

Fe(III)水解过程中的Fe同位素分馏研究

李津, 朱祥坤, 唐索寒

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

摘要: 三价铁水解是铁地球化学循环中的一个重要过程, 在一定程度上控制了铁在水体中的运移和再分配。实验研究了Fe(III)在20℃和46℃水解生成沉淀过程中, 上清液的存在形态以及该过程导致的Fe同位素分馏。20℃水解实验有两个时间长度, 分别是95天和130天, 水解实验结束时上清液中的Fe(III)主要以胶体形式存在。不同的水解时间导致的Fe同位素分馏在误差范围内是一致的。20℃水解实验结束时上清液和沉淀之间 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的同位素组成之间的差异 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{sup}}-\text{Fe(III)}_{\text{pre}}}$ 为1.15‰; 46℃水解实验的时间长度为95天, 结束时上清液中的Fe(III)主要以离子形式存在, 46℃水解实验结束时 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{sup}}-\text{Fe(III)}_{\text{pre}}}$ 为1.37‰。通过瑞利分馏的公式计算出20℃和46℃时Fe(III)水解过程中沉淀和上清液间的瞬时平衡分馏系数分别为0.999 121和0.999 260。

关键词: 三价铁; 水解; 铁同位素; 瑞利分馏; 瞬时平衡分馏系数

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)06-0891-06

Equilibrium fractionation of Fe isotopes during Fe(III) hydrolysis

LI Jin, ZHU Xiang-kun and TANG Suo-han

(Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, State Key Laboratory for Continental Tectonics and Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Fe(III) hydrolysis is an important process during geochemical circulation of iron, and controls the migration and redistribution of iron in water to some extent. The existing form of Fe(III) in supernatant and the difference of Fe isotopic composition between the supernatant and the precipitate caused by Fe(III) hydrolysis at 20℃ and 46℃ were studied in this paper. The experimental time lasted 95 days and 130 days at 20℃. At the end of this experiment, the existing form of Fe(III) was colloid, Fe isotopic composition in different experimental periods were the same, and the difference of Fe isotopic composition between the supernatant and the precipitate ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{sup}}-\text{Fe(III)}_{\text{pre}}}$) was 1.15‰. The experimental time lasted 95 days at 46℃. At the end of this experiment, the existing form of Fe(III) was aqueous, and the difference of Fe isotopic composition between the supernatant and the precipitate ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{sup}}-\text{Fe(III)}_{\text{pre}}}$) was 1.37‰. The instantaneous equilibrium fractionation factor (α) of Fe(III) hydrolysis could be calculated by Rayleigh fractionation formula, and the α of 20℃ and 46℃ were 0.999 121 and 0.999 260 respectively.

Key words: Fe(III); hydrolysis; Fe isotope; Rayleigh fractionation; instantaneous equilibrium fractionation factor (α)

收稿日期: 2012-08-07; 修订日期: 2012-09-13

基金项目: 国土资源公益性行业专项经费资助项目(201011027); 国家自然科学基金资助项目(40973037, 40921001)

作者简介: 李津(1980-), 女, 博士, 助理研究员, 从事过渡元素同位素研究, E-mail: lijn80119@hotmail.com; 通讯作者: 朱祥坤(1961-), 男, 博士, 研究员, 从事同位素地球化学研究, E-mail: xiangkun@cags.net.cn

近年来,随着多接受等离子体质谱(MC-ICPMS)同位素测试技术的发展,铁同位素研究成为一个充满活力的研究领域。作为一个新的同位素体系,正确运用铁同位素对重大问题进行制约的前提和关键是知道铁同位素在各种过程中的平衡分馏系数。与其他稳定同位素体系类似,平衡分馏系数可以通过两种方法得到:一是理论计算(Polyakov, 1997; Polyakov and Mineev, 2000; Anbar *et al.*, 2005; Polyakov *et al.*, 2007; Hill and Schauble, 2008; Domagal-Goldman and Kubicki, 2008),二是实验研究。近年来一些学者对不同过程的铁同位素分馏进行了实验研究,其中包括氧化还原过程(Bullen *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2002; Welch *et al.*, 2003; Croal *et al.*, 2004; Balistieri *et al.*, 2008)、沉淀溶解过程(Brantley *et al.*, 2001, 2004; Skulan *et al.*, 2002; Wiesli *et al.*, 2004; Johnson *et al.*, 2005; Bulter *et al.*, 2005; Balci *et al.*, 2006; Wiederhold *et al.*, 2006)、吸附过程(Icopini *et al.*, 2004; Teutsch *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2005)、生物过程(Beard *et al.*, 1999, 2003; von Blanckenburg *et al.*, 2001; Zhu *et al.*, 2002; Walczyk and von Blanckenburg 2002; Croal *et al.*, 2004; Icopini *et al.*, 2004; Johnson *et al.*, 2005; Crosby *et al.*, 2005; Balic *et al.*, 2006)等。这些实验研究结果初步构筑了低温环境下 Fe 同位素分馏理论的基本框架,为 Fe 同位素在各相关学科中的应用奠定了基础。

