

稳定氯同位素在地球科学研究中的进展

韩凤清 刘卫国

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 本世纪初到八十年代中期由于氯同位素的测试精度很低($>1.0\%$)导致氯同位素地球科学研究未获得任何进展。1984年 Kaufmann 等人建立测试精度高达 $\pm 0.24\%$ 的方法,并且首次发现了氯同位素在自然界的变异。在此以后氯同位素的测试精度不断提高,各国学者相继对海水、温泉、火山湖水、油田卤水、地下水盐湖、冰雪、环太平洋的斑岩铜矿和美国密西西比型铅锌矿床造岩矿物和造矿矿物流质包裹体中氯同位素进行了测定并对其中氯同位素的分布规律做了比较深入的研究。在此基础上对各类水体及矿床的成因与物质来源进行了有益的探索,另外还以自然界氯同位素产生分馏的原因及机理做了初步的研究。

关键词 稳定氯同位素 地球科学 研究进展

氯元素的同位素共有十一个,其质量数从 32 到 40 不等,在地球科学研究中有意义的仅有三个,即 ^{35}Cl 、 ^{36}Cl 和 ^{37}Cl 。其中 ^{36}Cl 是放射性的同位素, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 是两个稳定的氯同位素,二者的丰度值是 75.53% 和 24.47%,其 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.324,此值与大洋水的相同(Kaufmann, 1984)。

在地球科学研究中一般采用 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的相对变化值,其标准在八十年代中期以前用 KCl 和 CH_3Cl ,此后用海水的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值作为自然界稳定氯同位素变异的起点,其表示方法与氢、氧和碳等同位素的表达方式类似。

稳定氯同位素丰度值于 1919 年就测出来了,此后的许多研究都集中在氯元素原子量的精确测定上。1936 年测得氯同位素的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.326 ± 0.003 ,测定精度约为 $\pm 1\%$ 。上述比值与现代测定值相差约 1%。

H. R. Owen 和 O. A. Schaefer(1955)首次测定了自然界地质样品中 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值,精度为 $\pm 2\%$ 。Hoering 和 Parker(1961)则对地球各类地质和水样进行了系统的测定,精度为 $\pm 1\%$,这两次对地球物质的研究中都没有发现氯同位素有明显的变异。

1 国外氯同位素在地球科学研究中的进展

1.1 高精度氯同位素分析方法的建立

1984 年美国 Arizona 大学的 Kaufmann、Long、Bentley 和 Davis(Kaufmann 等,1984)共同建立了气相色谱法测定氯同位素的方法,精度高达 $\pm 0.24\%$,这是氯同位素测定研究中首次达到这样高的精度。该法的分析程序是:样品经分解后,将其中的氯转化为 AgCl ,在 70—100 C 下 AgCl 与 CH_3I 在反应器中反应两天,用气相色谱法将其中过量的 CH_3I 与 CH_3Cl 分离, CH_3Cl 作氯同位素分析的被检测气体。回收率测定表明氯已全部转化了 CH_3Cl 。在一年内

对实验室标准样品石盐的 20 多次重复测定表明,氯同位素比值的标准偏差小于 0.24‰。

1.2 地表水体的研究

Kaufmann 等(Kaufmann 等,1984)以 8 个海水样的 14 次测定其标准偏差仅为 0.05‰,这说明海水中的氯同位素比值是极为稳定的,因此他们将海水作为氯同位素在地球科学研究中的标准(用 SMOC 表示),其 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.324,海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.00;对美国加州 Morgan 热泉的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 测定值是 0.40‰,而新西兰火山湖湖水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的测定值是 0.45‰,墨西哥 El Chichon 火山口热水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.41‰。从以上的数据中可以发现,热液水中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值都为正值,表明热液水都相对富集 $\delta^{37}\text{Cl}$;加拿大 Milk River 地区地下同一含水层中两个水样的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的值分别为 0.80‰和 -0.40‰,表明此水体中氯同位素的来源是不同的或发生了同位素分馏效应。尽管氯同位素相以于海水的变异不超过 $\pm 1.0\%$,但其变化是明显的和可靠的,这是科研人员首次确认稳定氯同位素在自然界中出现了变异。

