

黄钾铁矾中溴氯的配分行为及对火星沉积岩的启示

常睿^{1,2}, 赵宇鹄^{1*}

1. 中国科学院地球化学研究所, 月球与行星科学研究中心, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zhaoyuyan@mail.gyig.ac.cn

2017-08-25 收稿, 2017-09-29 修回, 2017-09-30 接受, 2018-01-10 网络版发表

国家自然科学基金(41673072)和中国科学院“西部青年学者”项目资助

摘要 美国国家航空航天局机遇号火星车在火星子午线平原的原位样品中探测到Br元素和Br/Cl比值超过3个数量级的波动, 但Br的赋存状态和富集机制却不清楚. 已有的研究发现黄钾铁矾形成时会选择性地富集Br从而造成Br和Cl的分异, 然而对于该过程中Br⁻和Br⁻的地球化学行为还缺乏系统研究. 我们通过25℃下氧化亚铁硫酸盐的方法, 合成了系列具有Br⁻和Cl⁻浓度梯度的黄钾铁矾, 获取了Br⁻和Cl⁻在黄钾铁矾-溶液中的分配规律以及卤素置换对黄钾铁矾结构的影响. 实验结果表明, 在黄钾铁矾生成时Br⁻和Cl⁻具有截然不同的分配行为, 即Br⁻倾向于进入固相而Cl⁻倾向于留存在溶液中. 在相同起始浓度下, 进入黄钾铁矾的Br⁻比Cl⁻高约2个数量级; 当Br⁻和Cl⁻共存于起始溶液时, Br⁻会明显干扰黄钾铁矾对Cl⁻的纳入. Br⁻和Cl⁻置换黄钾铁矾中的羟基位置, 不改变其基本结构. 黄钾铁矾中的Br/Cl比值较初始溶液高约2个数量级. 火星子午线平原富含铁镁硫酸盐矿物的沉积岩中, Br/Cl比值的波动不单受到卤盐蒸发沉淀的影响, 还可能受到成岩过程中铁硫酸盐(例如黄钾铁矾)沉淀及其溶解的控制. 纳入卤素的黄钾铁矾在溶液中的稳定性及其对卤素的释放, 有待进一步研究.

关键词 黄钾铁矾, 火星, 子午线平原, 卤素, Br/Cl 比值, 硫酸盐

美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)机遇号火星车(Opportunity rover)于2004年在火星子午线平原着陆点探测到第一个沉积岩建造(Burns沉积建造)^[1]. 在该建造的岩石露头中, 火星车携带的穆斯堡尔谱仪(Mössbauer Spectrometer)探测到赤铁矿(Fe₂O₃)、黄钾铁矾(KFe₃(SO₄)₂(OH)₆)、铁-、镁-硫酸盐等矿物, 指示着该区域曾经存在过水的活动^[2,3]. 火星车搭载的阿尔法粒子X射线谱仪(APXS)在Burns沉积建造的岩石样品中, 意外发现了广泛分布的Br元素富集, 并呈现超过3个数量级的波动; Br/Cl比值受Br波动的控制, 偏离CI碳质球粒陨石与火星陨石Br/Cl比值的线性关系^[4]. 由于Br元素在玄武质样品中的含量通常低于APXS检测

限(Br~30 ppm)(1 ppm=1 μg/g, 下同), 而在经过溶液作用的样品中含量较高^[5], 因此Br的富集被认为可能与水过程有关, 但Br在火星表面样品中的赋存状态和富集机制目前仍不清楚^[6]. 在子午线平原, 由于缺乏对氯盐或溴盐矿物的直接探测, Rieder等人^[4]与Clark等人^[5]基于APXS和Mössbauer Spectrometer数据的计算认为, 溴的主要存在形式可能为氯盐或溴盐, 或分散在硫酸盐中; 而Cl主要以氯盐形式存在并分散在硫酸盐矿物和溴盐矿物中. 总体而言, Br和Cl在子午线平原主要以-1价的离子形式存在. 与地球以Cl⁻为主的溶液体系不同, 火星子午线平原代表的溶液体系以硫酸根为主^[7], Br⁻和Cl⁻作为相对微量的元素离子, 在火星硫酸溶液演化过程中的配分行为可

引用格式: 常睿, 赵宇鹄. 黄钾铁矾中溴氯的配分行为及对火星沉积岩的启示. 科学通报, 2018, 63: 461-470

Chang R, Zhao Y Y S. Partitioning behavior of Br and Cl during jarosite precipitation and its implications for sedimentary rock on Mars (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 461-470, doi: 10.1360/N972017-00785

能与地球海洋代表的溶液体系演化存在较大差异,因此需要进行系统研究. Zhao等人^[6]在针对Br⁻和Cl⁻在亚铁氧化过程中的地球化学行为研究中发现,当黄钾铁矾从Br⁻和Cl⁻共存的溶液中析出时,会选择性地纳入Br⁻而非Cl⁻,从而造成黄钾铁矾中Br的富集和Br/Cl分异. 因此我们选择黄钾铁矾作为研究火星溴氯分异现象的对象. 然而对于黄钾铁矾形成过程中Br⁻和Cl⁻的分配行为以及纳入卤素离子对黄钾铁矾的化学性质和结构的影响,还缺乏系统研究.

火星子午线平原着陆点没有发现岩浆活动或指示着水热条件的矿物信息^[1]. Burns沉积建造是一套由风成沙丘沉积、沙状岩层、交互层理与重结晶带组成的沉积岩,指示着低温条件下物理风化沉积作用后期伴随地下水与沉积物的水化学反应与重结晶作用. 因此Burns沉积建造的形成,被认为是低温地下水活动的结果^[1,7,8]. 在本实验研究中,我们采用标准温度(25℃)作为实验温度,既能有效保证实验模拟火星的低温过程,又能确保实验的反应速率,标准温度也有利于对实验结果进行热力学数值模拟.

在本研究中,我们通过25℃下氧化亚铁硫酸盐的方法,合成了系列具有Br和Cl浓度梯度的黄钾铁矾样品(包括单溴组、单氯组和溴氯共存组),并通过物相分析和化学组成分析,获取了Br⁻和Cl⁻在黄钾铁矾-溶液中的分配规律以及卤素置换对黄钾铁矾化学性质和结构的影响.

