

文章编号: 0254-5357(2013)01-0028-06

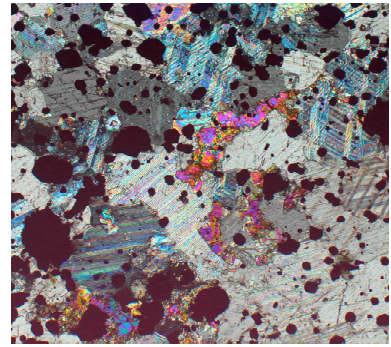
碳酸盐矿物铁同位素测试的选择性溶解方法研究 ——以白云鄂博矿床赋矿白云岩为例

孙 剑^{1,2}, 朱祥坤^{1*}, 陈岳龙²

(1. 大陆构造与动力学国家重点实验室, 国土资源部同位素地质重点实验室,
中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 碳酸盐矿物铁同位素测试的选择性溶解方法包括稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法, 已应用于一般地质样品。但是对于白云鄂博矿床这类矿物组成复杂的特殊样品, 这两种方法能否适用仍需要进一步研究。本文在常温下对白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石和黑云母等白云鄂博矿床中常见的含铁矿物进行稀盐酸(0.5~1 mol/L 盐酸)溶解条件实验。结果显示, 稀盐酸在短时间内(约3 h)能够有效地溶解碳酸盐矿物中的铁, 而铁氧化物、硫化物、硅酸盐矿物的铁溶解率基本都<1%。实验选取典型的白云鄂博矿床赋矿白云岩, 对比了稀盐酸溶解法、稀醋酸溶解法与分离白云石单矿物进行全部溶解所获得的铁同位素组成: 赋矿白云岩 E-16 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 -0.69‰ 、 -0.62‰ 、 -0.69‰ ; 赋矿白云岩 E-26 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 -0.19‰ 、 -0.18‰ 、 -0.12‰ , 三种方法在误差(不确定度)范围内结果一致。此外, 稀醋酸对碳酸盐的部分溶解过程中没有观察到明显的铁同位素分馏现象, 表明稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法都能用于提取白云鄂博矿床样品碳酸盐矿物的铁同位素信息。本研究对于碳酸盐矿物的选择性提取技术在地质上的应用具有借鉴和指导意义。



关键词: 白云鄂博矿床; 白云岩; 碳酸盐矿物; 稀盐酸溶解; 稀醋酸溶解; 铁同位素

中图分类号: P578.6; O652.4; O614.811 **文献标识码:** A

Fe 同位素分馏受不同矿物中 Fe 的价态分布控制, 因此研究不同矿物中 Fe 同位素的组成具有重要意义。而碳酸盐矿物的 Fe 同位素组成在地质、地球化学、古环境等研究领域中的应用尤其广泛^[1-5]。例如, 沉积碳酸盐岩中的碳酸盐部分是海水信息的有效载体, 通过 Fe 同位素研究可以反映海水中 Fe 的主要来源以及示踪海洋环境^[1]。然而, 由于许多地质样品的矿物组成复杂, 矿物颗粒非常细小, 尤其是碳酸盐矿物中有时还有其他含铁矿物的包裹体, 难以进行碳酸盐单矿物的分离挑选。因此有必要利用选择性溶解的方法提取碳酸盐矿物的 Fe 同位素信息。

碳酸盐矿物 Fe 同位素测试的选择性溶解方法需要确保: ①溶剂能将大部分碳酸盐矿物的 Fe 溶解, 同时不会溶解出过多其他矿物的 Fe; ②如果碳酸盐矿物无法被全部溶解, 在部分溶解过程中 Fe 同位素不发生分馏。目前, 碳酸盐矿物 Fe 同位素测试的选择性溶解方法是主要有两种: 稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法。前者使用 0.5~1 mol/L 盐酸在常温下对样品进行溶解, 溶解时间一般在几小时^[3-4]; 后者使用约 10% 的醋酸在常温下对样品进行溶解, 溶解时间一般为 24~48 h^[1-2]。研究表明, 稀盐酸溶解法所用时间短, 相对更加简便实用, 并且盐酸是一种无机酸, 对矿物的部分溶解过程中不发生 Fe 同

收稿日期: 2012-09-12; 接受日期: 2012-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973037); 国土资源公益性行业科研专项经费项目(200911043-14)