Fe(III)水解是表生环境中的一个常见过程,一定程度上控制了 Fe 在水体中的运移和再分配,在 Fe 的地球化学循环中起着非常重要的作用。一些学者已经对 Fe(III)水解导致的 Fe 同位素分馏进行了实验研究。

Skulan 等(2002)研究了在 98°C 时,三价铁离子 Fe(III)_{aq} 在酸性条件下水解 1~100 天生成赤铁矿的过程中 Fe 同位素发生分馏的情况。结果发现沉淀速率越大同位素分馏越大。所以 Skulan 等(2002)认为分馏是动力效应的结果, $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 在沉淀与溶液间的同位素动力分馏为 $\alpha_{\text{Fe(III)}-\text{赤铁矿}} = 1.00132$ 。动力分馏随着沉淀速率的减小而减小,如果这种关系外推到沉淀速率为 0 时的情况,可以得出 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{aq}}-\text{赤铁矿}} = 0.15\%$, Skulan 等(2002)认为该值比较接近平衡分馏,通过校正,得到 Fe(III)_{aq} 与赤铁矿之间 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 的平衡分馏系数为: $\alpha_{\text{赤铁矿}-\text{Fe(III)}} = 0.9999 \pm 0.0002$ 。

Balci 等(2006)在室温下研究了 pH 值为 2.2~3.5 时 Fe(III)沉淀的实验,目的是研究不同的沉淀速率对同位素分馏是否有影响。快速沉淀实验是在不同浓度的 FeCl₃ 和 Fe₂(SO₄)₃ 溶液中加入 NaOH,使得 Fe(III)快速沉淀。沉淀速率慢的实验是将 FeCl₃ 和 Fe₂(SO₄)₃ 溶液放在黑暗的环境中使其自然水解缓慢沉淀,沉淀时间长度不同。结果发现随着沉淀速率的增加和沉淀颗粒的减小分馏变小。沉淀速率快的实验中,Fe(III)_{aq} 与 Fe(III)_{pre}(三价 Fe 沉淀)之间的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的差异是 0.22‰~2.11‰。Balci 等(2006)认为快速沉淀没有达到同位素平衡,而沉淀速率慢的实验 Fe(III)_{aq} 与 Fe(III)_{pre} 之间的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的范围是 0.58‰~0.98‰,Balci 等(2006)认为 Fe 同位素基本达到平衡。

上述两位学者均认为沉淀速率会对 Fe 同位素分馏产生影响,但得到的 Fe 同位素平衡分馏系数并不一致,因此,本文认为有进一步实验研究的必要。

1 实验部分

1.1 实验试剂的选择

实验过程中使用的试剂包括:FeCl₃ 晶体,分析纯,北京化学试剂公司;所用 H₂O 经 Millipore 水纯化系统纯化的超纯水,电阻率为 18.2 MΩ·cm;所用 HCl 和 HNO₃ 均是由优级纯酸经过纯化得到的超纯酸。所有试剂均在 100 级超净化学实验室加工完成。

1.2 仪器及分析条件

实验所用仪器为 Nu Instrument 公司生产的 Nu Plasma HR 型 MC-ICP-MS。标样和纯化后的样品通过 Nu Instruments 公司生产的 DSN-100 型膜去溶进入等离子体炬管,雾化器流量为 35.4 μL/min,热气流流量为 0.22 μL/min,膜去溶进样气流流量为 3.84 μL/min,载气为 Ar 气,RF 功率为 1300 W。进样浓度约为 5000 μg/L,介质为 0.1 mol/L HNO₃,样品与标样之间分别用 1 mol/L HNO₃ 和 0.1 mol/L HNO₃ 清洗 3 min 和 2 min。

