马海盐湖区卤水和盐类矿物的氯同位素特征及意义*

刘卫国 肖应凯 孙大鹏 周引民 王庆忠
(中国科学院青海盐湖研究所，西宁 810008)

摘 要 采用以 Cs_2Cl^+ 为发射离子的高精度正热电离质谱方法，对柴达木盆地马海盐湖区卤水和共存的盐类沉积、河水、钻孔盐类沉积中的氯同位素组成进行了精确的测定. 该地区盐湖卤水氯同位素组成表明，在相同的蒸发沉积环境地质条件下，地表卤水 $\delta^{37}Cl$ 变化范围为 −1.55‰到0.53‰. 盐类沉积垂直剖面的 $\delta^{37}Cl$ 值变化范围在0.00‰到1.05‰. 在此基础上，初步研究了利用卤水及盐类矿物氯同位素组成变化追踪盐湖补给水来源及盐湖古气候变化.

关键词 马海盐湖 卤水及盐类矿物 氯同位素

1 前言

近年来，由于高精度的氯同位素分析方法的建立，自然界氯同位素的组成变化已被证实. 氯同位素地球化学的研究得以迅速发展. 目前，国外氯同位素地球化学研究主要集中在地下卤水、油田水及某些成岩构造水的研究上. 对蒸发控制盐湖盆地地质条件下氯同位素分馏及应用研究甚少. Kaufmann 等人(1984)[1]最先发现了在卤水蒸发析盐过程中^{37}Cl 在固相中相对富集. Vengosh(1989)[2]对我国柴达木盆地察尔汗钾肥厂人工晒盐池中卤水及析出盐的氯同位素组成进行了测定. 在国内，肖应凯等人(1992)[3]建立了以 Cs_2Cl^+ 为发射离子的正热电离质谱分析方法. 并在此基础上开展了对柴达木盆地盐湖氯同位素地球化学的研究[4],[5].

马海盐湖区位于柴达木盆地中西北部地区. 属于该盆地内的一个次级凹陷盆地，包括德宗马海、巴仑马海、牛郎、织女四个盐湖及大面积的干盐湖区. 由于该地区在盐湖环境地质相对稳定条件下，氯同位素变化较大. 因此，本工作目的是在研究该地区卤水和共存盐类沉积、河水、钻孔盐类沉积的氯同位素组成特征的基础上，将氯同位素组成变化用于解释该地区盐湖补给水来源，并探讨用钻孔盐类沉积氯同位素组成变化示踪盐湖演化的古气候环境条件.

2 实验过程

2.1 样品处理

2.1.1 石盐样品先用无水乙醇冲洗，凉干. 然后将约 1g 的石盐样品溶解于 40ml 高纯水中.

2.1.2 取 1ml 卤水样品用高纯水稀释至 10mg Cl^-/ml.

2.1.3 河水样品在电炉上低温(温度控制在 50 ℃左右)缓慢蒸发浓缩至 10mg Cl^-/ml.

取上述溶液约 1ml 于小烧杯中，加入约 0.5g 已处理过的干 Ba 型树脂和约 0.5g H 型树脂并放置约 10 分钟，除去树脂后用饱合的 Cs_2CO_3 溶液调节样品溶液的 pH 值到 3 左右，供质

* 国家自然科学基金资助项目.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

谱分析用.

2.2 质谱分析

本工作使用单 Ta 带，先在未去气的 Ta 带上涂约 2μl(大约 100mg C)的石墨悬浮液，然后将约 1μl(约含 10μg Cl)样品溶液涂在带上，在 1.1A 电流下蒸干，装入离子源内.

使用仪器为 VG354 型热电离质谱仪，分析时离子源真空在3×10^{-5}Pa，在 10 分钟内将带电流升至 1.05A，开始对 303($^{133}Cs_2^{37}Cl^+$)和 301($^{133}Cs_2^{35}Cl^+$)两个质量数进行扫描，Cs_2Cl^+离子流被控制在$6-8\times10^{-12}$A 条件下，由计算机控制自动分析.