作者简介: 孙剑, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: sunjiantc@163.com。

通讯作者: 朱祥坤, 研究员, 主要从事同位素地球化学研究。E-mail: xiangkun@cags.ac.cn。

位素的分馏^[6-8]。但是稀盐酸的酸性相对较强,在溶解碳酸盐矿物的同时是否会溶解出过多的非碳酸盐矿物需要进一步检验。对于稀醋酸溶解法,由于稀醋酸是弱酸,对碳酸盐矿物进行选择性溶解时一般不会破坏铁氧化物、黏土等其他矿物的晶体结构,可以获得较纯的碳酸盐信息^[1-2]。但是稀醋酸通常无法完全溶解碳酸盐矿物,且作为一种有机酸,稀醋酸对矿物的部分溶解有可能会造成 Fe 同位素分馏^[9-10],该方法的可行性受到一些学者的质疑^[3-4]。因此有必要开展详细的研究,进行综合对比。

特别是对于白云鄂博矿床样品,研究其碳酸盐矿物 Fe 同位素组成对该巨型矿床成因研究具有重要意义^[11],结合铁氧化物的 Fe 同位素组成,可以作为一种“Fe 同位素地质温度计”,为该矿床形成温度或形成环境提供重要信息。但这种矿物组成复杂,白云岩中除了白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黑云母这些常见矿物外,还富含钠闪石、萤石、重晶石、磷灰石、独居石、氟碳铈矿等矿物,稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法的适用性需要进一步检验。本文以白云鄂博矿床样品为例,开展两部分的研究:一是对白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母这些不同相的矿物进行稀盐酸溶解条件实验,考察非碳酸盐矿物的 Fe 元素在稀盐酸中的溶解率以及碳酸盐的溶解情况;二是对典型的白云鄂博矿床赋矿白云岩分别进行稀盐酸、稀醋酸溶解,同时挑选白云石单矿物进行全部溶解测定 Fe 同位素组成,检验碳酸盐矿物在稀醋酸的部分溶解过程中是否存在 Fe 同位素分馏,考察稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法可否用于提取白云鄂博矿床碳酸盐矿物的 Fe 同位素信息。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Nu Plasma HR 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,英国 Nu-Instruments 公司生产),信号接收器由 12 个法拉第杯和 3 个离子计数器(ioncounter)构成,法拉第杯测定范围为 0.001~20 V;样品通过 DSN-100 型膜(英国 Nu-Instruments 公司)去溶进入等离子体。

AG MP-1 强碱性阴离子交换树脂(0.074~0.147 mm, Cl⁻型,美国 Bio-Rad 公司),聚乙烯作交换柱(Φ 6.8 mm×43 mm)。

超纯水:经 PURELAB Option-S 纯化系统(英

国 Elga 公司)纯化,电阻率 18.2 MΩ·cm。

醋酸、盐酸、硝酸、氢氟酸:均为优级纯试剂,再用 DST-1000 亚沸蒸馏装置双瓶亚沸蒸馏器(美国 Savillex 公司)纯化备用。

过氧化氢(35%,美国 Alfa Aesar 公司)。

IRMM-014:铁同位素标准物质(铁丝,欧盟参考物质及测量研究所 IRMM 制备)。

CAGS-Fe:实验室内部标准溶液(GSB 单元素标准溶液,北京钢铁研究总院制备)。

实验所需的器皿为聚四氟乙烯材质。器皿经过严格的清洗,清洗方法如下:将器皿用酒精清洗一遍后,用优级纯硝酸(硝酸-水的体积比 1:2)浸泡 24 h,然后用超纯水清洗浸泡 24 h,超纯 10%的硝酸浸泡 24 h,最后用超纯水清洗浸泡 48 h 后,烘干。

1.2 实验样品

实验所用的各种单矿物,包括白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母,均从白云鄂博矿床样品中挑选出,并研磨成粉末(粒度 0.074~0.147 mm)。

白云鄂博矿床典型的赋矿白云岩(E-16、E-26、M-63、M-64)均采自主、东矿铁矿体的上、下盘围岩,镜下薄片观察显示这些样品均有不同程度的稀土矿化或铁矿化。最主要的矿物为白云石,其他矿物包括磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母、萤石、重晶石、磷灰石、独居石、氟碳铈矿等。