1.3 样品的制备

为了研究水解过程中 Fe 同位素的变化,本文设计了 FeCl₃ 水解的实验。低温下溶液和沉淀中 Fe 同位素交换的速率很低,因此研究流体和矿物之间的同位素平衡分馏很困难,一般通过研究沉淀速率很低时的沉淀反应来研究平衡分馏,所以实验时间比较长。本实验设计的实验时间分别是 95 天和 130

天。将 FeCl_3 溶于超纯水(Milli-Q 水)中, Fe 的浓度为 1 mg/mL 。分别在 10 个 1.5 mL 的离心管中加入 1 mL 液体。其中 6 个离心管放置在室温下($\sim 20^\circ\text{C}$)其余 4 个放入恒温水浴中($\sim 46^\circ\text{C}$)。选择这两个温度的原因是: 20°C 是最常用的实验温度, 而 46°C 是现代生环境下较高的温度。这里要特别指出的是: 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 的溶解度非常小, 从 FeCl_3 晶体溶于水的一瞬间, 就形成三价铁胶体 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 液体呈红褐色。

恒温水浴中的离心管中第二天出现了红褐色的沉淀, 而室温下的 6 个离心管中 1 个月后才出现红褐色沉淀。95 天后将室温下的 5 个离心管和 4 个恒温水域中的离心管中的沉淀和上清液离心后分离。分离后 20°C 和 46°C 水解实验中上清液的 pH 值分别为 3.0 和 2.2。使用 Milli-Q 水将沉淀清洗两遍, 离心, 把清洗后的液体与上清液合并。使用唐索寒等(2006a, 2006b)报道的方法对沉淀和上清液进行化学纯化。室温下的另外一个离心管在 130 天后使用相同方法进行分离纯化。

分离纯化后的溶液定量取出一部分, 稀释后使用 MC-ICPMS 测定 ^{56}Fe 的信号强度, 通过测定 Fe 标准溶液中 ^{56}Fe 的信号强度即可以计算出上清液和沉淀中 Fe 的含量, 也就可以得出水解过程的沉淀分数。

1.4 仪器质量歧视校正

化学纯化后使用 Nu Plasma HR 型 MC-ICPMS 在高分辨下使用朱祥坤等(2008)报道的方法对 Fe 进行同位素测定, 采用样品-标样交叉法(Sample-standard Bracketing)来校正仪器的质量分馏。Fe 同位素比值的测定结果以样品相对于标准的千分偏差

表示: $\delta^{56}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{样品}}}{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$ 。测定时所用的标准溶液是将 FeCl_3 晶体溶于 1% HNO_3 得到的溶液。

2 结果

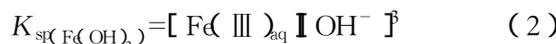
20°C 的温度下, 实验时间为 95 天的结果是: 上清液 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}$ 富集重 Fe 同位素, 沉淀 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 富集轻 Fe 同位素, 二者间 Fe 同位素组成的差异 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}-\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}}$ 是 1.13‰ ($1.03\text{‰} \sim 1.22\text{‰}$); 实验时间为 130 天的结果是: $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}-\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}}$ 是 1.22‰ 。不同水解时间长度得到的 Fe 同位素分馏是一致的。上清液和沉淀分离后, 上清液中的 pH 值为 3.0 (表 1)。

在 46°C 下的实验结果同样是 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}$ 富集重 Fe 同位素, $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 富集轻 Fe 同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}-\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}} = 1.37\text{‰}$ ($1.32\text{‰} \sim 1.41\text{‰}$)。上清液和沉淀分离后, 上清液的 pH 值为 2.1 (表 2)。

3 讨论

3.1 上清液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 的存在形态

上述水解实验的化学反应式为公式(1):



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为难溶物, 其溶度积常数 K_{sp} 为 4×10^{-38} (曹锡章等, 1994), 已知上清液 pH 值就可以通过公式(2)计算出上清液中三价铁离子 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的

表 1 20°C 、 46°C 时 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解程度及水解过程中产生的 Fe 同位素分馏

Table 1 The degree of $\text{Fe}(\text{III})$ hydrolysis and Fe isotope fractionation during hydrolysis at 20°C and 46°C