1 材料和方法

1.1 合成实验

本研究采用的黄钾铁矾合成方法与文献[6]类似,并在初始溶液中添加不同起始浓度的Br⁻和Cl⁻. 按添加卤素的情况,将合成的黄钾铁矾分为4类:(1)空白样品(不含Br或Cl的黄钾铁矾);(2)只含Br的样品(Br-黄钾铁矾);(3)只含Cl的样品(Cl-黄钾铁矾);(4)同时含有Br和Cl的样品(Br,Cl-黄钾铁矾). 其中,Br-黄钾铁矾实验中初始Br⁻含量按SO₄²⁻/Br⁻摩尔比8, 6, 4和2设定;Cl-黄钾铁矾实验中初始Cl⁻含量按SO₄²⁻/Cl⁻摩尔比4, 3, 2和1设定;Br,Cl-黄钾铁矾实验中在将SO₄²⁻/Cl⁻摩尔比固定为2的基础上改变Br⁻的含量,初始Cl⁻/Br⁻摩尔比设为2, 4, 10, 25和50,以观察Br⁻对Cl⁻的影响.

每个样品的合成需向0.45 mol/L的硫酸镁溶液中

加入100 g FeSO₄·7H₂O,再依上述设定的初始Br⁻和Cl⁻含量加入相应的KBr和KCl. 烧杯口用石蜡封口膜覆盖,并在封口膜上留出直径2 cm的孔洞用于实验过程中溶液条件的监测并促进氧化. 反应溶液在25℃常压下用磁力搅拌器持续搅拌15 d. 实验结束后,离心分离反应的悬浊液,并将生成的黄钾铁矾固样用18.2 MΩ超纯水反复清洗去掉附着的盐类,之后在室温下风干. 合成实验初始和结束时分别测量溶液pH,并采集适量溶液,用于阴、阳离子的检测. 所采集的溶液立即稀释防止进一步反应.

1.2 固样分析测试方法

(i) X射线衍射分析测试. 固体样品的X射线衍射(X ray diffraction, XRD)数据在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行采集,所用X射线衍射仪由荷兰帕纳科公司制造(型号Empyrean). X射线管阳极材料为铜靶,电压为40 kV,电流为40 mA,所采用波长为1.5419 Å,其2θ测试范围为10°~60°,步长为0.0263°,计数时间为36.465 s.

(ii) 拉曼光谱分析测试. 固体样品的拉曼数据在中国科学院地球化学研究所月球与行星科学研究中心采集,所用显微激光共聚焦拉曼光谱仪由英国Renishaw公司制造(型号InVia). 显微放大20倍,激光波长532 nm,拉曼位移范围是100~4000 cm⁻¹.

(iii) 扫描电子显微镜分析测试. 固体样品的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)数据在中国科学院地球化学研究所月球与行星科学研究中心采集,所用双束扫描电子显微镜由美国FEI公司制造(型号Scios). 在ETD探头下,加速电压为20 kV,显微放大120000倍,工作距离为1.9~7.0 mm.

(iv) X射线荧光光谱分析测试. 合成的黄钾铁矾样品经XRD和Raman鉴定为纯相后,烘干、研磨、压饼,在华东师范大学地理科学学院实验室进行X射线荧光光谱(X ray fluorescence, XRF)测试,所用X射线荧光光谱仪由日本岛津公司制造(型号XRF-1800X). 以结晶紫、氧化铁、溴化钾、硫酸钠的优级纯物质按照一定比例混合配置标样,分别对Br和Cl的定量测量进行4点校正. 合成样品中Br的检测限为0.35 wt%,Cl的检测限为0.13 wt%.

(v) 样品全硫分析测试. 黄钾铁矾的全硫含量在澳实分析检测(广州)有限公司进行测试,所用硫磺测定仪由美国LECO公司制造. 测定方法将试样在感

应炉里灼烧(1350℃), 硫组分生成SO₂气体, 随载气进入红外检测系统, 测定硫的含量. 其精密度相对偏差控制在<5(±2.5)%, 准确度相对误差控制在<3.54(±1.77)%.

(vi) 样品消解. 取黄钾铁矾0.5 g左右, 置于20 mL聚四氟乙烯坩埚中, 用现配制的王水在常温常压下进行消解. 固样完全溶解后, 对消解溶液进行加热蒸干, 直至剩下约1 mL溶液. 待溶液冷却后, 将其转移到100 mL容量瓶中, 并用18.2 MΩ超纯水定容.

1.3 液样分析测试方法

(i) 阴离子色谱(IC)分析测试. 溶液中的阴离子Br⁻, Cl⁻和SO₄²⁻浓度在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室进行测试. 所用阴离子色谱仪由美国DIONEX公司制造(型号DIONEX ICS-90). 通过标准样品校正后, Br⁻浓度测试的标准误差为1.19%, Cl⁻浓度测试的标准误差为2.46%, SO₄²⁻浓度测试的标准误差为2.04%.

(ii) 阳离子原子吸收分光(AAS)分析测试. 溶液样品经4%稀硝酸稀释后, 在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室进行阳离子K⁺,

Fe³⁺, Mg²⁺浓度测试, 所用原子吸收分光光度计由美国PE公司制造(型号AAS900F). 通过标准样品校正后, K⁺浓度测试的平均标准误差为1.14%, Fe³⁺浓度测试的平均标准误差为1.22%, Mg²⁺浓度测试的平均标准误差为1.61%.

2 结果与讨论

2.1 黄钾铁矾的化学组成

合成的黄钾铁矾经XRD和拉曼光谱鉴定均为纯相, 其化学成分及化学式见表1. 合成的黄钾铁矾中Br和Cl含量与初始溶液中Br⁻和Cl⁻浓度的对应关系如图1所示. 在单Br组和Br,Cl组实验中, 初始溶液中的Br⁻浓度与黄钾铁矾中的Br含量均呈显著正相关关系(图1(a)). 在单Cl组实验中初始溶液中的Cl⁻浓度与黄钾铁矾中Cl含量呈正相关关系(图1(b)), 但与单Br组相比, 在相同起始浓度下, Cl-黄钾铁矾中的Cl比Br-黄钾铁矾中的Br低了2个数量级. 在Br,Cl组实验中, 当初始溶液中Cl⁻保持恒定而Br⁻逐渐增多时, 生成的黄钾铁矾中Cl的含量相应减少(图1(b)). 溶液中的Br⁻对Cl⁻进入黄钾铁矾存在明显干扰.