1.3 单矿物溶解实验

定量称取白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母单矿物样品各 10~30 mg,置于 7 mL 聚四氟乙烯容器中。其中,赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿矿物首先加入 2 mL 6 mol/L 盐酸在常温下放置 1 h,黑云母加入 2 mL 3 mol/L 盐酸在常温下放置 1 h,钠闪石加入 2 mL 6 mol/L 盐酸在 100℃下放置 1 h 进行预处理,以除去可能存在的杂质(该处理过程中,未见 Fe 的明显溶解现象),然后反复离心分离,取未溶固体。在经过预处理的样品和白云石样品中分别加入 2 mL 0.5 mol/L、2 mL 1 mol/L 盐酸进行溶解,其中钠闪石还用 6 mol/L 盐酸进行溶解,所有样品均在常温下放置溶解,溶解时间约 3 h(表 1)。最后离心静置,取上层清液稀释,用 MC-ICP-MS 测定 Fe 的含量。

Fe 的溶解率为溶解后溶液的 Fe 含量与溶解前单矿物的 Fe 含量之比。其中,磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿的 Fe 含量根据化学分子式计算得出,分别为 72.4%、70%、46.7%,钠闪石和黑云母的 Fe 含量根

据对应矿物的电子探针数据得出,分别为 9.8% 和 11.9% (数据待发表)。

1.4 铁同位素组成测定

进行 Fe 同位素测定的白云岩样品首先使用不同的溶解方式分别进行处理。

白云岩全岩的溶解:定量称取白云岩样品后,加入 6 mol/L 盐酸,加热溶解 24 h;将未溶解固体残渣部分分离离心,使用浓氢氟酸 - 硝酸进行加热处理,直至完全溶解。

白云岩的稀盐酸溶解:定量称取白云岩全岩粉末样品,加入 0.5 mol/L 盐酸,在常温下放置 3 h。

白云岩的稀醋酸溶解:定量称取白云岩全岩粉末样品,加入 10% 的醋酸,在常温下放置 40 h。

白云石单矿物的溶解:定量称取样品后,加入 6 mol/L 盐酸,常温下溶解 5 h。

样品溶解后的处理:溶解处理后的样品转为盐酸介质,并加少量过氧化氢确保溶液中的 Fe 全部氧化成 Fe³⁺。Fe 的化学分离方法采用离子交换层析法,具体方法见文献[12 - 14]。接收的 Fe 淋洗液最后转化成硝酸介质,以备质谱测定。

Fe 同位素组成的测定:用 Nu Plasma HR 型 MC - ICP - MS 在高分辨模式下进行测试,具体方法见文献[15 - 16]。样品进样浓度为 5 μg/g,介质为 0.1 mol/L 硝酸。采用样品 - 标准样品交叉法 (sample - standard bracketing) 校正仪器的质量分馏,样品和标准样品的浓度偏差控制在 10% 以内。对于 δ⁵⁶Fe, Fe 同位素测试的外部精度优于 0.08‰ (95% 置信区间内)。

Fe 同位素 (⁵⁶Fe、⁵⁷Fe) 的分析结果用相对于国际标准物质 IRMM - 014 的千分偏差 δ^xFe 来表示,公式为:

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}}} \right] - 1 \times 1000$$

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left[\frac{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{样品}}}{(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}}} \right] - 1 \times 1000$$

2 结果与讨论

2.1 单矿物的溶解情况

不同矿物(包括白云石、磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母)在稀盐酸中的溶解情况见表 1。在常温下用稀盐酸(浓度为 0.5 mol/L 或 1 mol/L)溶解 3 h 的条件下,白云石完全溶解,而其他含铁矿物(包括磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、钠闪石、黑云母)基本没有溶解,Fe 的溶解率均小于 1%。即使在浓

