

# 第四纪察尔汗地区石盐沉积中的 氯同位素组成

王庆忠 肖应凯 刘卫国 周引民

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘 要** 采用基于  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  离子的正热电离质谱高精度测定氯同位素方法(在 95% 的置信水平时, 测定精度为 0.02%), 测定了柴达木盆地察尔汗盐湖 ZK-8904 钻孔原生石盐和次生石盐中氯同位素组成。研究表明五万年以来察尔汗地区氯同位素组成  $\delta^{37}\text{Cl}$  的变化范围为  $-1.157 \sim -0.379\text{‰}$  (SMOC)。根据氯同位素组成的变化规律并结合 ZK-8904 钻孔中氮氧同位素组成, 推断出在此期间察尔汗盐湖至少经历了三次较大规模的淡化。冰后期和增温干旱期的两次湖水淡化对现代盐湖的形成起到了重要的作用, 同时也复证了该地区的古气候演化模式。

**关键词** 氯 同位素 石盐 质谱

氯在自然界中存在着两种稳定同位素,  $^{37}\text{Cl}$  和  $^{35}\text{Cl}$ 。早期的研究工作<sup>[1]</sup>由于仪器分析精度的限制, 未能发现自然界中氯的同位素丰度比( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ )的变化, 所以一直未能在地质和环境科学等领域中得到应用。但自 Kaufman<sup>[2]</sup>等采用  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  离子的电子轰击法测定氯同位素比值以后, 由于提高了测定氯同位素比值的精度, 才使得氯稳定同位素在地质等领域的应用有了突破; 他曾对石盐、热液水和地下水中的氯同位素组成进行了测定, 并提出在自然界中氯同位素组成的变化对于由扩散控制的体系有着重要的意义。之后, 国外许多学者<sup>[3-5]</sup>也探讨和研究了自然界中氯同位素组成在地质、地球化学和环境科学等领域的应用。近年来, 肖应凯<sup>[6]</sup>等在系统深入研究石墨热离子发射特性的基础上, 建立了基于  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  离子的正热电离质谱高精度测定氯同位素的方法, 并对柴达木盆地部分盐湖氯同位素组成及其同位素效应进行了研究<sup>[7-9]</sup>, 结果表明: 在卤水的析盐过程中,  $^{37}\text{Cl}$  优先进入固相而造成液相中  $^{37}\text{Cl}$  的贫化。我们采用该方法测定了柴达木盆地察尔汗地区<sup>[7]</sup>ZK-8904 钻孔原生石盐和次生石盐沉积物中氯同位素组成, 并结合氢和氧同位素组成<sup>[8]</sup>变化对该地区的盐湖演化进行了初步的探讨和研究。湖区的地理位置和 1989 年所采集的 ZK-8904 钻孔位置见图 1。

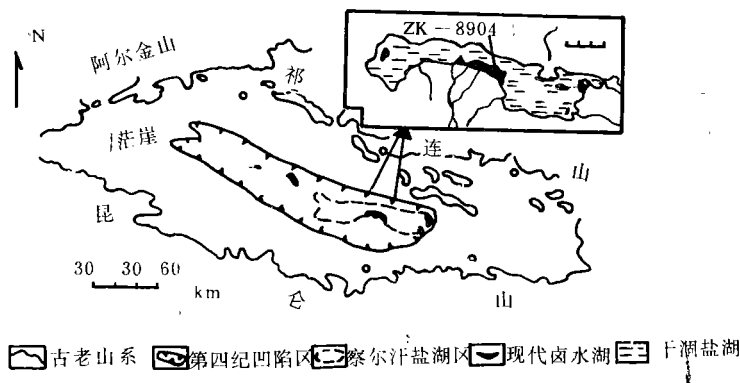


图 1 察尔汗盐湖地理概况及 ZK-8904 钻孔位置图

# 实 验 方 法

## 1 质谱计及试剂

同位素测定在一台英制 VG354 型固体源单聚焦质谱计上自动完成, 其磁场偏角为  $90^\circ$ , 轨道半径为 27cm, 其色散效应为 54cm, 装有五个间距可调的法拉第接收器, 中心接收器上还装有 Daly 检测器, 一次可同时装入 16 个样品。

