结构的各羟基矿物(a 区)的羟基振动频率之间有较大差异,而非氢键结构羟基矿物(b 区)间的羟基振动频率变化相对较小。这些都反映了羟基矿物的氢同位素分馏与羟基结合键型、羟基振动频率密切相关。

3 非氢键结构羟基矿物 - 水体系的氢同位素分馏方程通式

由非氢键羟基矿物,如黑云母、白云母、角闪石、电气石 - 水体系的氢同位素平衡分馏曲

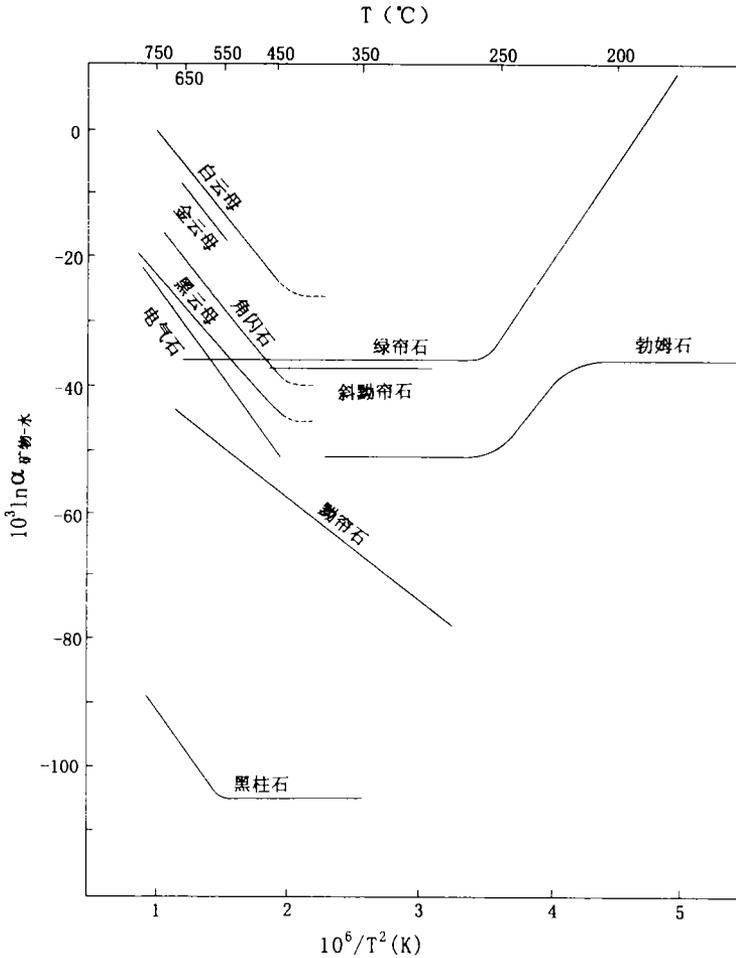


图 2 羟基矿物 - 水体系的氢同位素平衡分馏系数($10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^{\text{H}}$)与温度($1/T^2$)之间的关系

Fig.2 Relationship between $10^3 \ln \alpha_{\text{minerals-water}}^{\text{H}}$ and temperature ($1/T^2$) for the systems hydroxyl minerals-water

资料来源:白云母、金云母、角闪石、黑云母[1];绿帘石、斜黧帘石、黧帘石、勃姆石[2];电气石[6,7];黑柱石[5]

线(图 2)可见,这些矿物的 $10^3 \ln \alpha^{\text{H}}$ 与温度($1/T^2$)间呈很好的线性关系;并可看出,各矿物的氢同位素分馏曲线的截距有明显差异。这主要与矿物化学组成,尤其与 Fe、Mg、Al 组成有

关。氘被富集在富镁相中^[3], 矿物中 Fe/Mg 比值越高, 其氘含量越低^[12], 矿物中 Fe 含量越高, α^e 值越低^[5]。Suzuoki 和 Epstein^[1] 在羟基矿物氢同位素分馏实验研究基础上, 提出在 450–850℃ 温度范围内, 云母和闪石族矿物与水之间的氢同位素分馏系数与温度和矿物化学组成之间有以下函数关系:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^e = -22.4(10^6/T^2) + 26.2 + (2X_{\text{Al}} - 4X_{\text{Mg}} - 68X_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (1)$$