盐酸(6 mol/L)条件下,钠闪石的溶解率也只有 0.18%。

表 1 不同相矿物在盐酸中的溶解

Table 1 The dissolution of various phases of minerals with HCl

样品名称	样品性质	称样量 m/mg	c(HCl)/(mol · L ⁻¹)	溶样时间 t/h	溶样温度 θ/°C	Fe 溶解率/%
白云石	粉末	~20	0.5	3	20	100.0
磁铁矿	粉末	15.2	0.5	3	20	0.13
赤铁矿	粉末	11.1	0.5	3	20	0.02
黄铁矿	粉末	11.6	0.5	3	20	0.01
白云石	粉末	~20	1	3	20	100.0
磁铁矿	粉末	9.0	1	3	20	0.27
赤铁矿	粉末	12.4	1	3	20	0.05
黄铁矿	粉末	19.0	1	3	20	0.01
钠闪石	粉末	18.4	1	3	20	0.00
黑云母	粉末	12.3	1	3	20	0.32
钠闪石	粉末	25.0	6	3	20	0.18

综合前人稀醋酸溶解法和稀盐酸溶解法的实验结果(汇总见图 1),不同矿物的溶解情况如下。

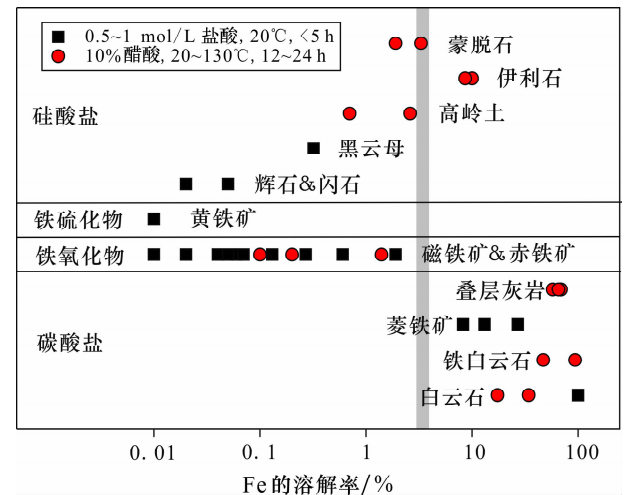


图 1 稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法对不同相矿物的溶解 (数据来源文献[1,3 - 4]和本研究)

Fig. 1 The dissolution of various phases of minerals with HCl and HAc agents (data from reference [1,3 - 4] and this study)

(1) 碳酸盐矿物的溶解

利用稀盐酸(0.5 ~ 1 mol/L)在常温下对碳酸盐矿物进行溶解,方解石会冒泡并快速溶解;白云石的溶解相对较慢,但经过 3 h 的反应后也能全部溶解;而 Hyslop 等^[3]的实验表明菱铁矿在 0.75 mol/L 盐酸中的反应更加缓慢,经过 43 h 后才全部溶解。利用稀醋酸在常温下溶解 12 h,铁白云石和白云石 Fe

的溶解率分别约为 94% 和 34%, 叠层灰岩的溶解率在 60% 左右。由此表明,稀盐酸或稀醋酸都能使碳酸盐矿物发生部分溶解或全部溶解;但稀盐酸对碳酸盐矿物的溶解率更高,所用的溶解时间也更短。

(2) 铁氧化物的溶解

利用稀盐酸在常温下短时间 (< 5 h) 溶解,铁氧化物的溶解率很微小,一般小于 1%。稀醋酸的溶解中, von Blanckenburg 等^[1] 的实验表明,在常温或高温下溶解 12 h,磁铁矿或赤铁矿的溶解率基本小于 1%;而 Hyslop 等^[3] 的实验表明,磁铁矿在 40℃, 20% 醋酸中的溶解率可以达到 8.2%, 两者结果不太符合的原因有待进一步验证。由此表明,利用稀盐酸在常温下短时间处理或使用稀醋酸在常温下长时间处理,铁氧化物的溶解率都很有低。

(3) 铁硫化物的溶解

本文的实验结果表明,在常温、短时间(3 h) 条件下,黄铁矿在稀盐酸中基本上不溶解,Fe 的溶解率仅为 0.01%。稀醋酸的酸性比稀盐酸更弱,黄铁矿在稀醋酸中的溶解率应该更低。