本实验采用光谱纯纯度为 99.99% 的  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  固体, 用光谱纯石墨和 80% 的乙醇溶液混合制成石墨悬浮液。

## 2 样品的预处理

取钻孔不同层位一定量的原生石盐和次生石盐, 用无水乙醇冲洗抽滤干净。

## 3 样品制备

取 20—40mg 的石盐溶解在 0.5—1.0ml 的亚沸蒸馏水中配制成溶液, 将 0.5g 干  $\text{Ba}^+$  型阳离子树脂和 0.5g 干  $\text{H}^+$  型阳离子交换树脂放入溶液中, 5 分钟后除去树脂, 加入  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  溶液调节样品溶液的 pH 为 3 左右, 样品溶液的浓度为 5—10mg/ml。

## 4 质谱分析过程

首先在钼带上涂  $3\mu\text{l}$  (大约  $100\mu\text{g}$ ) 的石墨, 然后逐滴涂被  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  中和至 pH 约为 3 的样品溶液, 1.1A 电流加热 2 分钟使样品蒸干, 装入质谱计, 当源内真空达到  $3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$  Pa 时开始测量, 在 10 分钟内将电流升至 1.05A, 通过调节电流强度将  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  离子流的强度控制在  $6 \times 10^{-12} - 8 \times 10^{-12}$  A, 用法拉第接收器交替测量 M/Z 为 301 ( $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ ) 和 303 ( $^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$ ) 峰的强度, 计算  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  比值。

# 结果和讨论

## 1 氯同位素组成的表示

氯同位素组成的表示是用  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  与我国南海海水为标准 (SMOC) 的  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  的相应比值之差表示的, 即:

$$\delta^{37}\text{Cl} = \left[ \frac{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{样品}} - (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{SMOC}}}{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{SMOC}}} \right] \times 1000\text{‰}$$

上式中  $(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{SMOC}}$  是以我国南海海水为标准, 其测定值为  $0.319006 \pm 0.000051$ 。

## 2 ZK—8904 钻孔原生石盐和次生石盐中氯同位素组成的变化规律

原生石盐和次生石盐中氯同位素组成  $\delta^{37}\text{Cl}$  见表 1 和表 2。氯及氢和氧同位素组成随钻孔深度等的变化趋势绘于图 2。从图 2 中可以看出氯的同位素组成经历了三次大的波动变化过程, (1) 在 42.6 到 23.2 米, 除在 42.6 至 36.8 米处  $\delta^{37}\text{Cl}$  有明显地增加外,  $\delta^{37}\text{Cl}$  相对基本稳定; (2) 在 23.2 到 9.5 米,  $\delta^{37}\text{Cl}$  一直呈现降低趋势; (3) 在 9.5 到 2.2 米,  $\delta^{37}\text{Cl}$  经历了两次大的波动, 在 9.5 米和约 1.8 米时,  $\delta^{37}\text{Cl}$  具有极小值。通过与图中氢氧同位素组成的变化过程对比, 明显地可以看出, 它们有着大致相同的变化趋势, 从总体上来看, 次生石盐中  $\delta^{37}$