表1 合成黄钾铁矾的化学成分及化学式^{a)}

Table 1 Chemical composition and formula of synthesized jarosite

样品编号	初始摩尔比	Br (wt%)	Cl (wt%)	S (wt%)	K (wt%)	Fe (wt%)	Mg (ppm)	化学式
K-BL	-	-	-	13.30	6.83	27.54	54.00	K _{0.84} Fe _{2.38} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.98}
	SO ₄ ²⁻ :Br ⁻							Br-黄钾铁矾
Br-01	8:1	5.34	-	13.35	7.17	27.36	21.65	K _{0.88} Fe _{2.35} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.62} Br _{0.32}
Br-02	6:1	6.34	-	13.60	7.25	27.25	21.97	K _{0.87} Fe _{2.30} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.40} Br _{0.37}
Br-03	4:1	8.04	-	13.20	7.26	19.36	23.09	K _{0.90} Fe _{1.68} (SO ₄) ₂ (OH) _{1.47} Br _{0.49}
Br-04	2:1	11.24	-	13.40	7.53	26.75	25.46	K _{0.92} Fe _{2.29} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.13} Br _{0.67}
	SO ₄ ²⁻ :Cl ⁻ :Br ⁻							Br,Cl-黄钾铁矾
Br,Cl-01	8:4:0.08	1.06	0.26	13.15	7.52	26.73	27.63	K _{0.94} Fe _{2.33} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.84} Br _{0.065} Cl _{0.036}
Br,Cl-02	8:4:0.16	1.80	0.25	13.00	7.55	23.49	26.87	K _{0.95} Fe _{2.07} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.03} Br _{0.111} Cl _{0.035}
Br,Cl-03	8:4:0.4	3.27	0.21	13.25	7.41	27.22	88.97	K _{0.92} Fe _{2.36} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.77} Br _{0.198} Cl _{0.029}
Br,Cl-04	8:4:1	5.68	0.19	13.45	7.52	26.33	28.84	K _{0.92} Fe _{2.25} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.30} Br _{0.339} Cl _{0.026}
Br,Cl-05	8:4:2	7.66	0.15	13.05	7.49	26.49	27.32	K _{0.94} Fe _{2.33} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.44} Br _{0.471} Cl _{0.020}
	SO ₄ ²⁻ :Cl ⁻							Cl-黄钾铁矾
Cl-01	4:1	-	0.17	13.20	7.44	27.33	21.89	K _{0.92} Fe _{2.38} (SO ₄) ₂ (OH) _{4.03} Cl _{0.023}
Cl-02	3:1	-	0.22	13.00	7.41	26.85	24.50	K _{0.93} Fe _{2.37} (SO ₄) ₂ (OH) _{4.02} Cl _{0.030}
Cl-03	2:1	-	0.29	13.15	7.60	26.47	25.97	K _{0.95} Fe _{2.31} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.84} Cl _{0.040}
Cl-04	1:1	-	0.42	13.00	7.64	26.06	30.15	K _{0.96} Fe _{2.30} (SO ₄) ₂ (OH) _{3.81} Cl _{0.058}

a) 在Br-黄钾铁矾和Br,Cl-黄钾铁矾实验组中, 初始溶液中Br⁻浓度随样品编号的增加而增大; 在Cl-黄钾铁矾实验组中, 初始溶液中Cl⁻浓度随样品编号的增加而增大. 黄钾铁矾化学式以硫酸根的单位摩尔数为2进行标准化计算. 表中“-”表示该样品该项数据无值

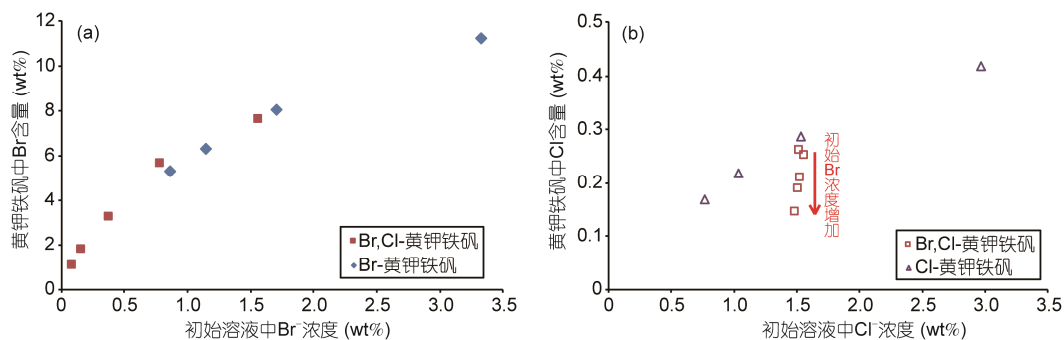


图1 Br和Cl在黄钾铁矾中含量与初始溶液中浓度的关系图。(a) Br在黄钾铁矾中含量与初始溶液中Br⁻浓度的关系;(b) Cl在黄钾铁矾中含量与初始溶液中Cl⁻浓度的关系。图中数据点横坐标的标准误差Br⁻为1.19%, Cl⁻为2.46%, 由于误差范围小于数据点大小, 故未在图上标注

Figure 1 The correlation of Br and Cl contents in synthesized jarosite and their concentrations in initial solutions. (a) The relationship between Br content in jarosite and initial Br⁻ in solution; (b) the relationship of Cl content in jarosite and initial Cl⁻ in solution. The analytical errors of Br⁻ and Cl⁻ are 1.19% and 2.46%, respectively. The errors are not marked on the figure since they are ranged less than the data points

2.2 Br和Cl在黄钾铁矾和溶液间的分配系数

通过计算实验结束时溶液中Br⁻和Cl⁻的浓度和生成的黄钾铁矾中Br与Cl含量的比值, 可以得到Br和Cl在黄钾铁矾和溶液间的分配系数。计算公式为: $D = C_s / C_{aq}$, 其中 C_s 代表黄钾铁矾中元素的含量, C_{aq} 代表溶液中元素的离子浓度。当黄钾铁矾生成时, $D_{Br} > 1$ 而 $D_{Cl} < 1$, 即存在于溶液中的Br⁻倾向于进入黄钾铁矾, 而Cl⁻倾向于留存于溶液中。Br和Cl在黄钾铁矾和溶液间的分配系数与初始溶液中Br⁻和Cl⁻浓度的关系如图2所示。

在单Br组实验中, Br的分配系数随初始溶液中Br⁻浓度的增加而减少; 在Br, Cl组实验中, Br的分配系数随初始溶液中Br⁻浓度的增加呈指数关系显著减少(图2(a))。在单Cl组实验中, Cl的分配系数随初始溶液中Cl⁻浓度的增加而减小; 在Br, Cl共存体系中, 当

初始溶液中Cl⁻浓度恒定且Br⁻/Cl⁻比逐渐增加时, Cl在黄钾铁矾中的分配系数随着初始Br⁻/Cl⁻比的增加而减小(图2(b))。因此, Cl⁻在黄钾铁矾中的分配行为受溶液中共存的Br⁻影响, 影响程度取决于初始的Br/Cl比值。Br⁻和Cl⁻在黄钾铁矾中的分配行为以Br⁻为主导。

2.3 含卤素黄钾铁矾的物相特征

(i) XRD分析结果。图3为合成样品的XRD数据图, 均与黄钾铁矾标准XRD谱图一致。图3(a1)~(c1)中15.5°, 17.5°, 图3(a2)~(c2)中29.0°, 31.3°以及图3(a3)~(c3)中46.9°处, 含卤素黄钾铁矾样品比空白样品的峰值均向右偏移0.1°~0.2°; 在图3(a3)~(c3)中47.6°处, 随样品中卤素含量的升高, 该处峰值向右偏移量越大, 但较空白样品的偏移量最大不超过0.2°。