(4) 硅酸盐矿物的溶解

一般的硅酸盐矿物在盐酸中都不会溶解,即使用 12 mol/L 盐酸溶解,斜方辉石的溶解率也小于 2%^[3]。图 1 显示硅酸盐矿物在稀盐酸中的溶解率更低,基本都小于 1%。层状硅酸盐矿物相对更易溶解,本实验表明粉末状黑云母在 1 mol/L 盐酸常温下溶解 3 h,溶解率为 0.32%;而同一条件下,链状硅酸盐矿物钠闪石 Fe 的溶解率为 0。利用稀醋酸在常温下溶解 12 h,黏土矿物高岭土、蒙脱石 Fe 的溶解率分别为 0.7% 和 1.9%, 伊利石的溶解率可达 10%。由此表明,稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法基本不会溶解一般的硅酸盐矿物,对大多层状硅酸盐矿物的溶解也相对有限。

综上所述,稀盐酸比稀醋酸的溶解能力略强;但是在控制时间的条件下,稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法对不同矿物的溶解效果基本一致,可以有效地溶解碳酸盐矿物,而基本上不溶解铁氧化物、硫化物、硅酸盐矿物。

2.2 不同溶样方法获得的铁同位素组成对比

利用不同溶样方法对白云鄂博矿床典型的白云岩进行了 Fe 同位素测试(见表 2 和图 2)。赋矿白云岩 E-16 全溶后,全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.26‰ ;白云石单矿物全溶后, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.69‰ ;稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法获得的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 -0.69‰ 和 -0.62‰ , 样品中 Fe 的溶解率分别为 51.3% 和 36.7%。

表 2 白云鄂博矿床白云岩不同处理方式的 Fe 同位素组成对比

Table 2 Comparison for Fe isotope ratio measurements of Bayan Obo ore-hosting dolomite marble with different dissolution methods

样品编号	样品性质	溶样方式	$\delta^{56}\text{Fe}$ /‰	$\delta^{57}\text{Fe}$ /‰	w(Fe) /%	Fe 的溶解率 /%
E-16	全岩粉末	全溶	-0.26	-0.41	6.5	100.0
	全岩粉末	0.75 mol/L 盐酸, 常温 3 h	-0.69	-1.06	3.3	51.3
	全岩粉末	10% 醋酸, 常温 40 h	-0.62	-0.91	2.4	36.7
	白云石单矿物	6 mol/L 盐酸, 常温 5 h	-0.69	-1.04	5.8	100.0
E-26	全岩粉末	全溶	-0.01	0.05	6.2	100.0
	全岩粉末	0.75 mol/L 盐酸, 常温 3 h	-0.19	-0.27	4.8	77.1
	全岩粉末	10% 醋酸, 常温 40 h	-0.18	-0.24	4.0	64.2
	白云石单矿物	6 mol/L 盐酸, 常温 5 h	-0.12	-0.18	5.4	100.0
M-63	全岩粉末	全溶	-0.24	-0.32	3.3	100.0
	全岩粉末	10% 醋酸, 常温 40 h	-0.20	-0.33	2.2	64.8
	白云石单矿物	6 mol/L 盐酸, 常温 5 h	-0.31	-0.44	5.1	100.0
M-64	全岩粉末	全溶	0.01	-0.01	5.6	100.0
	白云石单矿物	6 mol/L 盐酸, 常温 5 h	-0.23	-0.30	5.4	100.0

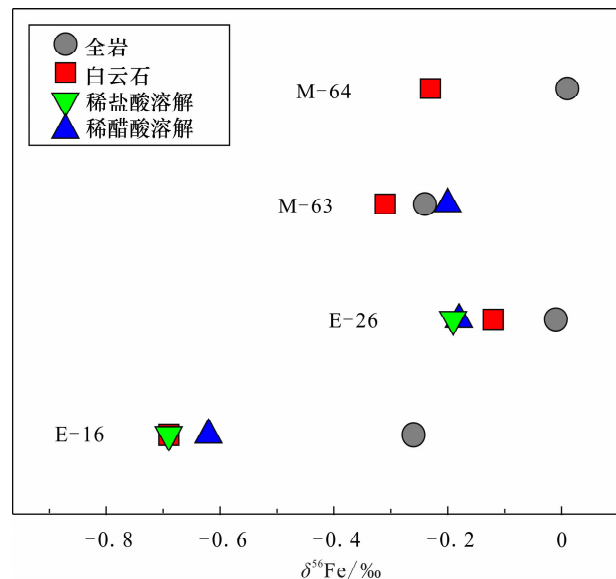


图 2 白云鄂博矿床白云岩不同处理方式的 Fe 同位素组成对比

Fig. 2 Comparison for Fe isotope ratio measurements of Bayan Obo ore-hosting dolomite marble with different dissolution methods