式中 X 为矿物晶体结构中八面体配位阳离子的摩尔分数。这一关系式为确定不同化学组成的云母、闪石矿物的氢同位素平衡分馏系数是有意义的。

图 2 也显示出, 这些非氢键羟基矿物的氢同位素分馏曲线接近平行, 但又不完全平行, 即这些矿物的氢同位素分馏曲线的斜率较接近, 但不相等。从表 1 可见, 由实验测定的各矿物的氢同位素分馏方程的斜率(a)是不同的, 即使云母和闪石的斜率也不完全相等。其原因是这些矿物的羟基结合键型类似, 但各矿物的 OH 基团外围环境、羟基振动频率及羟基结合键的键距、键角、键能等有差异。所以式(1)中斜率取一常数(-22.4)是不合理的, 会使获得的分馏系数产生一定偏差。

由上节讨论可知, 羟基结合键型, 羟基基团外围环境的变化, 可以使羟基振动频率发生变化, 同时也影响氢同位素分馏, 特别是影响分馏方程的斜率。本文在式(1)基础上, 引入矿物的羟基振动频率, 并得出非氢键羟基矿物, 在 450–850℃ 温度范围内, $10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^e$ 与温度(T)、矿物化学组成(M)和羟基振动频率(f)之间的函数关系式:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{矿物-水}}^e = -\frac{14.7}{10^{-3} \cdot f - 3} (10^6/T^2) + 26.4 + (2M_{\text{Al}} - 4M_{\text{Mg}} - 68M_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (2)$$

式中 M_{Al} 、 M_{Mg} 、 M_{Fe} 分别为矿物中 Al、Mg、Fe 的摩尔分数。经验式(2)是非氢键羟基矿物-水体系氢同位素平衡分馏方程的通式。由式(2)获得的角闪石、黑云母、白云母、电气石、高岭石、水镁石等非氢键羟基矿物在一定温度条件下的氢同位素平衡分馏系数及分馏方程的斜率(a)和截距(b), 与实验测定值很一致(表 1)。在表 1 中还列出了由式(1)得到的各矿物的 $10^3 \ln \alpha^e$ 值及(a)、(b)值。由表可见, 由式(2)所得 $10^3 \ln \alpha^e$ 值与实验测定值更吻合。以上表明, 本文得出的非氢键羟基矿物-水体系的氢同位素分馏方程通式(式 2)中, 因引入了羟基振动频率, 使所得 $10^3 \ln \alpha^e$ 值的准确度得以提高, 并且适用范围宽。

由式(2), 可获得缺乏氢同位素平衡分馏方程和/或不同化学组成类质同象系列的非氢键羟基矿物的氢同位素平衡分馏方程。例如加拿大 Manitoba 北部 Trans-Hudson 造山带 Proterozoic Tartan 湖金矿床中的电气石(TL141)的化学组成^[15]为 Al_2O_3 32.10%, FeO 7.24%, MgO 6.63%^[15], 以电气石的 f 值为 3540cm^{-1} , 由式(2)计算得出该电气石-水体系的氢同位素分馏方程为 $10^3 \ln \alpha^e = -27.2(10^6/T^2) + 23.2$ 。已知该电气石 δD 值为 -93 形成温度为 380°C ^[16], 从而得出相应水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 -52.4。这与共生白云母的 δD 值计算得出的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值(-52)^[16]相符。

表1 非氢键结构羟基矿物的 α^e 与 T 、 M 、 f 的关系

Table 1 The relation of $10^3 \ln \alpha^e$ with T , M and f for nonhydrogen-bonded hydroxyl minerals