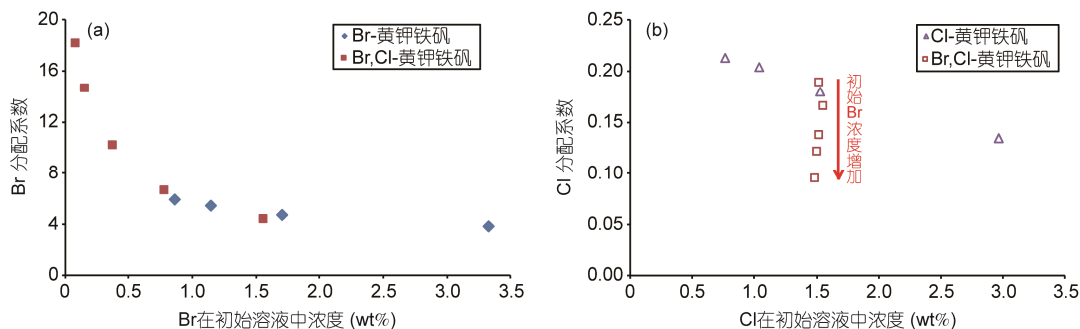


图2 黄钾铁矾中Br和Cl的分配系数与初始溶液中浓度的关系图。(a) Br的分配系数与初始溶液中Br⁻浓度关系;(b) Cl的分配系数与初始溶液中Cl⁻浓度关系。图中数据点横坐标的标准误差Br⁻为1.19%, Cl⁻为2.46%, 由于误差范围小于数据点大小, 故未在图上标注

Figure 2 The relationship between distribution coefficients of Br and Cl in jarosite-solution system and their initial concentrations in solutions. (a) The relationship between distribution coefficient D_{Br} and initial Br⁻ concentration in solution; (b) the relationship between distribution coefficient D_{Cl} and initial Cl⁻ concentration in solution. The analytical errors of Br⁻ and Cl⁻ are 1.19% and 2.46%, respectively. The errors are not marked on the figure since they are ranged less than the data points

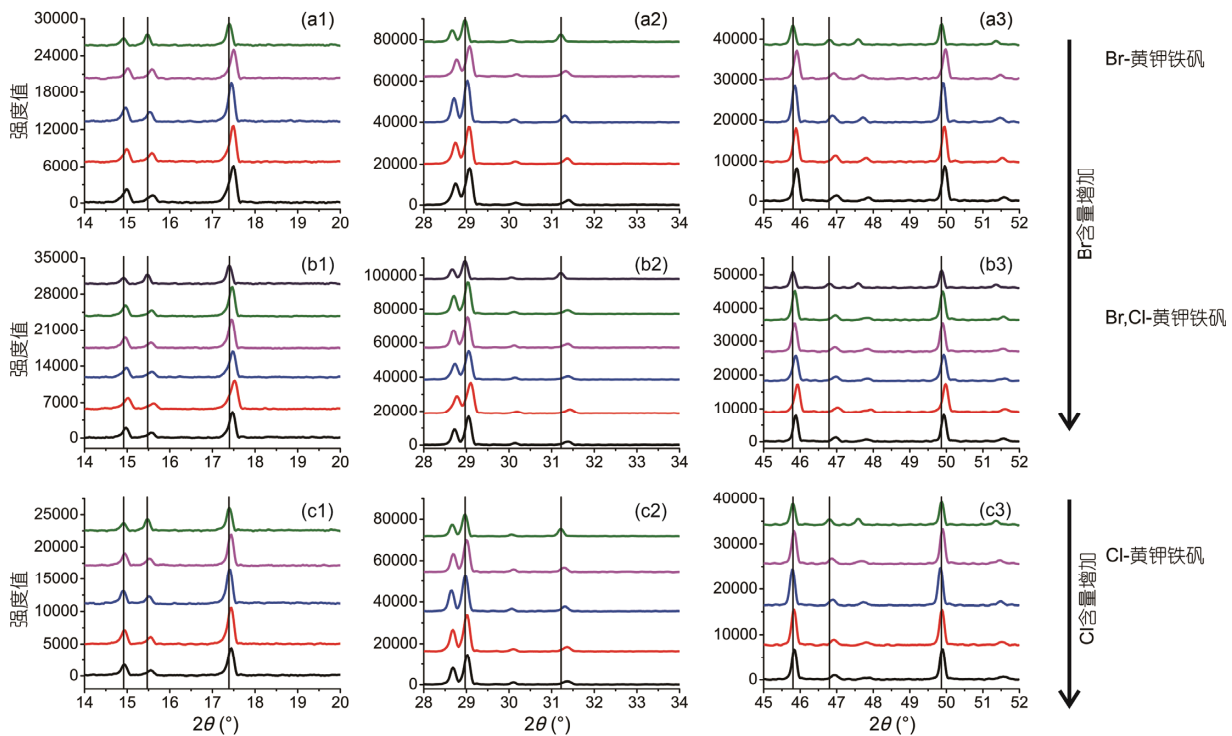


图3 实验合成黄钾铁矾样品XRD数据图。(a1)~(a3) Br-黄钾铁矾；(b1)~(b3) Br,Cl-黄钾铁矾；(c1)~(c3) Cl-黄钾铁矾。每类样品的谱图分为3段比较，(a1)~(c1)中 $2\theta=14^\circ\sim 19^\circ$ ；(a2)~(c2)中 $2\theta=28^\circ\sim 33^\circ$ ；(a3)~(c3)中 $2\theta=45^\circ\sim 51^\circ$ 。每幅图中最顶端为空白样品，其余为含卤素样品，由上至下Br或Cl含量逐渐升高

Figure 3 XRD patterns of synthesized jarosite in this study. (a1)~(a3) Br-jarosite; (b1)~(b3) Br,Cl-jarosite; (c1)~(c3) Cl-jarosite. The XRD patterns of each category of jarosite were divided into three continuous parts. (a1)~(c1) $2\theta=14^\circ\sim 19^\circ$; (a2)~(c2) $2\theta=28^\circ\sim 33^\circ$; (a3)~(c3) $2\theta=45^\circ\sim 51^\circ$. In each figure, the top one is halogen free sample (blank), the following halogen bearing samples containing increasing Br and Cl contents from top to bottom