赋矿白云岩 E-26 全溶后,全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.01‰ ;白云石单矿物全溶后, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.12‰ ;稀盐酸溶解法和稀醋酸溶解法获得的

$\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 -0.19‰ 和 -0.18‰ , 样品中 Fe 的溶解率分别为 77.1% 和 64.2%。赋矿白云岩 M-63 全溶后, 全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.24‰ ; 白云石单矿物全溶后, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.31‰ ; 稀醋酸溶解法获得的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.20‰ , 样品中 Fe 的溶解率为 64.8%。赋矿白云岩 M-64 全溶后, 全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 0.01‰ ; 白云石单矿物全溶后, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.23‰ 。

上述实验数据表明: ①部分白云岩样品全岩和白云石单矿物 Fe 同位素组成有较大差别, 反映白云岩样品的矿物除了白云石外, 还含有其他含铁矿物, 并且它们相对富集铁的重同位素; 这一结论与镜下观察结果一致(白云岩中发育磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿等矿物), 同时也得到磁铁矿、赤铁矿的 Fe 同位素测试结果的支持, 它们相对白云石富集 Fe 的重同位素(未发表数据)。②稀醋酸溶解法获得的 Fe 溶解率比稀盐酸溶解法获得的溶解率要低, 表明稀醋酸对样品中碳酸盐矿物的溶解是部分溶解; 虽然如此, 获得的 Fe 同位素组成和白云石单矿物及稀盐酸溶解法获得的结果一致, 表明稀醋酸对碳酸盐矿物的部分溶解过程中没有发生明显的 Fe 同位素分馏。③稀盐酸和稀醋酸溶解法获得的 Fe 同位素组成在误差范围内一致, 并且与白云石单矿物的 Fe 同位素组成一致, 表明这两种溶解方法都可用于提取白云鄂博白云岩样品的白云石 Fe 同位素信息, 并且两者的效果一致。相比之下, 稀盐酸溶解法比稀醋酸溶解法的溶解时间更短, 碳酸盐矿物的溶解率更大, 效率更高; 同时, 由于用于 Fe 同位素测试的化学纯化过程中所用介质为盐酸, 利用盐酸溶解的处理方法不需要再次转换介质, 操作更加方便。

3 结语

针对白云鄂博矿床样品的特殊性, 本文对比研究了白云鄂博矿床赋矿白云岩用稀盐酸和稀醋酸溶解获得的 Fe 同位素结果, 表明这两种溶解方法都可用于提取白云鄂博样品的碳酸盐矿物 Fe 同位素组成。由于稀盐酸和稀醋酸对碳酸盐矿物的 Fe 溶解率较高, 而对非碳酸盐矿物(铁氧化物、硅酸盐、硫化物)的 Fe 溶解率相对较低(通常 $<1\%$), 并且碳酸盐矿物溶解在这两种酸的过程中不发生 Fe 同位素的分馏。理论上, 这两种方法都可用于一般地质样品碳酸盐矿物 Fe 同位素信息的提取。但是对于特殊的样品, 例如铁氧化物或黏土矿物含量很高, 或者碳酸盐矿物中 Fe 含量较低的样品, 这两种方法的适用性有待检验。另外, 对于碳酸盐中其他元素或

同位素的信息提取, 这两种选择性溶解方法的适用性也待检验。

需要注意的是, 矿物的溶解效果与多种因素有关, 包括酸的种类和浓度、温度、时间、样品颗粒大小等。利用稀盐酸选择性溶解碳酸盐矿物时, 应注意样品的颗粒大小, 不宜太粗, 同时使用超声波振动, 可以促进样品的快速溶解; 还需控制溶样时间, 时间过长可能会增加铁氧化物等非碳酸盐矿物的溶解量。不同碳酸盐矿物的溶解速率不同, 白云石和方解石在短时间内基本可以全部溶解, 但菱铁矿有可能需要更长的溶解时间。

