

柴达木盆地盐湖卤水硼、氯同位素的水化学特性探讨

刘卫国^{1,2} 肖应凯¹ 彭子成²⁽²⁰⁾

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008) (1)

(中国科学技术大学地理与空间科学系, 合肥, 230026) (2)

摘要 通过对柴达木盆地盐湖硼、氯同位素组成和相应的水化学参数关系的讨论, 揭示了盐湖卤水中硼、氯同位素组成变化与盐湖卤水演化之间的关系。盐湖卤水的硼同位素组成主要是与盐湖补给水的硼同位素组成和 Ca 离子含量有关, 氯同位素组成是受卤水的蒸发程度所控制。硼、氯同位素之间存在负相关关系。

关键词 硼氯同位素 盐湖 水化学

分类号 P597

引言

^{11}B 和 ^{10}B 相对大的质量差 (9.1%) 使得自然界中硼同位素存在较大的同位素分馏特性。并且硼同位素丰度的变化与硼所参与的地球化学过程有关。较大的 ^{37}Cl 与 ^{35}Cl 相对质量差 (5.4%) 使得自然界中氯同位素也存在较大同位素分馏特性。近年来, 随着高精度硼、氯同位素测定方法的建立和不断完善, 自然界硼、氯同位素组成的变化被人们所认识, 并逐步地被应用到地球化学的研究中。在天然水体的迁移过程中, 硼在水体中是相对富集并在海洋、湖泊积聚。柴达木盆地盐湖卤水中硼的含量很高(平均含量为 184.52mg/L), 是海水硼含量的 40 倍^[1]。氯是盐湖卤水中的主要成分, 并存在较大的变化。在盐湖的形成、演化过程中, 受补给水来源、蒸发作用及构造作用等因素的影响, 盐湖卤水中的硼、氯同位素组成产生了相应的差异。这样硼、氯同位素作为地球化学标识物, 对研究盐湖历史提供了良好的手段。

已开展的盐湖硼、氯同位素工作主要是对硼或氯同位素各自在盐湖地质条件下的分馏机理、同位素组成的变化及所反映的地球化学问题^[2,3,4,5,6]。尚未对处于同一卤水体系的这二种同位素进行对比研究。盐湖卤水处于一个开放的地球化学体系, 所受的影响因素较多。这些因素对硼、氯同位素所产生的影响会有一些差异。本工作对我们近年来所取得的盐湖卤水的水化学成分及其硼、氯同位素组成数据进行综合分析, 探讨盐湖卤水硼、氯同位素组成的变化与卤水水化学条件变化的关系。进一步认识硼、氯同位素组成变化的水化学因素, 使硼、氯同位素在研究盐湖卤水的演化方面提供更有意义的信息。另外, 每一种同位素地球化学方法因其本身所受影响因素的限制, 使其在解释地质现象上都有一定的局限性, 而采用两种方法对比, 相互之间有互补性。

(20) 收稿日期: 1999-04-16

样品和同位素测定

卤水样品来自柴达木盆地不同盐湖的表层卤水,这些样品的水化学类型、硼和氯的含量及同位素组成都具有一定的代表性。基本上能够反映柴达木盆地盐湖卤水水化学分布。

用于硼、氯同位素分析的样品均需经过离子交换化学处理,将硼或氯从卤水中分离提取出来,然后加入硼或氯含量等摩尔的 CaCO_3 供同位素测定使用。硼、氯同位素测定采用石墨涂样技术并基于 Cs_2BO_2^+ 或 Cs_2Cl^+ 离子的热电离质谱法^[7,8],在 VG 354 型质谱仪上完成。

用 NIST 951 硼同位素国际标准物质的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 测定比值(4. 0494) 为标准,样品的硼同位素组成表示为:

$$\delta^1\text{B}(\%) = \left\{ \left(\frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}} \right)_{\text{样品}} - 1 \right\} \times 1000$$