温度	样品号	实验时间/d	沉淀百分比/%	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sup}}$	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{pre}}$	$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{sup}}-\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}}$
20°C	20 1#	95	17.3	0.18	-0.98	1.16
	20 2#	95	13.9	0.11	-1.12	1.22
	20 3#	95	14.4	0.08	-0.95	1.03
	20 4#	95	13.6	0.09	-1.01	1.10
	20 5#	95	15.2	0.19	-0.96	1.15
	20 6#	130	15.5	0.22	-1.00	1.22
				平均		
46°C	46 1#	95	73.2	0.92	-0.40	1.32
	46 2#	95	73.3	0.98	-0.403	1.38
	46 3#	95	72.2	1.05	-0.36	1.41
	46 4#	95	73.1	0.92	-0.45	1.36
				平均		

表 2 20℃ 水解实验瞬时分馏系数计算表

Table 2 The results of calculation (α) at 20℃

残余分 数 f	沉淀 分数	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{col}}$	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{pre}}$	$\ln f$	α	
20 1#	0.83	0.17	0.18	-0.98	-0.189 95	0.999 052
20 2#	0.86	0.14	0.11	-1.12	-0.149 66	0.999 265
20 3#	0.86	0.14	0.07	-0.94	-0.155 48	0.999 485
20 4#	0.86	0.14	0.07	-1.01	-0.146 18	0.999 384
20 5#	0.85	0.15	0.19	-0.96	-0.164 87	0.998 848
20 6#	0.84	0.16	0.22	-1.00	-0.168 42	0.998 694
平均						0.999 121

浓度。

pH 计的精度为 0.1, 也就是 20℃ 的实验结束时上清液的 pH 值的范围为 2.9~3.1。通过公式(2)就可以计算出实验完成后, 上清液中的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的浓度为 $2.24 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ 。考虑到 pH 计的精度, $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的浓度范围应该为 $1.12 \times 10^{-3} \sim 4.47 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ 。而实验结束时, 上清液中 Fe 的浓度是 $\sim 0.85 \text{ mg/mL}$, 远远大于理论计算出的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的浓度, 也就是说上清液中的 Fe 绝大部分不是以 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 形式存在, 而是以胶体 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 形式存在的, 以 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 形式存在的 Fe 可以忽略不计。

K_{sp} 是温度的函数, 但在相关工具书中没有查到其他温度的 K_{sp} 。本文假定在 20~46℃ 的温度范围内 K_{sp} 差别不大。同样, 考虑到 pH 计的精度, 46℃ 的实验结束时上清液的 pH 值的范围为 2.1~2.3。以相同的方法计算可以得出上清液中 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的浓度应该为 0.56 mg/mL 。考虑到 pH 计的精度, 范围应该为 $0.28 \sim 1.12 \text{ mg/mL}$ 。而实验结束时, 上清液中 Fe 的总浓度是 $\sim 0.27 \text{ mg/mL}$, 说明上清液中的 Fe 绝大部分是以 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 形式存在的。

当温度升高时, 可能会导致胶体沉淀, 也就是说不同温度下水解得到的上清液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 的形态是有可能不同的。这一理论推理与本实验的结论是一致的——20℃ 实验中的上清液中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$, 而 46℃ 实验中上清液的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 。

3.2 上清液与沉淀间是否达到 Fe 同位素平衡

20℃ 实验中, 不同的水解时间长度(95 天和 130 天) 沉淀分数以及上清液与沉淀之间的 Fe 同位素差异是一致的(表 1), 看起来上清液和沉淀之间已经达到了 Fe 同位素平衡。认真分析后可以发现, 造成这种结果有两种可能性: ① 上清液与沉淀之间 Fe 同位素真正达到了平衡, 上清液和沉淀之间的 Fe 同位素组成不再随着时间发生变化; ② 在 20℃ 时,

$\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 形成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 的速率非常慢, 并且上清液与沉淀之间的同位素交换速率也非常慢, 在 95 天到 130 天这段时间内发生的同位素交换非常小, 以目前仪器的分析精度不能发现。

在水解实验中可能导致 Fe 同位素发生分馏的包括两个过程, 首先就是水解过程发生的瑞利分馏, 另外就是溶解-再沉淀过程中发生的 Fe 同位素平衡分馏。在低温低压下, 大多数同位素交换反应需要很长的时间才能达到平衡(郑永飞等, 2000), 因此, 本文认为水解过程中发生的 Fe 同位素分馏主要是瑞利分馏, 溶解-再沉淀过程中发生的 Fe 同位素交换可以忽略不计。也就是说上清液和沉淀之间并没有达到 Fe 同位素平衡。