δ^{37}Cl 计算以采自 80°00′E，63°58′的海水为标准，按下式计算：

$$\delta^{37}Cl = \left(\frac{(^{37}Cl/^{35}Cl)sam}{(^{37}Cl/^{35}Cl)sea} - 1\right) \times 1000$$

$$(^{37}Cl/^{35}Cl)sea = 0.319084 \pm 0.000025(10).$$

3 结果与讨论

3.1 水体及盐类沉积的氯同位素特征

来自该地区 6 个盐湖卤水和晶间卤水的 δ^{37}Cl 值变化范围在−1.55‰到0.53‰(表 1). δ^{37}Cl与卤水矿化度及 Cl 离子含量明显相关. 随着矿化度增加，氯离子浓度增大，δ^{37}Cl 比值逐渐降低(图 1). 相对应的盐类沉积中 δ^{37}Cl 变化范围在−0.48‰到1.20‰，相比之下，盐类沉积比共存的卤水有较高的 δ^{37}Cl 值. 肖应凯等人对盐湖蒸发控制条件下卤水氯同位素分馏机理进行了研究[4]，认为其氯同位素产生分馏的主要原因是在蒸发析盐过程中，由于^{37}Cl与^{35}Cl质量上的差异，同位素^{37}Cl 相对^{35}Cl 优先进入到盐类沉积中，并且分馏程度随着卤水演化程度的加深，矿化度增大，而愈趋明显. 卤水的氯同位素与氢、氧同位素组成变化呈现相似的特征[6]. 这充分表明尽管自然界氯同位素分馏较小，但在高精度的分析技术条件下，氯同位素的变化是能够正确反映其明确的地质意义.

表 1 马海盐湖地区卤水及盐类沉积氯、氢、氧同位素组成

样品来源	矿化度 g/L	Cl 含量 g/L	δ^{37}Cl(‰) 卤水	δ^{37}Cl(‰) 石盐	δD(‰)	δ^{18}O(‰)
牛郎湖	555	277	−1.50	−0.39	−79	−10.1
织女湖	560	289	−1.55	−0.48		
德宗马海湖	355	210	−0.02	0.79	−27	−0.7
德宗马海(晶)	420		−1.11	0.16		
巴仑马海湖	313	195	0.53	1.20	−2	7.7
巴仑马海(晶)	323	198	0.43		6.0	12.3
鱼卡河水		0.18	0.75			

鱼卡河水的 δ^{37}Cl 为0.75‰，明显高于卤水的 δ^{37}Cl 值，本工作未能收集到该地区的地下水样品，但从相邻的西部和西北部油田水及地下卤水资料表明柴达木盆地的地下卤水的 δ^{37}Cl 一般在0.18‰左右[5]，明显低于河水中 δ^{37}Cl 值. 来源水的氯同位素组成差异是影响盐湖卤水 δ^{37}Cl的又一主要因素.

位于马海湖区东南部的钻孔盐类剖面显示(图 2)：在 2—50 米，沉积时代约在 Q^3 晚期到 Q^4 的一套连续沉积盐岩中，δ^{37}Cl 值变化范围在0.00%到1.05%，δ^{37}Cl 垂直变化较大. 总的趋