(ii) 拉曼光谱分析结果。合成的黄钾铁矾均呈现较标准的拉曼光谱谱图，谱线清晰，背景较低(图4)。其中，拉曼位移为 $100\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的光谱信息(图4(a1)~(c1))代表黄钾铁矾晶格的基本结构，拉曼位移为 $950\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 的光谱信息(图4(a2)~(c2))代表黄钾铁矾中 SO_4^{2-} 的特征信息，这两段谱图中所有特征峰位置均未因黄钾铁矾纳入卤素离子而发生偏移或波形变化，故 Br^- 和 Cl^- 的进入并未改变黄钾铁矾的基本结构和结构中 SO_4^{2-} 的性质。拉曼位移为 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 的光谱信息(图4(a3)~(c3))代表黄钾铁矾晶格中 $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的特征信息，这段谱图中特征峰位置虽未发生偏移，但位于 3400 cm^{-1} 处的特征峰峰高随样品中卤素含量增加而逐渐降低，说明 Br^- 和 Cl^- 的进入会影响黄钾铁矾结构中的羟基， Br^- 和 Cl^- 对应替换了矿物中的羟基位置。

(iii) 合成黄钾铁矾的SEM形貌特征。合成的黄钾铁矾形貌特征如图5所示。黄钾铁矾颗粒粒径平均为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。不含卤素的空白样品呈相对较好的四方双

锥或三方双锥状(图5(g))，而含有卤素的样品(Br-黄钾铁矾、Br,Cl-黄钾铁矾、Cl-黄钾铁矾；图5(a)~(f))，晶体多呈聚集形态，晶形较好的单颗粒较少。卤素的加入使黄钾铁矾更倾向于以聚集形态产出。

2.4 对火星沉积岩的指示意义

表2对比了Br,Cl-组实验中初始溶液和生成的黄钾铁矾中的Br/Cl比值。黄钾铁矾选择性的富集Br，使生成的黄钾铁矾中Br/Cl比值较初始溶液中高约2个数量级。如图6所示，黄钾铁矾的Br/Cl比值与初始溶液的Br/Cl比值可拟合为二次方程(1)：

$$R_s = -16.104R_{aq}^2 + 66.38R_{aq}, \quad (1)$$

其中， R_s 代表黄钾铁矾的Br/Cl比值， R_{aq} 代表初始溶液的Br/Cl比值， $R^2=0.9995$ 。

若在拟合方程式(1)中代入比模拟实验设定更低的起始溶液Br/Cl比值，例如0.001, 0.006和0.01，可以计算出生成的黄钾铁矾中Br/Cl比值分别为0.066, 0.398和0.662。如图6中插图所示，当初始溶液中Br/Cl

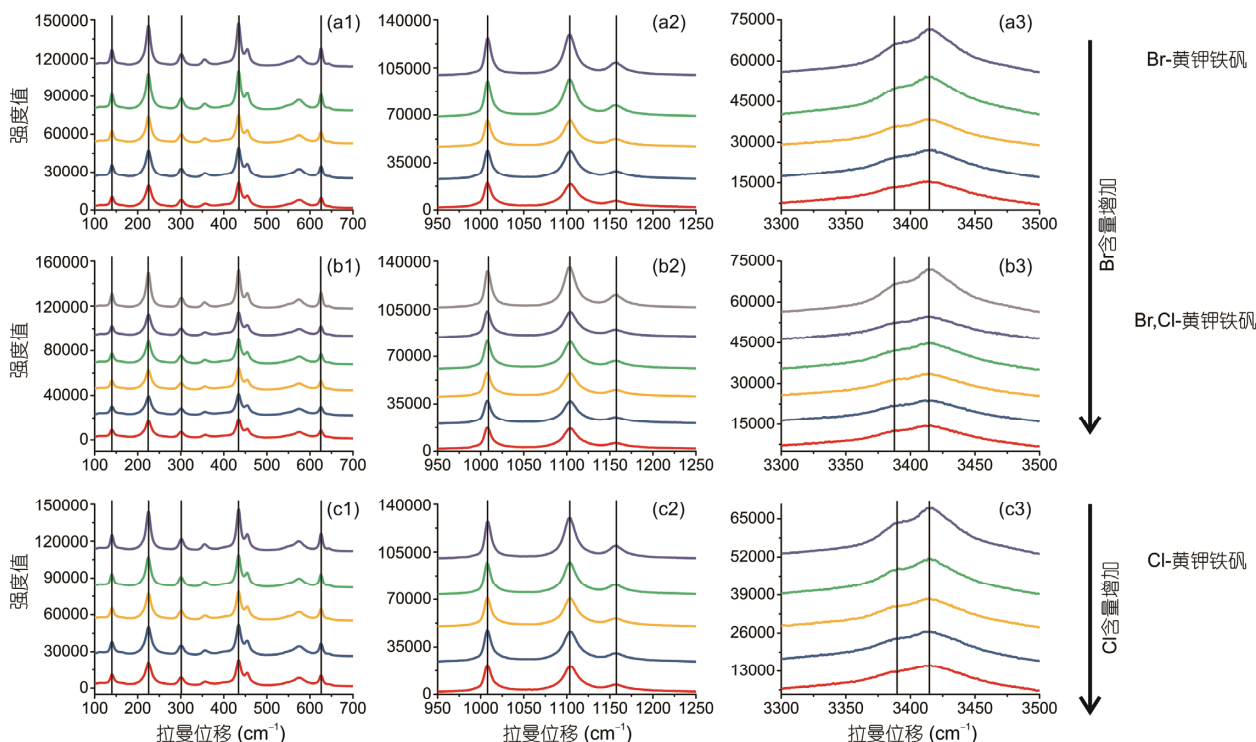


图4 实验合成黄钾铁矾样品Raman数据图。(a1)~(a3) Br-黄钾铁矾;(b1)~(b3) Br,Cl-黄钾铁矾;(c1)~(c3) Cl-黄钾铁矾。每类样品的谱图分为3段比较,(a1)~(c1) Raman光谱位移 100~700,代表黄钾铁矾晶格的基本结构;(a2)~(c2) Raman光谱位移 950~1250,具有SO₄²⁻的特征信息;(a3)~(c3) Raman光谱位移 3300~3500,具有OH/H₂O的特征信息。每幅图中最顶端为空白样品,其余为含卤素样品,由上至下Br或Cl含量逐渐升高
Figure 4 Raman spectra of synthesized jarosite in this study. (a1)~(a3) Br-jarosite; (b1)~(b3) Br,Cl-jarosite; (c1)~(c3) Cl-jarosite. Raman spectra of each category of jarosite were divided into three parts. (a1)~(c1) Raman shift range 100~700 cm⁻¹, represent the fundamental vibration of jarosite; (a2)~(c2) Raman shift range 950~1250 cm⁻¹, represent the sulfate radical information of jarosite; (a3)~(c3) Raman shift range 3300~3500 cm⁻¹, represent hydroxyl and water information of jarosite. In each figure, the top one is halogen free sample (blank), the following halogen bearing samples containing increasing Br and Cl contents from top to bottom