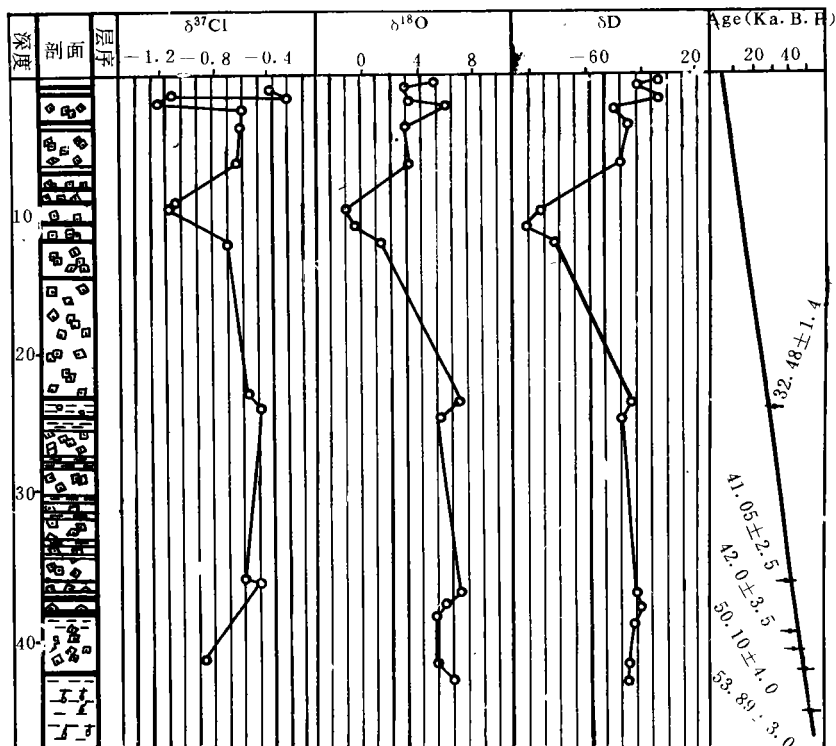


图 2 氯及氢和氧同位素组成随钻孔深度等的变化趋势

Cl 的变化与原生石盐中的  $\delta^{37}\text{Cl}$  的变化也存在着一定的联系, 但由于次生石盐可能受到后期水体混合的影响, 不可能从中得到一些定性的结论.

表 1 原生石盐中氯同位素组成

| 样品编号  | 采样深度 (m) | $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ | $\delta^{37}\text{Cl}\text{‰ (SMOC)}$ |
|-------|----------|---------------------------------|---------------------------------------|
| C1-4  | 1.2      | $0.318885 \pm 0.000095$         | -0.379                                |
| C2-1  | 1.4?     | $0.318920 \pm 0.000062$         | -0.270                                |
| C2-2  | 1.5      | $0.318642 \pm 0.000019$         | -1.140                                |
| C2-3  | 1.8?     | $0.318614 \pm 0.000056$         | -1.229                                |
| C3-1  | 2.2      | $0.318817 \pm 0.000073$         | -0.592                                |
| C4-2  | 3.4      | $0.318807 \pm 0.000040$         | -0.624                                |
| C6-1  | 6.4      | $0.318796 \pm 0.000034$         | -0.658                                |
| C9-3  | 9.5      | $0.318637 \pm 0.000033$         | -1.157                                |
| C9-4  | 9.2      | $0.318656 \pm 0.000046$         | -1.097                                |
| C11-1 | 12.0     | $0.318784 \pm 0.000069$         | -0.696                                |
| C26-2 | 23.2     | $0.318833 \pm 0.000055$         | -0.542                                |
| C28-5 | 24.2     | $0.318860 \pm 0.000048$         | -0.458                                |
| C49-2 | 36.6     | $0.318824 \pm 0.000083$         | -0.570                                |
| C50-5 | 36.8     | $0.318854 \pm 0.000067$         | -0.476                                |
| C60-1 | 42.6     | $0.318727 \pm 0.000030$         | -0.874                                |

表 2 次生石盐中氯同位素的组成

| 样品编号  | 采样深度 (m) | $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ | $\delta^{37}\text{Cl}\text{‰ (SMOC)}$ |
|-------|----------|---------------------------------|---------------------------------------|
| C5-2  | 5.2      | $0.318834 \pm 0.000056$         | -0.539                                |
| C8-2  | 8.4      | $0.318723 \pm 0.000061$         | -0.887                                |
| C9-4  | 9.2      | $0.318656 \pm 0.000046$         | -1.097                                |
| C16-1 | 16.2     | $0.318783 \pm 0.000148$         | -0.700                                |

### 3 原生石盐中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 所指示的盐湖演化规律

以前的研究工作<sup>[8]</sup>已经对 ZK-8904 钻孔岩芯的沉积速率进行了报道, 采用 U 系法得到了样品年龄与钻孔深度的函数关系, 即:

$$A = 0.94S + 8.28$$

式中 A 为年龄 (Ka. B. P), S 为深度 (m), 通过上式计算出不同层位的石盐沉积时的年代, 得出察尔汗湖 ZK-8904 钻空的平均沉积速率为 0.94mm/a.