1.3 油田卤水研究

Kaufmann 等(Kaufmann 等,1984)对 Texas 和 Louisiana 东部油田地下 2000—4200m 油田卤水的氯同位素进行了测定(精度 0.12‰),结果表明 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与地下油田卤水的深度成正比,即浅层的卤水富集 ^{35}Cl ,深层的卤水富集 ^{37}Cl 。

Kaufmann 等(Kaufmann 等,1988)再次研究了 Texas、Louisiana 和油田中的氯同位素成分,发现 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值和氯离子的含量成正比关系(氯离子的含量在 4.0—95g/l 之间, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值由 -1.24‰到 +0.58‰,精度为 0.12‰)。同时也测定了 Louisiana 附近 WeeksIsLand 盐穹中石盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,发现其值仅在 0.10—0.30‰之间变化,而与北相邻油田水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化于 0.00‰到 -0.22‰之间,盐穹和油田水中氯同位素的差异要大于 99%,因此作者认为油田水中的氯不是来源于附近卤穹中卤分的溶解。在这个地区的研究表明,稳定氯同位素比值是了解地下水水体演化的有效研究手段。

Eastoe 等人(1992)对 Texas 和 Louisiana 州 Palo Duro 盆地和 Gulf Coast 盆地的油田卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 进行了研究。 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围是 -1.0~0.8‰,除了 Gulf Coast 盆地一个样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 +0.8‰外,其余样品的变化范围呈双峰模式。一个是 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为低值,从 -1.0~-0.6‰;另一个是 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为高值,变化范围是 0.0~+0.3‰。本区 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值呈正相关。前人研究表明, δD 值较高的卤水是古代卤水(同生卤水);相反 δD 值较低的是现代大气降水溶解了蒸发盐中的石盐形成的次生卤水。从现有资料看,作者认为蒸发与盆地油田卤水的关系是不明显的,Palo Duro 盆地是古生代的,Gulf Coast 盆地则形成中生代的三叠纪,氯同位素数据不支持外来卤水输入的观点,更进一步的研究需要在地下水水文学比较清楚的沉积盆地中进行精密而细致的研究才能完成。

1.4 地下水研究

1986 年加拿大 Waterloo 大学的 Desaulniers 等人与美国 Arizona 大学 Kaufmann 和 Bentley(Desaulniers et al,1986)合作开展了对加拿大安大略省西南部第四纪冰碛沉积物中地下水氯同位素研究,其地下水中盐度和氯离子的含量随深度的增加而增大,地下水中的氯离子不是来源于地表岩石的风化,而是下部含盐基岩中氯离子数千年以来的向上扩散迁移。该第四纪冰碛物厚约 40m 左右,氯和钠离子与深度也有类似的以应关系,在 Lambton I 剖面中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在表为 -0.10‰,到地下 44m 时则达到 +2.2‰;在 Sarnia 剖面中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在地表为 -0.80‰,到地下 40m 时则达到 +1.4‰。他们把这种 ^{35}Cl 向上扩散富集的原因归结为轻同位素 ^{35}Cl 活动性大于 ^{37}Cl 所致。通过模拟试验(水流流速为 0,分馏系数为 1.0012,扩散时间为

15000)年发现试验结果与实测结果及野外地质情形是一致的。另外附近一个石盐矿的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值仅为 +0.7‰,远小于 Lambton I 剖面 and Sarnia 剖面中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的最高值,据此作者认为此地地下水中的氯不是来自于周围石盐的溶解(因为氯同位素的扩散只能导致 $\delta^{37}\text{Cl}$ 向负值变化)。