矿物	羟基振动频率 f (cm ⁻¹)	$10^3 \ln \alpha^e_{\text{矿物-水}} = a(10^6/T^2) + b$				$10^3 \ln \alpha^e_{\text{矿物-水}}$					
		式(2) ⁽¹⁾		实验测定		650℃			500℃		
		a = $\frac{14.7}{f \cdot 10^{-3} - 3}$	b = $26.4 + \frac{2}{M_{Al} - 4M_{Mg} - 68M_{Fe}}$	a	b	按式(2)计算	按式(1) ⁽¹⁾ 计算	实验测定	按式(2)计算	按式(1)计算	实验测定
角闪石	3650 ^(2,3)	-22.6	+5.8 ⁽⁷⁾	-23.9	+7.9 ⁽⁷⁾	-20.7	-20.7	-20.2	-32.0	-31.9	-32.1 ⁽¹¹⁾
白云母	3640 ⁽³⁾	-23.0	+20.7 ⁽⁷⁾	-22.1	+19.1 ⁽⁷⁾	-6.3	-5.8	-6.8	-17.8	-17.0	-17.9 ⁽¹¹⁾
黑云母-I	3664 ⁽⁴⁾	-22.1	-1.8 ⁽⁷⁾	-21.3	-2.8 ⁽⁷⁾	-27.7	-28.3	-27.8	-38.8	-39.5	-38.4 ⁽¹¹⁾
黑云母-II	3664 ⁽⁴⁾	-22.1	-13.9 ⁽⁷⁾			-39.8	-40.4	-38.7			
电气石	3540 ⁽⁵⁾	-27.2	+1.6 ⁽¹⁰⁾	-27.9	+2.3 ⁽¹⁰⁾	-30.3	-24.9	-30.5	-43.9	-36.1	-44.5 ⁽¹⁰⁾
金云母	3666 ⁽⁴⁾	-22.1	+16.6 ⁽⁷⁾			-9.3	-9.9	-9.9	-14.1 (575℃)	-14.8 (575℃)	-15.0 ⁽¹¹⁾ (575℃)
高岭石	3652 ^(4,6)	-22.5	+28.4 ⁽⁸⁾						-21.4 ⁽¹³⁾ (400℃)	-21.3 (400℃)	-23.7 ⁽¹¹⁾ (400℃)
水镁石	3729 ⁽⁶⁾	-20.2	+22.3 ⁽⁹⁾						-22.2 ⁽¹³⁾ (400℃)	-27.4 (400℃)	-23.3 ⁽¹²⁾ (400℃)
蛇纹石	3705 ⁽³⁾	-20.9	+22.4 ⁽⁸⁾						-23.6 ⁽¹³⁾ (400℃)	-27.3 (400℃)	-20.0 ⁽¹¹⁾ (400℃)

(1)见正文;(2)由文献[1]表明该角闪石的化学组成($X_{Al}=0.00, X_{Fe}=0.26, X_{Mg}=0.74$)与阳起石接近,因此采用阳起石的值;(3)据文献[13];(4)据文献[14];(5)本文;(6)据文献[9];(7)据文献[1]所列矿物的八面体配位阳离子摩尔分数近似计算;(8)以纯 Al(高岭石)或纯 Mg(蛇纹石)化学组成计算;(9)据文献[4]中水镁石的化学组成计算;(10)据文献[6,7];(11)据文献[1];(12)据文献[4];(13)水镁石从 240℃ - 400℃ 逐渐分介为 $MgO^{[9]}$, 高岭石在 400° - 600℃ 逐渐脱水成变高岭石^[9], 蛇纹石超过 500℃, 不稳定^[10], 因此这三个矿物只列出 400℃ 时 α^e 。

4 氢键结构羟基矿物的氢同位素分馏

具氢键结构的羟基矿物如绿帘石、黝帘石、斜黝帘石、黑柱石等矿物的氢同位素分馏曲线也绘于图 2。由图可见,这些矿物的分馏曲线,不随温度变化而有规律的变化。即使同一矿物在不同温度范围,分馏曲线的形状也是不同的。这很可能因为氢键对羟基振动频率影响很大,氢键矿物的氢同位素分馏与氢键键距、键角、氢键的线性和对称性有关^[2],直型氢键的键距与羟基振动频率间有近似的线性关系,而弯型氢键则显示出偏离线性关系^[17]。可见,影响氢键矿物的氢同位素分馏系数的因素很复杂,从而使 α^e 与 T 之间关系也复杂多变。本文在探讨氢键结构羟基矿物的氢同位素分馏系数与矿物化学组成、羟基振动频率关系基础上^[5],得出了 400℃ 时 $10^3 \ln \alpha^e$ 与矿物化学组成 (M_{Fe})、羟基振动频率 (f) 之间的定量关系式:

$$10^3 \ln \alpha^e_{\text{矿物-水}} = -526.4 + 14.7(10^{-2} \cdot f \cdot M_{Fe}) \dots\dots\dots (3)$$