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

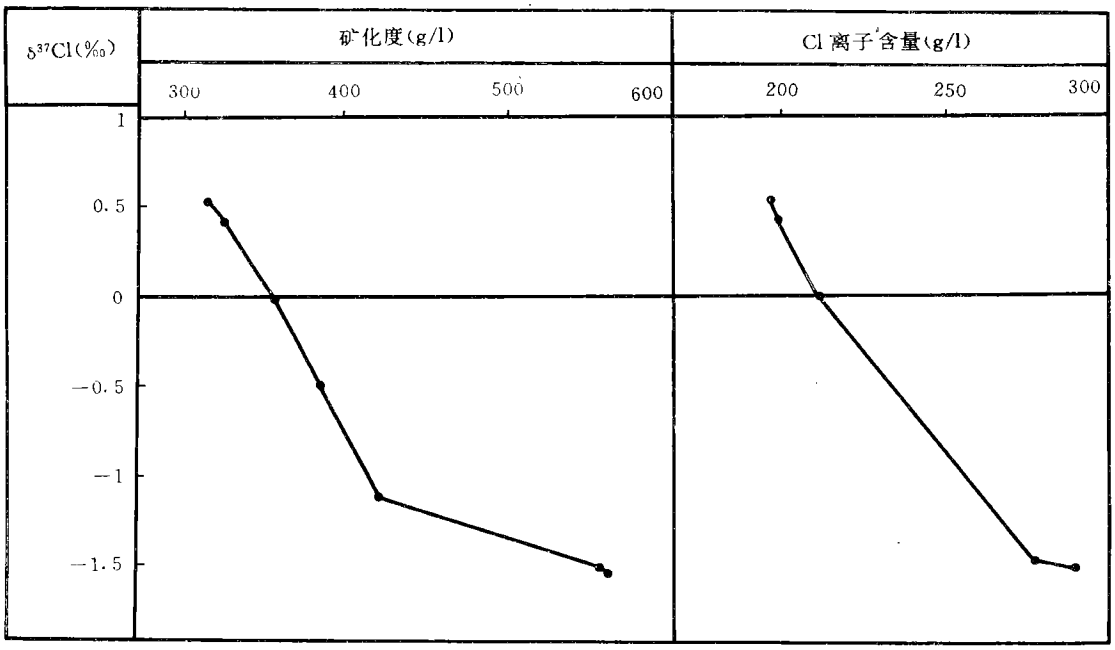

图 1　$\delta^{37}Cl$ 值随卤水的矿化度、氯含量变化规律

势是盐类沉积的 $\delta^{37}Cl$ 值随着深度的增加而增大，期间有两次大的波动.

初步研究认为，钻孔中盐类沉积的氯同位素组成垂直变化规律是由该地区沉积环境条件所控制的. 前面提到在湖相蒸发沉积环境条件下，^{37}Cl 会相对 ^{35}Cl 优先进入到盐类沉积中，并造成共存水体中 ^{37}Cl 相对贫化. 随着 ^{37}Cl 在盐类矿物中的相对富集，卤水中 ^{37}Cl 不断贫化，因而在一套因持续干旱、寒冷、强烈蒸发的环境下产生的盐类沉积中氯同位素组成会呈现由老到新逐渐降低的趋势. 然而在温暖、潮湿的气候条件下，周围山系冰雪融化，降雨增加，即泛湖期，会将大量有较高 $\delta^{37}Cl$ 值的淡水带入到湖泊中，造成湖水中氯同位素回复到一个较高的 $\delta^{37}Cl$ 状态. 因此其后的盐类沉积比值较高. 盐湖在受到这种气候交替变化的影响而形成的盐类沉积中的氯同位素组成也相对的呈现出多次循环. 每一个循环都能反映出盐湖地区经历一次较明显的淡化期.

3.2　卤水氯同位素组成与补给水来源

马海湖区在地质构造上位于柴达木盆地北部，赛什腾凹陷内，南北均为大断裂控制. 在全新世早期，牛郎、织女湖与巴仑马海、德宗马海湖均为统一湖盆，晚期则形成两个沉积中心[6]. 该地区气候干燥，降水量少，受蒸发作用的条件相同，但其氯同位素组成存在着明显的差异. 这表明其氯同位素组成与补给水来源有明显的关系.

该地区的河水来源为鱼卡河、脑儿河和嗷唠河. 鱼卡河直接补给到德宗马海湖，脑儿河和嗷唠河流到该地区东缘的洪积扇后渗到地下.

巴伦马海湖无地表河水补给，但其 $\delta^{37}Cl$ 较高指出其主要来源也并非为深部构造水补给. 补给水应是该地区东部的脑儿河及嗷唠河水流到地下后以潜层水形成补给到该地区.

德宗马海湖虽然有鱼卡河作为地表补给，其较低 $\delta^{37}Cl$ 值（−0.02‰和−1.11‰）表明河水并不是其主要来源，或者说不是唯一的主要来源，地下高矿化度卤水是其另外一个主要补给水

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

源.

位于马海地区西北部的牛郎、织女湖也无地表河水补给，低的氯同位素组成(−1.50%和−1.15%)也表明该地区补给水源是来自深部地下水.这与该地区的氢氧同位素资料所得出的结论一致.