Kaufmann(Kaufmann et al,1987)等研究了加拿大地质地下卤水的氯同位素成分。这些卤水的来源以往有两种可能的解释,一是海水的侵入,二是周围盆地及围岩中的迁入。测定结果表明,大部分样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 介于 0.38—0.77‰之间,仅有一个样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.0‰,这样就排除了卤水由海水的侵入的可能。作者讨论了挥发分离、液相扩散和离子这滤等同位素分馏机制在地下水原发生同位素分馏的可能性,认为比较合理的是富集 ^{37}Cl 淡水和贫 ^{37}Cl 的卤水发生了混合作用,并且加拿大地盾的下水的成因及来源是均一的、地球化学演化是类似的。

Kaufmann(Kaufmann et al,1993)等研究了美国加拿大边界的 Michigan 盆地 密西西比系、泥盆系、志留系、奥陶系和寒武系地怪水的氯同位素分布,这此水体的矿化度都大于 100g/l,研究区内采集样品总数为 22 个,方法的分析精度为 0.16‰。Michigan 盆地西部密西西比系层的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值显示正值,其变化范围是 0.0~0.1;盆地东部奥陶系地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值显示负值,其变化范围是 -1.2~-0.75;而盆地北部边缘的泥盆系、志留系、奥陶系和寒武系地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值介于以上两者之间,其变化范围是 -0.5~0.05,据此作者认为盆地西部和东部的地层水是相互独立的,而在盆地北部边缘,各个时期地层水在此地发生了混合,尽管有水盐作用的影响,但 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值仍然是研究地下水混合作用的一个比较有效的手段。

1.5 矿床成因研究

Eastoe 等人(1989)Tennessee 对美国 Mississippi 中部河谷型铅锌矿床的氯同位素进行了研究。Mississippi 河谷型铅锌矿床物的世代已研究得比较清楚了,这此矿物中流质包裹体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值全为负值,并且矿物世代的次序与 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值之间没有以应关系,不同世代的碳酸盐中流质包裹体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值也没有一定的变化规律。由于上述矿物结晶过程中没有氯的参加,因此矿物结晶中不大可能导致 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的变化,而很可能是地下热卤水在成因上有一些差异,他们给出的解释是来源不同卤水之间的混合。矿物流质包裹体中氯同位素 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值均为负值,说明此矿床的成矿流体是比较均一的。这些矿物中流质包裹体的含盐量很高,一般都大于 15—25%(相当于 NaCl 的 wt%),其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值表现为负值,相反在表生质作用中许多高盐度水体和石盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 多数为正值,这表明矿床形成过程中氯同位素的地球化学与表生带地质作用有很大的不同。

Eastoe 等人(1989)研究的环太平洋斑岩铜矿有:美国 Arizona 和 Utah、萨尔瓦多、巴布亚和新几内亚,氯同位素测定对象是矿物石英中的流质包裹体,有趣的是美国 Arizona、Utah 州和萨尔瓦多斑岩铜矿中均测定了两个样品,各矿床中的两个样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值均有很大的差异,一般其早期石英脉包裹体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 较高,据此 Eastoe 等人认为斑岩铜矿的成因是:岩浆热液在后期受到表生成因地下热卤水的叠加和继承,这种解释实际上与板块学说提出的解释是一致的(袁见齐等,1979),实际上作者没有注意到氯同位素数据是支持斑岩铜矿的板块构造成因模式的。对于低的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值他们认为可能与岩浆晚期阶段氯分馏有关,这类分馏发生在以共价键存在的含氯硅酸盐和以离子态存在的热液水体之间。

Eastoe 等人(1992)进一步对上述两类矿床进行了研究。Mississippi 河谷铅锌矿物中流质包裹体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(精度为 0.2‰)分别为:闪锌矿 0.7‰,重晶石为 0.0~0.50‰,重晶石流质包裹体中的盐度仅为其它三种矿物包裹体盐度的一半。此地 4 个矿井水(具有较低的盐度)的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 -0.4, -0.4, -0.6, -0.6,另外两个油田水(具有较低的盐度)的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的值