用我国南海表面海水(120°26′E, 21°50′N) 的 15 次重复涂样测定的平均 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值(0. 31925) 为标准,样品的氯同位素组成表示为:

$$\delta^7\text{Cl}(\%) = \left\{ \left(\frac{^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}}{^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}} \right)_{\text{样品}} - 1 \right\} \times 1000$$

结果和讨论

表 1 给出了柴达木盆地盐湖卤水的硼同位素组成变化为: - 4. 0 - 31. 4‰, 氯同位素组成的变化为 - 1. 5 - 1. 01‰, 其同位素组成范围反映了该盆地盐湖卤水中硼、氯同位素的变化。相应的水化学参数也给在表 1 中。这些盐湖目前处于化学沉积阶段,伴随卤水存在的有大量的石盐等盐类矿物析出。

表 1 柴达木盆地盐湖卤水水化学成分和硼、氯同位素组成

Table¹ Boron and chlorine isotopic compositions of brine from salt lakes in the Qaidam Basin

样品地点	pH	$\delta^1\text{B}(\%)$	$\delta^7\text{Cl}(\%)$	Ca/Cl	Mg/Cl	Na/Cl	K/Cl
		brine ¹	brine ²	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-3}$
柴凯	7. 65	9. 9	- 0. 32	4. 65	3. 75	60. 69	5. 06
小柴达木	8. 14	- 0. 5	1. 01	4. 46	3. 82	74. 55	10. 74
大柴达木	7. 78	5. 3	—	2. 31	5. 08	58. 95	13. 17
巴龙马海	6. 50	31. 4	0. 53	41. 64	4. 90	50. 54	8. 18
德宗马海	7. 98	- 4. 0	0. 02	2. 09	13. 14	43. 61	17. 59
牛郎	5. 34	24. 5	- 1. 50	45. 09	28. 10	3. 34	54. 11
尕斯库勒	7. 11	17. 9	- 0. 53	20. 27	16. 80	43. 78	25. 67
东台	6. 99	2. 6	—	—	—	—	—
茶卡	7. 31	4. 6	0. 21	4. 20	4. 29	58. 4	8. 84
柯柯	7. 25	11. 9	0. 06	2. 59	10. 21	49. 24	16. 74
昆特依	6. 65	29. 6	- 0. 42	68. 24	8. 13	40. 89	56. 94

1、卤水水化学成分及其硼同位素组成来自文献[6]

2、卤水氯同位素组成来自文献[5]

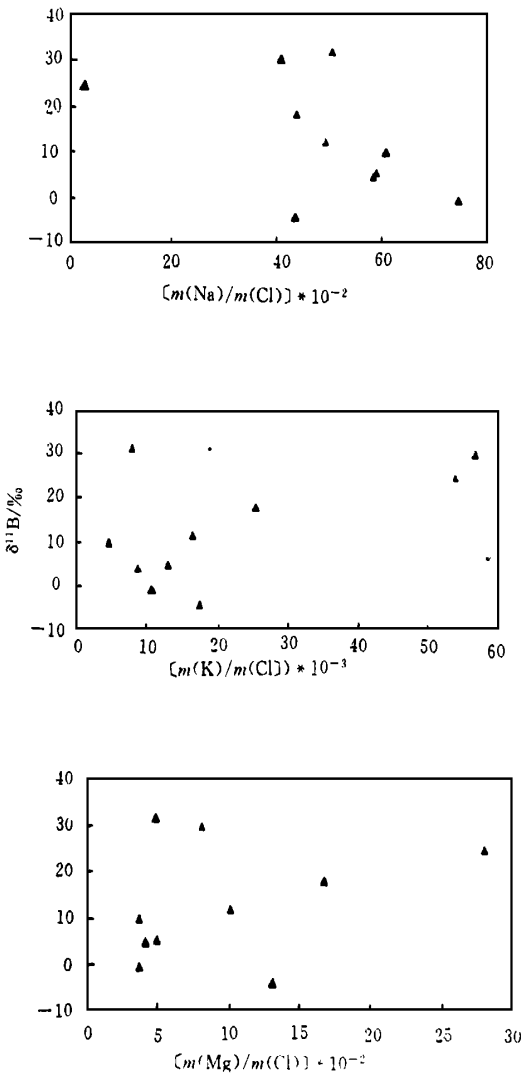


Fig1. $\delta^{11}\text{B}$ value of the brine vs. Na/Cl , K/Cl and Mg/Cl ratios of the salt lakes brine in Qaidam Basin