3.3 胶体与沉淀物间的同位素分馏

20℃ 时的水解实验结束时, 上清液中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 是 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$, 由瑞利分馏的理论可以知道 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 和沉淀间的瞬时平衡分馏系数间的关系是公式(3):

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{col}} = \delta^{56}\text{Fe}_0 + 1000 \times (\alpha_{\text{col}}^{\text{pre}} - 1) \times \ln f \quad (3)$$

其中, f 为上清液中 Fe 占全 Fe 的分数, $\alpha_{\text{col}}^{\text{pre}}$ 为胶体和沉淀间的瞬时平衡分馏系数, $\delta^{56}\text{Fe}_0$ 为体系中初始的 Fe 同位素组成。本文使用的原始 FeCl_3 作为标准溶液, 因此 $\delta^{56}\text{Fe}_0 = 0$ 。公式(3)可以改写为公式(4):

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{col}} = 1000 \times (\alpha_{\text{col}}^{\text{pre}} - 1) \times \ln f \quad (4)$$

实验结束时 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{col}}$ 和 f (上清液中 Fe 占全 Fe 的分数) 是已知的, 通过公式(4)就可以计算出 20℃ 时胶体形成沉淀过程中 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 之间的瞬时平衡系数为 0.999 121(表 2)。

3.4 溶液(离子)与沉淀物间的同位素分馏

46℃ 时的水解实验结束时, 上清液中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 是 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$, 通过瑞利分馏的理论同样可以得到公式(5), 其中 f 和 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{aq}}$ 已知, 即可计算出 46℃ 时水解过程中 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的瞬时平衡系数为 0.999 260(表 3)。

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{aq}} = 1000 \times (\alpha_{\text{col}}^{\text{pre}} - 1) \times \ln f \quad (5)$$

胶体是介于溶液与沉淀之间的一种物质, 从化学组成上说与沉淀物更为相似。也就是说胶体与沉淀之间的 Fe 同位素分馏系数应该比溶液与沉淀之间的分馏系数小, 而实验的结果却恰恰相反。分馏系数是温度的函数, 温度越高分馏系数越小, 实验得到了 46℃ 时 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的分馏系数, 却无法得到 20℃ 时 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{col}}$ 之间的分馏

系数,但可以肯定的是一定大于 46℃ 时的分馏系数。因此 20℃ 时 $F(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $F(\text{III})_{\text{aq}}$ 之间的分馏系数有可能大于 20℃ 时 $F(\text{III})_{\text{pre}}$ 与 $F(\text{III})_{\text{col}}$ 之间的分馏系数。这一解释需要更多的实验数据来验证。

表 3 46℃ 水解实验分馏系数计算表

Table 3 The results of calculation (α) at 46℃

残余分数 f	沉淀分数	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sup}}$	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{pre}}$	$\ln f$	α	
46 1#	0.27	0.73	0.88	-0.32	-1.316 77	0.999 301
46 2#	0.27	0.73	1.04	-0.40	-1.320 51	0.999 258
46 3#	0.28	0.72	1.05	-0.36	-1.280 13	0.999 180
46 4#	0.27	0.73	0.84	-0.45	-1.313 04	0.999 299
		平均				0.999 260

4 结论

本文首次通过实验研究确认了胶体形成沉淀的过程中会发生 Fe 同位素分馏,也就是说在相同环境下,不同的晶形结构,相同的化学组成的 Fe 同位素组成也可能是不同的。本文通过实验进一步证明了水解过程会发生 Fe 同位素分馏。水解过程中产生的 Fe 同位素分馏主要是瑞利分馏的结果。瞬时平衡分馏系数和沉淀分数都会影响上清液和沉淀之间的 Fe 同位素分馏。不同温度下, $F(\text{III})$ 水解产生的上清液中 $F(\text{III})$ 的形态有可能是不同的,发生的 Fe 同位素分馏也是不同的。因此,在使用水解过程(包括氧化沉淀过程)解释实际地质、环境问题的时候,需要考虑当时环境的温度。

致谢 审稿人老师提出的宝贵意见加深了笔者对实验结果的认识,在此表示真诚的感谢。

References

Anbar A D, Jarzecki A A and Spiro T G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $F(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ and $F(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: implications for iron stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 825-837.