<0.01时,生成的黄钾铁矾中Br/Cl比值与初始溶液中的Br/Cl比值呈一次线性关系,如方程(2)所示:

$$R_s = 66.237R_{aq}, \quad (2)$$

其中, R_s 代表黄钾铁矾中Br/Cl比值, R_{aq} 代表初始溶液中Br/Cl比值, $R^2=1$ 。

当Br⁻和Cl⁻存在于含铁硫酸盐溶液中并沉淀生成黄钾铁矾时,黄钾铁矾可以有效地富集比溶液高2个数量级的Br⁻,并将矿物中的Br/Cl比值也相应提高2个数量级。

子午线平原Burns Formation建造剖面中10个RAT(火星车机械臂打磨工具)样品分别为Tennessee, Kentucky, Virginia, Ontario, Grindstone, Millstone, Diamond-Jenness-Holman3-1, Diamond-Jenness-Holman3-2和MacKenzie,其中Br含量为9~74 ppm,Cl含量在0.60 wt%~1.98 wt%之间波动,Br/Cl比值最高值为0.0124,最低值为0.0005(<http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/>

mer/geo_mer_datasets.htm)。这些样品全岩中黄钾铁矾所占比例约为10 wt%,赤铁矿约为6 wt%^[7]。若假设这些样品中的高Br含量全由黄钾铁矾贡献,则形成这些样品的初始溶液中,Br/Cl比为0.00008~0.0019,溶液中的Br⁻含量可以低至0.03~0.83 ppm。

由于该沉积建造剖面中Br和Cl的含量在具有相对恒定黄钾铁矾的样品中波动,说明不能简单地用同沉积过程形成黄钾铁矾来解释剖面中的Br/Cl比值变化。蒸发形成的卤盐和成盐过程形成的黄钾铁矾都可能对Br/Cl比值产生影响。该沉积剖面曾经历多期次地下水作用^[1],可能改变Br和Cl的分布和赋存状态^[7]。在子午线平原,由于缺乏对氯盐或溴盐矿物的直接探测,对于Br,Cl的存在形式通常默认以卤盐形式存在,特别是Br⁻,以替代的形式进入氯盐或在溶液蒸发后期作为溴盐析出^[4,5]。虽然Clark等人^[5]也提到Cl和Br的可能存在形式除了卤盐外,还可以分

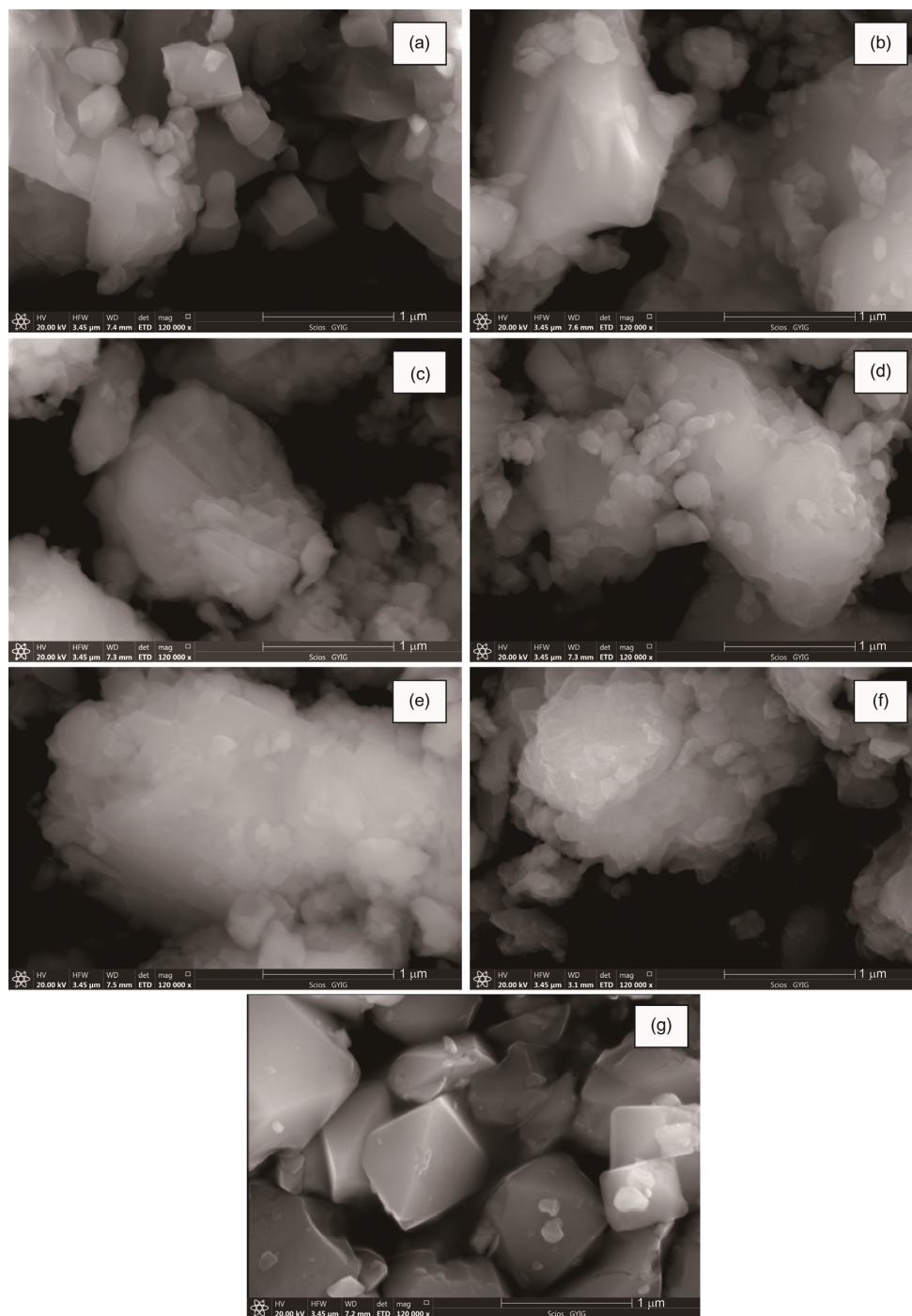


图5 实验合成黄钾铁矾样品形貌SEM数据图。(a) 样品Br-01; (b) 样品Br-04; (c) 样品Br,Cl-01; (d) 样品Br,Cl-05; (e) 样品Cl-01; (f) 样品Cl-04; (g) 空白样品K-BL。(a)~(f)中在低温条件下合成的含卤素样品多黏结呈团状,部分可见锥状晶面;(g)中在低温条件下合成的空白样品呈相对较好的四方双锥或三方双锥状