图 1 $\delta^{11}\text{B}$ 值随卤水的 Na/Cl 、 K/Cl 和 Mg/Cl 比值的变化

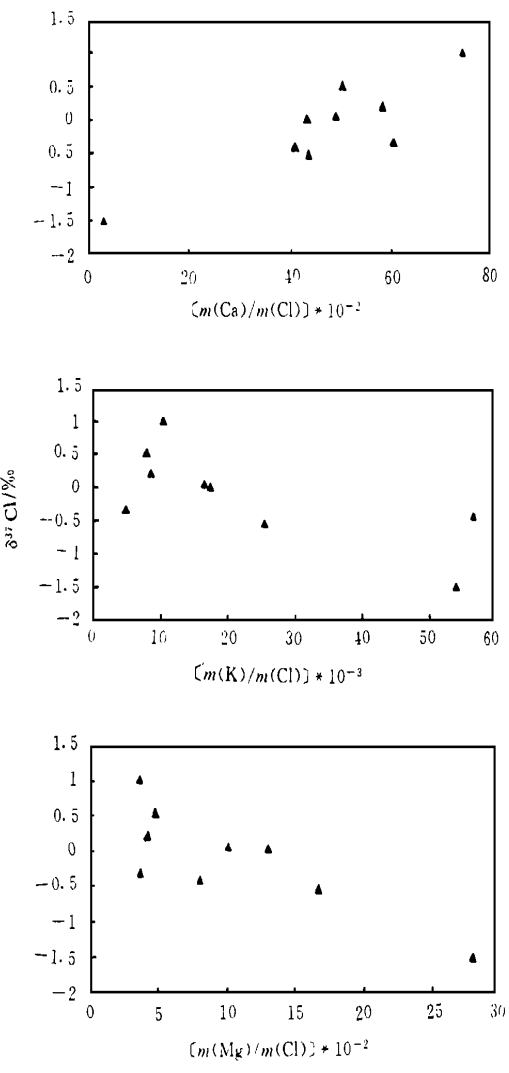


Fig3. $\delta^{37}\text{Cl}$ value vs. Na/Cl , K/Cl and Mg/Cl ratios of the salt lakes brine in the Qaidam Basin

图 3 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与卤水 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 的关系

1 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 与卤水的 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 、 Ca/Cl

在盐湖卤水中的主要阴离子是 Cl^- 、 SO_4^{2-} ，而阳离子以 Na 、 K 、 Mg 为主。随着补给水的变化及蒸发析盐作用，盐湖卤水的 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 、 Ca/Cl 比值也发生变化，图 1 给出了卤水中的硼同位素组成与 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 的关系。由此图可以看出各数据点比较离散，卤水中的硼同位素组成与 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 没有明显的相关性。而卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与 Ca/Cl 比值有相关性(见图 2)，这表明盐湖卤水中的硼同位素组成受 Ca 离子含量的影响。Vengosh et al.^[2]，Hemming et al.^[9,10]指出：碳酸盐结晶过程中， ^{10}B 会优先于 ^{11}B 以 $\text{B}(\text{OH})_3^-$ 形式进入到