分别为 0.4, 0.0, 显然不管是矿物中的流质包裹体还是各类水体, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分为两类, 一类是 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为负值, 另一类为正值。 $\delta^{37}\text{Cl}$ 与流质包裹体的盐度之间无相关关系。以该铅锌矿床的成因解释为: 矿床形成于两种水体的界面或靠近界面的地方, 一种卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为负值, 以闪锌和方解石中的流质包裹体为代表; 另一种卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为正值, 以重晶石和萤石中的流质包裹体为代表。两种卤水的混合发生在整个沉积过程中, 导致 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值有各自的变化范围。

解释这些同位素变化的模式有三种: ①外部卤水无规律地进入矿区, 与矿区居留的岩层卤水混合; ②两种具有不同同位素比值的卤水在其经过矿化体时出现有规律的波动; ③在矿化过程中, 两个或两个以上的具不同同位素的外部卤水在不同的时间内进入到矿化带中。

以于该区同位素的分馏机制, 作者认为膜分馏机制是不适合的, 因为这类机制不可能产生高盐度和低 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的卤水, 因此他们认为不同的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值反映该区卤水有不同的来源或成因。

美国 Utah 州的 Bingham Canyon 斑岩铜矿中石英脉的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围是 0.1~+0.3‰, 仅有一个样品是 -0.5‰, 0.80‰ 数值 (Eastoe 等, 1989) 在此次研究中没有得到验证。大部分矿物的流质包裹体和黑云母都为正的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 表明岩浆作用中形成的斑岩铜矿相以富集了 ^{37}Cl ; Bingham Canyon 斑岩铜矿黑云母的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的变化规律是: 冷硝酸和热硝酸溶解黑云母的结果是一致的; 黑云母水溶和酸溶的结果是不同的, 前者的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 比值小于后者, Eastoe 等人将酸溶得到的值认为是黑云母矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 而水溶是流质包裹体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 据此他们认为成矿过程中氯同位素的 ^{37}Cl 与 ^{35}Cl 在固(黑云母)液(流质包裹体)相间发生了分馏。由于黑云母在硝酸(不管是热的还是冷的)中仅仅是部分分解, 氯同位素很可能在硝酸分解黑云母的过程中发生了分馏。

Arizona 的 Silver Bell 斑岩铜矿中的辉铜矿和辉钼矿与石英二长斑岩有关。石英脉样品有两类, 第一类是形成较早的、与次生钾长石有关的含辉钼矿石英脉, 第二类是形成较晚的、与绢云母有关的含黄铜矿的黄铁矿的石英脉。这此石英脉的流体包裹体的盐度相当于 10%(Wt) NaCl。含辉钼矿的石英脉, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的变化范围是 -0.1~+0.3‰; 含黄铜矿黄铁矿的石英脉的两个样品, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 是 0.2‰ 和 0.3‰, 两个黑云母的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 是 +0.3‰ 和 +0.5‰。由于所有样品的氯化物产出均很少, 无法进行数据的精密度测定。

巴布亚新几内亚的 Panguna 斑岩铜矿主要矿物是黄铜矿, 成矿的富盐卤水被认为是岩浆成因的。三个富盐黄铜矿石英脉的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 +0.2‰, 从 1989 年研究中得出的 -0.5‰ 数值 (Eastoe 等人, 1989) 可能是错误的。两次测定的其它数据则是吻合的, 由于样品太少没有进行精密度测定工作。

Bingham Canyon 斑岩铜矿和 Panguna 斑岩铜矿的成矿方式和成矿物是类似的, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的变化范围也是类似的: 0.0~+0.3‰。 Bingham Canyon 斑岩铜矿中 B6B 样品的两次测定都是 -0.5‰, 此地低的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值表明有外来富盐流体的侵入。