4 参考文献

- [1] von Blanckenburg F, Mamberti M, Schoenberg R, Kamber B S, Webb G E. The iron isotope composition of microbial carbonate[J]. *Chemical Geology*, 2008, 249: 1-2.
- [2] Frost C D, von Blanckenburg F, Schoenberg R, Frost B R, Swapp S M. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 153(2): 211-235.
- [3] Hyslop E V, Valley J W, Johnson C M, Beard B L. The effects of metamorphism on O and Fe isotope compositions in the Biwabik iron formation, northern Minnesota [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, 155(3): 313-328.
- [4] Johnson C M, Bell K, Beard B L, Shultz A I. Iron isotope compositions of carbonatites record melt generation, crystallization, and late-stage volatile-transport processes [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2010, 98(1-4): 91-110.
- [5] Halverson G P, Poitrasson F, Hoffman P F, Nédélec A, Montel J M, Kirby J. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 309: 100-112.
- [6] Skulan J L, Beard B L, Johnson C M. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(17): 2995-3015.
- [7] Johnson C M, Roden E E, Welch S A, Beard B L. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 963-993.
- [8] Wiederhold J G, Kraemer S M, Teutsch N, Borer Paul M,

- Halliday A N, Kretzschmar R. Iron isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3787–3793.
- [9] Brantley S L, Liermann L, Bullen T D. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids [J]. *Geology*, 2001, 29(6): 535–538.
- [10] Brantley S L, Liermann L J, Guynn R L, Anbar A, Icopini G A, Barling J. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(15): 3189–3204.
- [11] 孙剑,朱祥坤,陈岳龙,房楠. 白云鄂博地区相关地质单元的铁同位素特征及其对白云鄂博矿床成因的制约[J]. *地质学报*, 2012, 86(5): 819–828.
- [12] 唐索寒,朱祥坤. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. *高校地质学报*, 2006, 12(3): 398–403.
- [13] 唐索寒,朱祥坤,蔡俊军,李世珍,何学贤,王进辉. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 5–8.
- [14] 孙剑,朱祥坤,唐索寒,陈岳龙. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法再研究[J]. *现代地质*, 2010, 24(5): 866–869.
- [15] 朱祥坤,李志红,赵新苗,唐索寒,何学贤, Nick S B. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 263–272.
- [16] 唐索寒,闫斌,朱祥坤,李津,李世珍. 玄武岩标准样品铁铜锌同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 218–224.

The Selective Dissolution of Carbonate Minerals for Fe Isotope Determination——A Case Study on the Ore-hosting Dolomite Marble in the Bayan Obo Ore Deposit

SUN Jian^{1,2}, ZHU Xiang-kun^{1*}, CHEN Yue-long²

- (1. State Key Laboratory of Continental Dynamics Institute of Geology, Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of Fe isotope technique, the carbonate minerals in normal carbonate whole rocks have been selectively extracted by lower concentration HCl and HAc solution, respectively, for Fe isotope determination. However, the applicability of the two methods for those samples with complex mineral compositions such as Bayan Obo ore samples requires further examination. The experiment carried out in this study can be separated into two steps. In the first one, lower concentration 0.5–1 mol/L HCl was used to dissolve different minerals, including dolomite, magnetite, hematite, pyrite, riebeckite, and biotite, at room temperature for about 3 hours. The results indicated that the lower concentration HCl can effectively dissolve the carbonate minerals, while the solubility of Fe released from Fe oxides, sulfides and silicate minerals were all less than 1%. Secondly, the lower concentrations of HCl and HAc were both used to dissolve the typical ore-hosting dolomite marble in Bayan Obo and then the Fe isotopes were measured. The results showed that the $\delta^{56}\text{Fe}$ values of Fe-bearing carbonates extracted by HCl and HAc were in good agreement with those of separated dolomite mineral within uncertainties. They were -0.69‰ , -0.62‰ and -0.69‰ , respectively, for sample E-16, and -0.19‰ , -0.18‰ and -0.12‰ , respectively, for sample E-26. Additionally, Fe isotope fractionation was not observed during the partial dissolution of carbonate minerals using HAc, which indicated that both lower concentration HCl and HAc were reliable to partially dissolve Fe-bearing carbonate minerals from the Bayan Obo dolomite samples for the Fe isotopic determination. This study provided a good example for the application of a selective extraction technique for carbonate minerals from geological samples.

Key words: Bayan Obo deposit; dolomite; carbonate minerals; diluted HCl dissolution; diluted HAc dissolution; Fe isotope