Figure 5 SEM images for morphology of synthesized jarosite. (a) Sample Br-01; (b) sample Br-04; (c) sample Br,Cl-01; (d) sample Br,Cl-05; (e) sample Cl-01; (f) sample Cl-04; (g) blank sample K-BL. (a)~(f) Halogen bearing jarosite, and they prefer to be agglomerate with little conical crystal faces. (g) Halogen free jarosite in well tetragonal bipyramid or trigonal bipyramid

散进入硫酸盐中,并且Br还可能以含氧酸盐(溴酸盐)形式存在,但针对Cl和Br在硫酸盐体系中的地球化

学行为一直缺乏认识。Marion等人^[9]通过数值模拟研究了Burns沉积建造中Br/Cl比值,认为Burns建造剖

表 2 Br,Cl-黄钾铁矾实验组中初始溶液和生成固相中Br/Cl比值对照

Table 2 Fractions of Br/Cl ratios between Br,Cl-jarosite solids and initial solutions

样品编号	Br/Cl质量比- 初始溶液	Br/Cl质量比- 黄钾铁矾	Br/Cl _{(黄钾铁矾)/} Br/Cl _(初始溶液)
Br,Cl-01	0.05	4.06	76.55
Br,Cl-02	0.10	7.11	69.80
Br,Cl-03	0.25	15.46	62.79
Br,Cl-04	0.52	29.76	57.33
Br,Cl-05	1.05	52.09	49.51

面上样品的Br/Cl比值随样品所处层位的上升而增大,符合地下水涌所形成卤盐的模式,说明地下水向上蒸发迁移使盐类物质向上富集,从而导致Br⁻和Cl⁻向上富集和Br/Cl比值的增加. 但该研究仅考虑了蒸发形成的卤盐,并未考虑铁硫酸盐或铁氧化物的影响. 本研究和Zhao等人^[6]的实验中所观察到的黄钾铁矾沉淀时Br⁻和Cl⁻截然不同的配分行为以及黄钾

铁矾对Br选择性的富集,指示着在硫酸盐为主导的溶液体系中,除了卤盐外,硫酸盐也可以是富含高Br信号并造成Br/Cl分异的影响因素. 虽然Burns沉积建造剖面中几个样品均含有等量约10%的黄钾铁矾^[7],但由于形成的黄钾铁矾在溶液条件不稳定,会分解生成更稳定的赤铁矿^[7,10]. Burns沉积建造中赤铁矿含量约为6%,其中球状赤铁矿的含量不低于赤铁矿总量的50%^[7]. Sefton-Nash和Catling^[10]的数值模拟研究认为该沉积剖面中球状赤铁矿中的铁主要源自黄钾铁矾分解. 根据Sefton-Nash和Catling的计算模型^[10],1 mol黄钾铁矾分解时会生成1.5 mol球状赤铁矿,若Burns沉积建造中3%的球状赤铁矿全部来自于黄钾铁矾,那么需要消耗约6%的黄钾铁矾. 虽然目前难以确定剖面中不同层位的样品是否经历过不同程度的水岩改造,但剖面中最初沉积的黄钾铁矾可能高于探测到的比重,达到全岩比重的16%. 因此,在这套沉积岩中,除了蒸发形成卤盐外,黄钾铁矾可能是影响Br/Cl比值的重要因素. 然而目前对于含有卤素

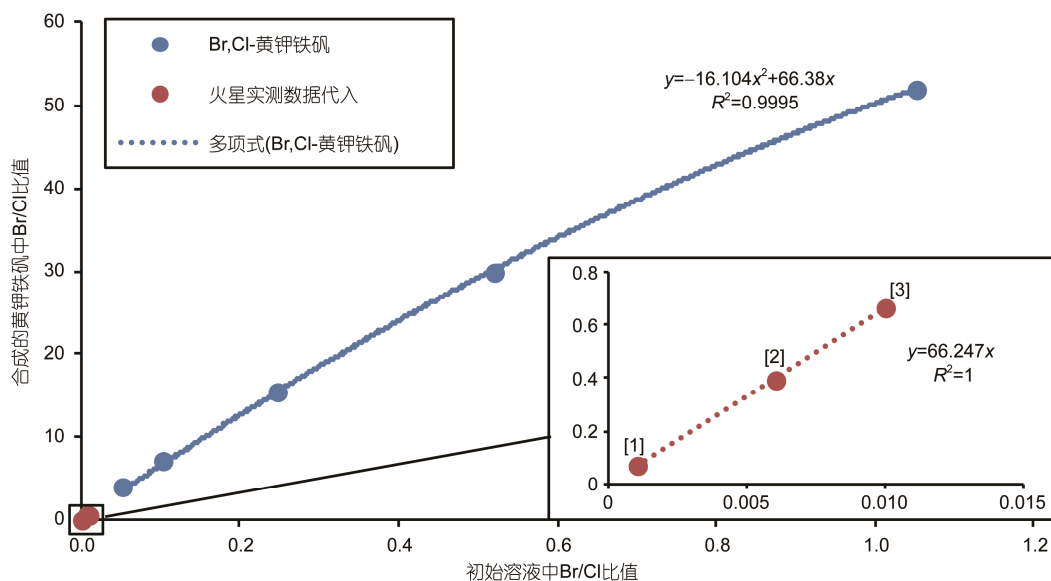


图 6 黄钾铁矾中Br/Cl比值与初始溶液中Br/Cl比值的关系. “Br,Cl-黄钾铁矾”数据为本研究实验数据. “火星实测数据代入”为以火星实测全岩数据为“初始溶液中Br/Cl比值”代入本研究实验数据得到的拟合方程得到相应“合成的黄钾铁矾中Br/Cl比值”,点[1]为将初始溶液中Br/Cl比值设定为0.001(火星子午线平原最低Br/Cl丰度比),点[2]为将初始溶液中Br/Cl比值设定为0.006(全火星Br/Cl丰度比),点[3]为将初始溶液中Br/Cl比值设定为0.01(火星子午线平原平均Br/Cl丰度比). 图中以火星全岩固相中Br/Cl比值代表初始溶液中Br/Cl比值,根据本研究的计算模型,在火星黄钾铁矾生成时溶液中实际Br/Cl比值比全岩中略低

Figure 6 Correlation of Br/Cl ratios between synthesized jarosite and initial solutions. The blue points are experimental data of this study, the red points are Mars *in situ* analyses obtained by opportunity rover. We use the bulk rock composition data of Meridiani Planum outcrop as the “Br/Cl ratio in initial solution” to substitute into the equation. Data point [1] sets Br/Cl ratio of initial solution as 0.001 which represents the lowest Br/Cl ratio in Meridiani Planum on Mars; data point [2] sets Br/Cl ratio in initial solution as 0.006 which represents the Br/Cl ratio of bulk Mars; data point [3] sets Br/Cl ratio in initial solution as 0.01 which represents the average Br/Cl ratio in Meridiani Planum on Mars. According to our observation of enrichment of Br over Cl during jarosite precipitation, Br/Cl ratio of initial brine which generates the Burns formation, should be lower than that of measured in the outcrop