1.6 分馏机理研究

Pillips 等人 (1989) 对水溶液通过粘土产透膜时氯同位素的分馏进行了实验研究, 他们发现过滤是可以导致氯同位素的同位素的分馏。粘土半透膜由于带有负电荷, 因此以稍不同的速度排斥氯同位素, 活动性较强的轻同位素 ^{35}Cl 在膜后富集, ^{37}Cl 则在膜前富集, 这个结论得到理论计算、实验室研究和野外水文地质研究结果的支持。

石盐中比较富集 ^{37}Cl , Kaumann 等 (Desautiniers et al, 1984) 认为是由于 Na^{37}Cl 比 Na^{35}Cl 更容易和析出而引起的。

加拿大安大略省西同部第四纪冰碛沉积物中地下水氯同位素测定结果表明, 在 Lambton

I 剖面是 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在地表为 -0.4% ，到地下 44M 时则达到 $+2.2\%$ ；Sarnia 剖面是 $\delta^{37}\text{Cl}$ 地表为 -0.8% ，到地下 40M 处则达到 $+1.4\%$ 。他们把这种 ^{35}Cl 向上扩散富集的原因归强为轻同位素 ^{35}Cl 活动性大于 ^{37}Cl 所致，(Desaulniers et al, 1986)。

1.7 盐湖及冰雪研究

Vengosh 等人(1989)用负热离子质谱法研究了青海柴达木盆察尔汗盐湖工人盐田中卤水与盐类矿物(石盐、钾盐、光卤石和水氯镁石)间的差异高达 31% ，在死温泉与死海水间的氯同位素差异也达 7% ，另外还对南极冰雪中的氯同位素进行了研究，他们的分析精度为 $\pm 2.0\%$ (2σ)，从氯同位素本身的性质及其地球化学规律来讲，氯同位素达到这术高的变异是不可能的(Long 1993)。

Kaufmann 等(Kaufmann 等, 1984)对美国 Ohio 州层状石盐的 21 次测定, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的平均值为 0.52% (标准差小于 0.24%)，Louisiana 州 Weeks Island 盐穹中石盐 4 次测定, 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的平均值为 0.20% (总标准偏差为 0.08%)。

2 国内氯同位素在地球科学研究中的进展

中国科学院盐湖研究所肖应凯等人 (Xiao et al, Xiao et al, 1991, 张崇耿和肖应凯, 1993 年, 刘卫国和肖应凯等, 1993) 在国家自然科学基金的支持下, 于九十年代初年在 VG354 固体源单聚焦质谱计上建立了正热离子质谱高精度测定氯同位素的方法, 精度达到了 0.1% 以内。他们发现石墨的存在能大大增强 Cs_2Cl^+ 离子的发射强度及其稳定性, 并且对柴达木盆地的地表各类水体、石盐及海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值进行了初步的研究。研究结果表明 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与 pH 值成正比关系, 氯化物型盐湖的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值较低, 而硫酸盐型盐湖的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 较高, 最高的分馏系数为 1.0021 , 即其 ^{837}Cl 值最大可变化 2.1% , 所有水体与矿物的 ^{837}Cl 值变化范围是 $-2.72\sim+0.52\%$, 即总变化范围不超过 3.22% , 这个结果与美国 Arizona 大学多年对许多样品测定的结果是相一致的 (Long 等人, 1993)。

肖应凯和刘卫国等人(肖应凯和刘卫国等人, 1994)在实验中发现了 NaCl 结晶时出现了氯同位素与自然界相反的情况, 即 ^{35}Cl 从液相优先进入固相, ^{35}Cl 在固相中富集。他们的解释为: 氯在水全中以水合离子存在, 在其与 Na 形成 NaCl 之前必须先要脱水, 由于同位素效应, ^{35}Cl 水合离子键能要小, 因此 ^{35}Cl 优先脱水与 Na 形成 NaCl。