式中 $M_{Fe} = M_{Fe} / (M_{Fe} + M_{Mg} + M_{Al})$ 。按经验式(3)所得 400℃ 温度条件下,绿帘石、黝帘石、斜黝帘石、黑柱石等氢键羟基矿物的氢同位素分馏系数与实验测定值非常一致(见表 2)。由式(3)可以对尚无 α^e 值的氢键羟基矿物,得出其 400℃ 时氢同位素分馏系数。如针钠钙石是具有代表性的氢键结构羟基矿物,它的 δD 值非常低,约 -310 ~ -420‰,是至今天然矿物中 δD 值最低的^[18],由式(3)可得到 400℃ 时,针钠钙石的 α^e 值为 0.725,这是目前已

知羟基矿物中, α^e 值最小的矿物。

表2 含氢键羟基矿物的羟基振动频率(f)、化学组成(M_{Fe})和400℃时 α^e

Table 2 The hydroxyl-stretching frequency (f), chemical composition (M_{Fe}) and $10^3 \ln \alpha^e(400^\circ\text{C})$ for hydrogen-bonded hydroxyl minerals

矿物	f (cm^{-1})	M_{Fe}	$f \cdot 10^{-2} - M_{Fe}$	$10^3 \ln \alpha^e(400^\circ\text{C})$	
				实验测定	由式(3)计算
绿帘石	3370 ⁽²⁾	0.17 ⁽⁵⁾	33.53	-35.9 ⁽⁷⁾	-33.5
斜黧帘石	3330 ⁽²⁾	0.05 ⁽⁵⁾	33.25	-37.4 ⁽⁷⁾	-37.6
黧帘石	3170 ⁽²⁾	0.02 ⁽⁵⁾	31.68	-61.0 ⁽⁷⁾	-60.7
硬水铝石	3000 ⁽²⁾	0 ⁽⁶⁾	30.00	-80.7 ⁽⁷⁾ (380℃)	-85.4
黑柱石	2970 ⁽³⁾	0.99 ⁽⁸⁾	28.71	-105.0 ⁽⁸⁾	-104.4
勃姆石	3193 ⁽⁴⁾	0 ⁽⁶⁾	31.93	-66 ⁽⁹⁾ -51.5 ⁽⁷⁾ (380℃)	-57.0
针钠钙石	1390 ⁽²⁾	0 ⁽⁶⁾	13.90		-322.1 ($\alpha=0.725$)

注: $M_{Fe} = M_{Fe} / (M_{Fe} + M_{Mg} + M_{Al})$ 式中, M_{Fe} 、 M_{Mg} 、 M_{Al} 为矿物中 Fe、Mg、Al 的摩尔分数。

(2) 据文献[13]

(3) 本文

(4) 据文献[9]

(5) 据文献[2]及矿物分子式估算

(6) 由矿物分子式估算

(7) 据文献[2]

(8) 据文献[5]

(9) 据文献[1]

5 结论

(1) 羟基矿物-水体系氢同位素平衡分馏系数, 除与温度和矿物化学组成有关外, 还与矿物中羟基本身性质有关。由于羟基结合键型不同、羟基基团外围环境的改变都会直接影响羟基振动频率。研究表明氢同位素分馏系数与羟基振动频率间也有定量依赖关系。

(2) 羟基矿物中, 由于羟基结合键型不同, 其氢同位素分馏性质有较大区别。

非氢键结构羟基矿物的氢同位素分馏系数与温度间呈现很好的线性关系, 其分馏方程的截距主要与矿物化学组成有关, 而斜率主要与羟基振动频率有关。本文提出了在 450-850℃ 温度范围内, 非氢键羟基矿物氢同位素分馏系数与温度、矿物化学组成及羟基振动频率之间的定量关系通式。

具有氢键结构的羟基矿物, 由于氢键的存在, 使这些矿物的羟基振动频率明显向低频移动, 并影响氢同位素分馏。因此具氢键结构羟基矿物的氢同位素分馏系数与温度的关系往往较复杂。本文得出了 400℃ 时, 氢同位素分馏系数与矿物化学组成、羟基振动频率之间的函数关系。

(3) 本研究所得非氢键结构羟基矿物(450-850℃)和氢键结构羟基矿物(400℃)-水体系的氢同位素平衡分馏经验方程, 对获得未知分馏系数和/或类质同象系列羟基矿物的氢同位素平衡分馏系数具有重要意义。