的黄钾铁矾的溶解以及溶解时对Br⁻和Cl⁻的释放还缺乏了解,难以进一步限定黄钾铁矾对Burns建造样品中溴氯含量波动的贡献。

综合而言,我们的实验表明,当试图解释火星子午线平原沉积岩中Br/Cl比值的变化时,除了考虑蒸发形成的卤盐外,还需考虑黄钾铁矾对Br优先富集这一重要的影响因素。

3 结论

通过25℃下氧化亚铁硫酸盐的方法,可以合成一系列具有Br⁻和Cl⁻浓度梯度的黄钾铁矾。在黄钾铁矾生成时Br⁻和Cl⁻具有截然不同的分配行为,即Br⁻倾

向于进入固相而Cl⁻倾向于留存在溶液中。在相同起始浓度下,进入黄钾铁矾的Br⁻比Cl⁻高约2个数量级;当Br⁻和Cl⁻共存于起始溶液时,Br⁻会明显干扰黄钾铁矾对Cl⁻的纳入。合成的黄钾铁矾结晶度较好,拉曼光谱表明Br⁻和Cl⁻主要影响黄钾铁矾原有的羟基位置,并不改变矿物的基本结构或影响硫酸根位置。黄钾铁矾中的Br/Cl比值较初始溶液高约2个数量级。火星子午线平原富含铁镁硫酸盐矿物的沉积岩中,Br/Cl比值的变化不单受到卤盐蒸发沉淀的影响,还可能受到成岩过程中铁硫酸盐(例如黄钾铁矾)沉淀和溶解的控制。纳入卤素的黄钾铁矾在溶液中的稳定性及其对卤素的释放,有待进一步研究。

参考文献

- 1 Grotzinger J P, Arvidson R E, Bell J F, et al. Stratigraphy and sedimentology of a dry to wet eolian depositional system, Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 240: 11–72
- 2 Klingelhofer G, Morris R V, Bernhardt B, et al. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer. *Science*, 2004, 306: 1740–1745
- 3 Morris R V, Klingelhofer G, Schroder C, et al. Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Meridiani Planum, Mars: Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits. *J Geophys Res*, 2006, 111: E12S15, doi: 10.1029/2006JE002791
- 4 Rieder R, Gellert R, Anderson R C, et al. Chemistry of rocks and soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Science*, 2004, 306: 1746–1749
- 5 Clark B C, Morris R V, McLennan S M, et al. Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 240: 73–94
- 6 Zhao Y Y S, McLennan S M, Schoonen M A A. Behavior of bromide, chloride, and phosphate during low-temperature aqueous Fe(II) oxidation processes on Mars. *J Geophys Res*, 2014, 119: 998–1012
- 7 McLennan S M, Bell J F, Calvin W M, et al. Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 240: 95–121
- 8 Squyres S W, Grotzinger J P, Arvidson R E, et al. *In situ* evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 2004, 306: 1709–1714
- 9 Marion G M, Catling D C, Kargel J S. Br/Cl partitioning in chloride minerals in the Burns formation on Mars. *Icarus*, 2009, 200: 436–445
- 10 Sefton-Nash E, Catling D C. Hematitic concretions at Meridiani Planum, Mars: Their growth timescale and possible relationship with iron sulfates. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 269: 366–376

Summary for “黄钾铁矾中溴氯的配分行为及对火星沉积岩的启示”

Partitioning behavior of Br and Cl during jarosite precipitation and its implications for sedimentary rock on Mars

Rui Chang^{1,2} & Yuyansara Zhao^{1*}

¹ Center for Lunar and Planetary Sciences, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: zhaoyuyan@mail.gyig.ac.cn

National Aeronautics and Space Administration (NASA)'s Opportunity rover landed at Meridiani Planum on Mars in 2004, and discovered the first sedimentary record on Mars called Burns formation. The detection of magnesium- and iron- sulfates, jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), and hematite (Fe_2O_3) in the outcrop of Burns formation indicates that aqueous activities have been once present in this region. The Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) onboard the rover detected enrichment of elemental Br in rock and soil samples which varied by three orders of magnitude, and primarily controlled the variations of Br/Cl ratios in these samples. Although aqueous related processes have been suggested to explain the enrichment of Br, the speciation of Br and the mechanisms for Br variations are poorly constrained. Jarosite has been reported to be able to preferentially incorporate Br^- over Cl^- during precipitation, and result in Br enrichment and Br/Cl fractionation. However, the partitioning behavior of Br^- and Cl^- during jarosite formation and how the incorporation of halogens would influence properties of jarosite are not well known. In this work, we synthesized a series of halogen bearing jarosite with Br^- and Cl^- concentration gradients by oxidation of ferrous sulfate at room temperature. After synthesis, we used X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometer, infrared spectrometer (IR), scanning electron microscope (SEM) to analyze structure information and surface morphology of jarosite solids. Anion and cation concentrations in solution and solid were analyzed by ion chromatography (IC), atomic absorption spectrophotometer (AAS) and X-ray fluorescence (XRF). Our work shows that Br and Cl contents in the synthesized jarosite are positively correlating with its initial concentrations in solutions. Starting at the same concentrations in solution, incorporation of Br^- in jarosite is about two orders of magnitude higher than that of Cl^- . Coexisting Br^- can significantly interfere with Cl^- partitioning into jarosite. The distribution coefficients of Br^- and Cl^- are negatively correlated with their initial concentrations in solutions, and in the Br^- and Cl^- coexisting setting, the distribution coefficients of Cl^- decrease as the initial Br^- concentration increase in the solution. Therefore, during precipitation of jarosite, Br^- prefers to participate into jarosite while Cl^- prefers to remain in solution. Incorporation of halide anions into jarosite directly affected the range of hydroxyl and water in Raman spectra, indicating that Br^- and Cl^- substitute for OH position in jarosite without changing its fundamental structure. We calculated that in our experiment settings, Br/Cl ratios in jarosite are about two orders of magnitude higher than that of initial solutions. Therefore, if jarosite precipitates from a brine containing Br^- and Cl^- , it can enrich Br over Cl and bearing significant higher Br/Cl ratio signature comparing to the initial brine. For sedimentary outcrop composed of substantial amount of jarosite, Br/Cl ratios may not be controlled solely by evaporation and precipitation of halide evaporites, but might also be influenced by precipitation and dissolution of halogen bearing jarosite. The aqueous stability of halogen bearing jarosite and the possible release of halide anions during jarosite dissolution require further evaluation.

jarosite, Mars, Meridiani Planum, halogen, Br/Cl ratio, sulfate

doi: 10.1360/N972017-00785