中国地质大学的周炼和刘存富(周炼和刘存富, 1993)用 MAT-251 和成都理工学院的樊然学(樊然学, 1993)用 MAT-261 气体质谱计正在建立氯同位素的分析方法, 开始了进行一些初步的研究工作。

3 稳定氯同位素研究成果评述

3.1 氯同位素在地球科学中的研究主要集中在地下水, 特别是地下卤水和地下油田水的研究, 而对广大的沉积物和各类岩石和矿床则研究极少, 对蒸发盆地沉积物、岩浆作用和变质过程中氯同位素分布及其分馏机制、海洋中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值和时间变化之间的相互关系研究则根本没有涉及到。氯同位素地球化学分馏机制研究, 特别是各类固-固相、固-液相、气-液相间的研究也开展得很少。

3.2 氯同位素应用研究大部分涉及到水体的成因和来源, 对环太平洋的斑岩铜矿和美国 Mississippi 型铅锌矿床的成因也有比较详细的探讨, 而对其它各类地质作用形成的矿床没有进行研究(包括对各类蒸发盐业矿床的成因研究也是一片空白)。由于大多数成矿过程都有含盐很高的流体参与, 这对用氯同位素研究各类矿床的成因是很有帮助的。

3.3 许多地下水体中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值都随深度呈现增加趋势, 一般认为这是粘土半透膜的分馏作

用所引起的,实际上地质地球化学作用是十分复杂的,不会是一种模式或单一的地质地球化学作用。例如岩浆中氯基本上都是类质同象替换链状、层状和架状硅酸盐中的 OH-,因此在这个替换过程中很可能发生同位素的分馏引起的。其他的地质作用中氯同位素的分馏效应仍然是一个未知数。

3.4 中国柴达木盆地各类水体和石盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值绝大多数都表现为负值,这一现象作者没有给予足够的重视和合理的解释,实际上这和氯的地球化学及其在地表风化过程有关,因为氯在各类岩石和矿物中绝大多数以类质同象存在,在风化过程中 ^{35}Cl 由于活性大于 ^{37}Cl (Phillips 等人,1987)优先从矿物晶格中挣脱出来进入到水体之中,到了沉积盆地之后,由于同样的原因, ^{35}Cl 不利于进入到大多数盐类矿物的晶格之中,故卤水中越来越富集 ^{35}Cl ,导致 $\delta^{37}\text{Cl}$ 向负值方向发展。这一规律很可能控制着表生氯同位素地球化学的演化。

3.5 火山热水溶液的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值无一例外地表现为正值,这表明火山作用过程中氯同位素发生了分馏,其分馏机理可能为:从地下高压高温态到达地表的常压较低温度时,温度、压力和物理化学相的转变导致火山早期喷发的火山气体中富集了 ^{35}Cl ,导致晚期火山热水 ^{37}Cl 的富集($\delta^{37}\text{Cl}$ 值较大或正值)。