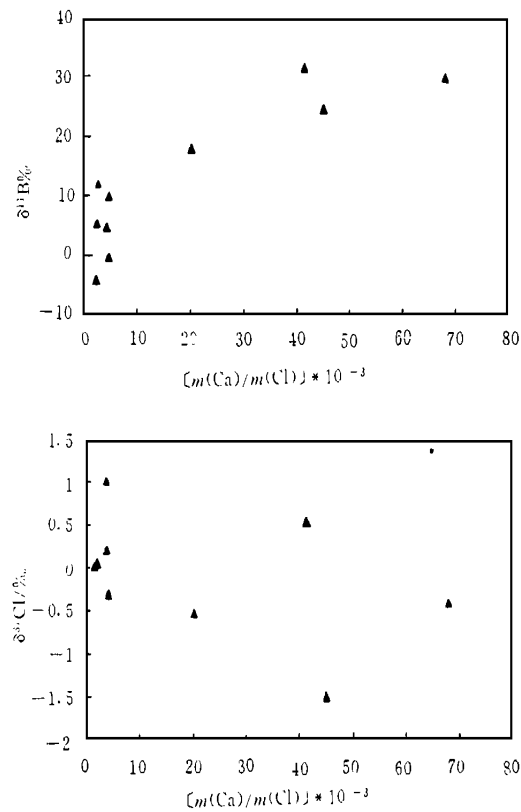


Fig2. The $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ vs. the Ca/Cl ratios of the salt lakes brine in Qaidam Basin

图 2 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与卤水 Ca/Cl 的关系。

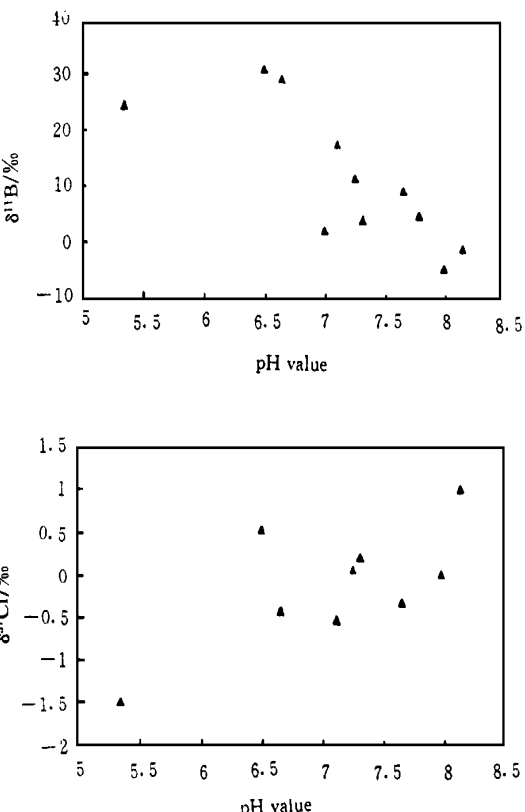


Fig4. The $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$ vs. the pH value of the salt lakes brine in the Qaidam Basin

图 4 $\delta^{11}\text{B}$ 和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与卤水 pH 值的关系。

CaCO_3 的晶格中或与碳酸盐共沉淀。在柴达木盆地盐湖卤水析盐过程中,当补给水中 Ca 离子含量较高时卤水中的硼可能会随少量的碳酸盐析出进入到固相中,在此过程中卤水中的 ^{11}B 相对富集, $\delta^{11}\text{B}$ 值增加。

图 3 给出了卤水中的氯同位素组成与 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 的关系。卤水中的氯同位素组成呈现出与硼同位素组成不一致的现象, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与 Ca/Cl 比值无明显的相关性(见图 2),但与 Na/Cl 、 K/Cl 、 Mg/Cl 有较明显的相关性。 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值随 Na/Cl 比值增高而升高,但随 K/Cl 、 Mg/Cl