3.3 盐类沉积的氯同位素组成与古气候变化

钻孔盐类沉积 $\delta^{37}Cl$ 值显示，在从 Q^3 晚期到现代的 45 米盐类沉积过程中，该地区发生了两次较大的气候变化.在 50 至 33 米盐类沉积时期该地区处于相对暖湿的气候条件，外来淡水补给较多，蒸发缓慢，其间又有 3 次小的气候变化.而后，气候发生较大的变化，在 33 至 22 米的盐类沉积时期，该地区气候处于持续相对干旱、寒冷状态，蒸发作用强烈，在此之后，又经历了一次较大的气候变化，到近代渐趋平稳.从氯同位素总的变化趋势来看，尽管该地区古气候自 Q^3 晚期以来发生了两次大的变化，但其古气候基本上是处于干旱、寒冷的状态下，蒸发作用一直在该地区盐湖演化中起主导作用.

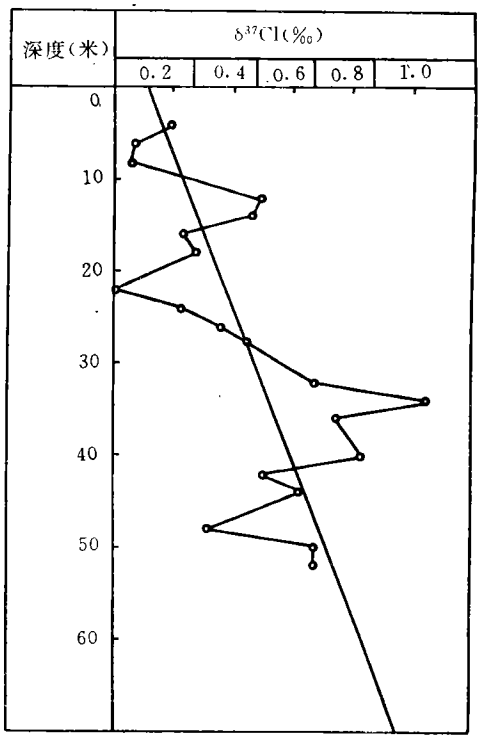

图 2 钻孔盐类沉积 $\delta^{37}Cl$ 值垂直剖面

4 结 论

(1) 采用以 Cs_2Cl^+ 为发射离子的高精度正热电离质谱技术可精确的测定盐湖卤水及盐类沉积的氯同位素组成变化.

(2) 盐湖卤水的氯同位素组成随卤水的矿化度及氯离子含量变化，并与氢、氧同位素有相似的特征，卤水的 $\delta^{37}Cl$ 值可作为判断盐湖物质来源的一种手段.

(3) 钻孔中一套连续沉积的盐类矿物的氯同位素组成变化可记录在蒸发作用控制下盐湖演化的古气候变化情况.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

参 考 文 献

[1] Kaufmann R., Long A., Bentley H., et al. Natural chlorine variations. Nature. 1984, 309:338

[2] Vengosh A., Chiras A., McCulloch M. T., Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal — ionization mass spectrometry. Chem. Geology, 1989, 79:333

[3] Xiao Y. K., Zhang C. G., High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion, Int. J. Mass Spectrom, Ion Proc., 1992, 116:183

[4] 肖应凯，金琳，刘卫国等. 大柴达木湖的氯同位素组成. 科学通报. 1994, 39(14):1319—1322

[5] 刘卫国，肖应凯，孙大鹏等. 柴达木盆地氯同位素组成的初步研究. 科学通报. 1994, 32(20):1918

[6] 张彭熹等著. 柴达木盆地盐湖. 北京:科学出版社，1987, 172—178

Characteristics and Significance of Chlorine Isotope of Brine and Deposits in The Mahai Salt lakes

Liu Weiguo Xiao Yingkai Sun Dapeng Zhou Yinmin and Wang Qingzhong

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

The chlorine isotopic compositions of brine and salt deposits from the Mahai salt lakes in the Qaidam basin have been examined by the Cs_2Cl^+ positive ionization mass spectrometry. The result indicated that chlorine isotope have evident fractionation. Under the same condition of evaporated convenience, $\delta^{37}Cl$ value of surface brine changed from —1.55‰ to 0.53‰. Vertical profile showed that $\delta^{37}Cl$ value trend to reduce with increasing depth upward from 50 to 2 meter, $\delta^{37}Cl$ value is from 0.00‰ to 1.05‰. Tracing the source water of salt lakes and paleoclimate change in the area by the chlorine geochemistry of brine and salt deposits was preliminarily studied.

Keywords Mahai salt lakes, brine and salt deposits, chlorine isotope

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n