本文初稿经肖应凯研究员审阅,在此深表谢意。

参考文献

- [1] Desaulniers D. E. ,Kaufmann,R. S. ,Cherry J. A. ,Bentley H. W. , ^{35}Cl — ^{37}Cl Variations in a diffusion—controlled groundwater system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1986,50:1757—64.
- [2] Eastoe C. J. ,Guilbert J. M. ,Kaufmann R. S. ,Preliminary evidence for fractionation of Stable chlorine isotopes in hydro thermal systems ,Arizona. *Geology* 1989,17:285—288.
- [3] Eastoe C. J. ,Guilbert J. M. ,Stable chlorine isotopes in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1992,56:4247—4245.
- [4] Hoering T. C. ,Parker P. L. ,The Geochemistry of the Stable Isotopes of Chlorine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1961,23:186—199.
- [5] Kaufmann R. S. ,Long A. ,Campbell D. J. Chlorine isotope Distribution in formation waters, Texas and Louisiana. *AAPG*,1988:839—844.
- [6] Kaufmann R. S. ,Long A. ,Bentley H. W. ,Davis S. N. ,Natural chlorine isotope variations. *Nature*, 1984,309:388—340.
- [7] Kaufmann R. S. ,Frape S. K. ,Fritz P. ,Bentley H. ,Stable chlorine isotope composition of Canadian Shield Brines. *Geol. Assoc. Canada Spec. Paper*,1987,33:89—93.
- [8] Kaufmann R. S. ,Frape S. K. ,McNutt R. ,Eastoe C. ,Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation,1993,8,403—407.
- [9] Long A. ,Eastoe C. J. ,Kaufmann R. S. ,Martin J. G. ,Wirt L. ,Finley J. B. ,High—precision measurement of chlorine stable isotope ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1993,57:2907—2912.
- [10] Owen H. R. ,Schaeffer O. A. ,the Isotope Abundances of Chlorine from Various Sources. *J. Am. Chem. Soc.* ,1955,77:898—899.
- [11] Phillips F. M. ,Bentley H. W. ,Isotopic fractionation during ion filtration: I. Theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1987,51:683—695.
- [12] Vengos A. ,Chivas A. R. ,McCulloch M. T. ,Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geologic materials by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*

- (Isotope Geosci. Sect.), 1989, 79:333—343.
- [13] Xiao, Y. K. , Beary E. S. , Fassett H. D. , Int. Mass Spectrom, Ion Processes, 1988, 85:203.
- [14] Xiao, Y. K. , Jin, L., Qi, H. P. , ibid, 1991, 107:205.
- [15] Xiao, Y. k. , C. G. , Zhang et al, ibid, 1992, 116:183.
- [16] 张崇耿和肖应凯, 高精度热电质谱测定氢同位素, 盐湖研究, 1993, 1(2):1—5.
- [17] 刘卫国和肖应凯等, 柴达木盆地盐湖氯同位素组成的初步研究, 科学通报, 1995, 39, 1918.
- [18] 周炼和刘存富, (高精度气体同位素质谱计测定氯同位素方法), 壳幔演化与成岩成矿同位素地球化学, 北京:地震出版社, 1993, 205—206.
- [19] 樊然学, 稳定氯同位素地球化学方法初步研究, 同上, 1993, 175—176.
- [20] 肖应凯, 刘卫国等, 盐湖类矿物沉积过程中氯同位素分馏效应的初步研究, 盐湖研究, 1994, 2(2):34—39.
- [21] 袁见齐, 朱上庆, 翟裕生, 矿床学, 北京:地质出版社, 1979, 197—198

Advances in Geosciences of Chlorine Stable Isotope

Han Fengqing Liu weiguo

(Qinghai institute of salt lakes, Academia sinica, Xinning 810008)

Abstract

Because of low analytical precision of chlorine stable isotope ($>1.0\%$), the study of chlorine stable isotope in geosciences hadn't made any progress from the beginning of this century to the middle of 1980's. In 1984 Kaufmann et al built high—precision ($0/24\%$) analytical method of chlorine stable isotope, and first found the variance of chlorine stable isotope in nature. Analytical precision of chlorine stable isotope has been enhanced since then, one after another, scientists have determined and studied distributional characteristics of chlorine stable isotope in sea waters, hot springs, volcanical lake waters, oil field waters, underground waters, salt lake waters, ice and snow in the Antarctic, liquid inclusion in minerals of the porphyry copper deposits around the Pacific Ocean and Mississippi Valley—type Pb—Zn deposits in United States. The origin and material sources of various waters and deposits were explored in accordance with abovementioned study, in addition, the causes and mechanism of fractionation of chlorine stable isotope in nature were discussed preliminarily.

Keywords Chlorine stable isotope Advances Geosciences