6 参考文献

- 1 Suzuoki T, Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, 40, 1229 - 1240
- 2 Graham C M, Sheppard S M F, Heaton T H E. Experimental hydrogen isotope fractionation factors in the systems epidote-H₂O and AlO(OH)-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44, 353 - 364
- 3 Graham C M. Experimental hydrogen isotope studies: Hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Amer. Mineral*, 1984, 69, 128 - 134
- 4 Satake H, Matsuo S. Hydrogen isotope fractionation factor between brucite and water in the temperature range from 100° to 510°C. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1984, 86, 19 - 24
- 5 Qian Yaqian, Guo Jibao. Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57, 3073 - 3082
- 6 郭吉保, 钱雅倩. 电气石和水之间氢同位素分馏的实验研究. *科学通报*, 1997, 42, 1182 - 1184
- 7 Guo Jibao, Qian Yaqian. Hydrogen isotope fractionation and hydrogen diffusion in the tourmaline-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61, (in press)
- 8 Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (London)*, 1947, 562 - 581
- 9 Farmer V C. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineral. Soc. Mon. 4, London, 1974
- 10 王灏, 潘兆楹, 翁玲宝等. *系统矿物学*. 北京:地质出版社, 1984
- 11 彭文世, 刘高魁. *矿物红外光谱图集*. 科学出版社, 1982
- 12 O'Neil J R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In *Stable Isotopes in High-Temperature Geological Processes* (eds. Valley J W, Taylor Jr H P, and O'Neil J R), pp. 1 - 40. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 16, 1986
- 13 Sadtler, *Inorganic Spectra and Mineral Spectra*, 200 - 4000cm⁻¹
- 14 Van der Marel H W, Beutelspacher H. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam, 1976
- 15 Fedorowich J, Stauffer M, Kerrich R. Structural setting and fluid characteristics of the Proterozoic Tartan Lake gold deposit, Trans-Hudson Orogen, Northern Manitoba. *Econ. Geol.*, 1991, 86, 1434 - 1467
- 16 Kotzer T G, Kyser T K, et al. An empirical oxygen-and hydrogen-isotope geothermometer for quartz-tourmaline and tourmaline-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57, 3421 - 3426
- 17 Nakamoto K, Margoshes M, Rundle R E. Stretching frequencies as a function of distance in hydrogen bonds. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 6480 - 6486
- 18 Kuroda Y, Suzuoki T, Matsuo S. The lowest D value found in a hydrous silicate, pectolite. *Nature*, 1979, 279, 5710, 227 - 228

QUANTITATIVE RELATION OF HYDROGEN ISOTOPE EQUILIBRIUM FRACTIONATION FACTOR α^e WITH T , M AND f

Qian Yaqian Guo Jibao
(IGMR, Nanjing, 210016, China)

Abstract

Hydrogen isotope equilibrium fractionation factor (α^e) is an indispensable parameter for study of hydrogen isotope geochemistry. As experimental determined α^e value is more difficult, some hydroxyl minerals lack α^e values yet. In addition, α^e value of every mineral that has various chemical compositions and hydroxyl stretching frequency is different in hydroxyl minerals of isomorphous series, and therefore, it is impossible to determine α^e value for every mineral in the isomorphous series by the experiment. As a result, it has influence on application of hydrogen isotope. This paper gave a generalized equation relating $10^3 \ln \alpha^e$ with temperature (T), mineral chemical composition (M) and hydroxyl stretching frequency (f) for the systems non-hydrogen-bonded hydroxyl minerals and water over the temperature range 450–850°C as follows:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{min-water}}^e = - \frac{14.7}{10^{-3} \cdot f - 3} (10^6/T^2) + 26.4 + (2M_{\text{Al}} - 4M_{\text{Mg}} - 68M_{\text{Fe}})$$

where M is cation mole factor. And, at 400°C, equation relating $10^3 \ln \alpha^e$ to mineral chemical composition (M_{Fe}) and hydroxyl stretching frequency (f) for the systems hydrogen-bonded hydroxyl minerals-water is given by $10^3 \ln \alpha_{\text{min-water}}^e = -526.4 + 14.7 (10^{-2} \cdot f - M_{\text{Fe}})$, where: $M_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} / (M_{\text{Fe}} + M_{\text{Mg}} + M_{\text{Al}})$. These empirical equations are much available to estimate hydrogen isotope fractionation equation and fractionation factor of hydroxyl mineral for absence of α^e values and for every mineral in the isomorphous series.

Key words hydrogen isotope fractionation factor hydroxyl stretching frequency
chemical composition temperature quantitative relation