Balistreri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous $F(\text{III})$ oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 311-328.

Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, et al. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated $F(\text{II})$ oxidation and $F(\text{III})$

precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 622-639.

Beard B L, Johnson C M, Cox L, et al. 1999. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 285: 1 889-1 892.

Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of $F(\text{II})$. *Chemical Geology*, 195: 87-117.

Brantley S L, Liermann L J and Bullen T D. 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids[J]. *Geology*, 29(6): 535-538.

Brantley S L, Liermann L J, Guynn R L, et al. 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(15): 3 189-3 204.

Bullen T D, White A F, Childs C W, et al. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation[J]. *Geology*, 29: 699-702.

Butler I B, Archer C, Vance D, et al. 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[J]. *Earth and Planet Science Letter*, 236: 430-442.

Cao Xizhang, Song Tianyou and Wang Xingqiao. 1994. Inorganic Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 493(in Chinese).

Croal L R, Johnson C M, Beard B L, et al. 2004. Iron isotope fractionation by $F(\text{II})$ -oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1 227-1 242.

Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, et al. 2005. Coupled $F(\text{II})$ - $F(\text{III})$ electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 6 698-6 704.

Domagal-Goldman S D and Kubicki J D. 2008. Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5 201-5 216.

Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, et al. 2002. Isotopic fractionation between $F(\text{III})$ and $F(\text{II})$ in aqueous solutions[J]. *Earth and Planet Science Letter*, 195: 141-153.

Johnson C M, Roden E E, Welch S A, et al. 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 963-993.

Hill P S and Schauble E A. 2008. Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1 939-1 958.

Icopini G A, Anbar A D, Ruebush S S, et al. 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption[J]. *Geology*, 32: 205-208.

Polyakov V B. 1997. Equilibrium fractionation of the iron isotopes: estimation from Mössbauer spectroscopy data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4 213-4 217.

Polyakov V B and Mineev S D. 2000. The use of Mössbauer spec-

- troscopy in stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 64 : 849~865.
- Polyakov V B , Clayton R N , Horita J , *et al.* 2007. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals : reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 71 : 3 833 ~ 3 846.
- Skulan J L , Beard B L and Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66(17): 2 995~3 015.
- Tang Suohan , Zhu Xiangkun , Cai Junjun , *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu , Fe and Zn using AGMP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS[J]. *Rock and Mineral Analysis* , 25(1): 5~8(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. *Geological Journal of China Universities* , 12(3): 398 ~ 403(in Chinese with English abstract).
- Teutsch N , von Gunten U , Porcelli D , *et al.* 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 69 : 4 175~4 185.
- von Blanckenburg F , Boettcher M E and Hofmann B. 2001. Iron isotope fractionation in microbial and nonbiological precipitates and the Human body[J]. *EOS Trans AGU* , 82(47): V22D202.
- Walezyk T and von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood[J]. *Science* , 295 : 2 065 ~ 2 066.
- Welch S A , Beard B L , Johnson C M , *et al.* 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 67(22): 4 231~4 250.
- Wiesli R A , Beard B L and Johnson C M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) , siderite and green rust in abiotic systems[J]. *Chemical Geology* , 211 : 343 ~ 362.
- Wiederhold J , Kraemer S M , Teutsch N , *et al.* 2006. Iron Isotope Fractionation during Proton-Promoted , Ligand-Controlled , and Reductive Dissolution of Goethite[J]. *Environmental Science & Technology* , 40 : 3 787~3 793.
- Zhu X K , Guo Y , Williams R J P , *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planet Science Letter* , 200(1~2): 47~62.
- Zhu Xiangkun , Li Zhihong , Zhao Xinmiao , *et al.* 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICPMS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 27(4): 263 ~ 272 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Beijing : Science Press , 44(in Chinese).

附中文参考文献

- 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 1994. *无机化学* [M]. 北京 : 高等教育出版社 , 493.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 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* , 25(1): 5~8.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. 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* , 12(3): 398~403.
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 2008. 铁同位素的 MC-ICPMS 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* , 27(4): 263~272.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. *稳定同位素地球化学* [M]. 北京 : 科学出版社 , 44.