基于上述关系, 可以得出:

(1) 在约 5 万年时, 察尔汗地区水体曾经历了一次湖水淡化, 在此之后的暖干早期 (约  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$  a. B. P) 内, 湖水经历了长期的稳定蒸发阶段. 原生石盐中  $\delta^{37}\text{Cl}$  的变化速率很低表明此时的水体蒸发速度非常缓慢.

(2) 在冰期 ( $3.0 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^4$  a. B. P), 察尔汗地区水体基本上是处于一种低温条件下的析盐过程; 在约 1.7 万年的冰后期, 水体经历了第二次更大规模的淡化. 原生石盐中  $\delta^{37}\text{Cl}$  的变化速率较高表明水体的蒸发速度明显高于暖干旱期的蒸发速度.

(3) 在增温干早期 ( $1.7 \times 10^4$  a. B. P ~ 至今), 经冰期的低温后, 气温开始回升, 水体的蒸发速度也明显加快, 在约距今 1 万年时, 水体经历了最后一次大规模的淡化, 但  $\delta^{37}\text{Cl}$  的变化速率的增加表明水体的蒸发速度和析盐过程是 5 万年以来最快的时期, 同时也表明这一时期的气温也是 5 万年来距今最高的一个时期.

总之, 五万年以来, 察尔汗地区水体曾经历了三次较大规模的淡化, 冰后期和增温干旱期的两次淡化对现代盐湖的形成起到了重要的作用, 同时也复证了该地区的古气候演化模式.

### 参 考 文 献

- Hoering T. C. and Parker P. L., *Geochim et Cosmochim Acta*, 1961, 23, 186
- Kaufmann R. S. Ph. D. thesis, University of Arizona, 1984
- Desaulniers D. E., Kaufmann R. S., Cherry J. A. and Bentley H. W., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50, 1757
- Kaufmann R. S., Austin Long, and Campbell D. J., *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1988, 72, 839
- Eastoe C. J. and Guilbert J. M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56, 4247
- Xiao Y. K., Zhang, C. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Prec.*, 1992, 116, 183
- 肖应凯, 金琳, 刘卫国, 祁海平, 王蕴慧, 孙大鹏, *科学通报*, 1994, 39(14): 1319
- 刘卫国, 肖应凯, 孙大鹏, 祁海平, 王蕴慧, 金琳, 周引民, *科学通报*, 1994, 39, 1918
- 肖应凯, 刘卫国, 张崇耿, *盐湖研究*, 1994, 2(3): 35
- 张彭熹等, *柴达木盆地盐湖*, 北京, 科学出版社, 1987
- 肖云, 张保珍, 黄麒, *厦门大学学报 (自然科学版)*, 1994, 33, 77

# The stable chlorine isotopes in quaternary halite deposits of Charhan area

Wang Qingzhong, Xiao Yingkai, Liu Weiguo and Zhou Yinmin  
(*Institute fo Salt Lakes, CAS, Xining 810008*)

## ABSTRACT

The stable chlorine isotope ratios  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  in core ZK —8904 was measured with respect to quaternary prime halites of Charhan Salt Lakes (west of China).  $\delta^{37}\text{Cl}$  measurements, expressed relative to standard mean ocean chloride (SMOC), ranged from  $-1.229\sim 0.379\text{‰}$  (precision  $0.34\text{‰}$ ). The result showed that Qarhansalt lake was dilutted three times from 50,000 to about 10,000 years. It is consistent with indicating the paleoclimate of Qarhan area by oxygen and hydroge isotopes.

†

**Keywords** chlorine isotope, salt lake, halite