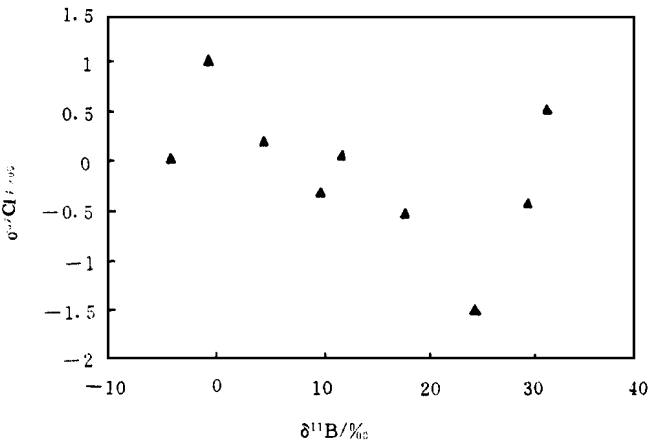


Fig5. The $\delta^{37}\text{Cl}$ value vs. $\delta^{11}\text{B}$ value of the salt lakes brine in the Qaidam Basin.

图 5 盐湖卤水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与 $\delta^{11}\text{B}$ 值的关系

比值增高而降低。这是由于在卤水析盐过程中 ^{37}Cl 优先进入固相,使得卤水中的 ^{37}Cl 不断贫化。卤水中的氯同位素组成随蒸发程度的不断加深, Na/Cl 相对降低, K/Cl 、 Mg/Cl 不断增加而使 $\delta^7\text{Cl}$ 值逐渐减小。

卤水中的 $\delta^1\text{B}$ 、 $\delta^7\text{Cl}$ 与pH值的关系(见图4)表明:卤水中的硼同位素组成随pH值的增高而逐渐降低,但卤水中的氯同位素组成随pH的增高而逐渐增大。硼在溶液中主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,轻质量 ^{10}B 在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 相对富集并易进入到沉积相中,重质量 ^{11}B 在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中相对富集并保留在溶液中。而 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在溶液的分配比例是受溶液的pH所控制^[11,12],因而卤水中的硼同位素组成与卤水的pH值有关。卤水中的氯同位素组成与卤水的pH值有关^[5],随着溶液pH值的升高 $\delta^7\text{Cl}$ 值增大。

2. $\delta^1\text{B}$ 与 $\delta^7\text{Cl}$ 的相关性及反映的水化学变化

图5显示卤水中硼、氯同位素(除巴龙马海湖以外)基本上呈现负相关,这与卤水中硼、氯同位素分馏演化特性是一致的。发生在盐湖卤水的氯同位素分馏导致了相对质量较重的 ^{37}Cl 在卤水中相对贫化,卤水中氯同位素向 $\delta^7\text{Cl}$ 值变小的方向演化。而卤水中硼同位素的分馏使得卤水中的 ^{11}B 相对富集,硼同位素向 $\delta^1\text{B}$ 增大的方向变化。

从以上硼、氯同位素的水化学特征可以看出:在盐湖卤水受外来补给及蒸发等因素作用过程中,硼同位素更多的反映了卤水的来源,因为在卤水蒸发过程中吸附作用并不明显,主要是盐类矿物的析出,而 NaCl 、 KCl 、 MgCl 的析出对硼同位素并未产生明显的影响。卤水中硼同位素组成的变化可能是与补给水的Ca含量变化有关,高Ca的地下水补给使盐湖卤水不断的有少量的碳酸钙析出并将硼从卤水中带出。在硼被带出的过程中造成较大的硼同位素分馏,卤水中的 ^{11}B 被相对富集,其 $\delta^1\text{B}$ 值升高。

卤水中的 $\delta^7\text{Cl}$ 值则主要反映卤水蒸发程度。在盐湖卤水蒸发过程中,当卤水以 NaCl 析出为主而尚未达到 KCl 、 MgCl 析出的阶段,卤水的 Na/Cl 比值会随蒸发的不断进行而降低,但卤水的 K/Cl 、 Mg/Cl 比值会不断升高,同时卤水的 $\delta^7\text{Cl}$ 值逐渐降低。这一点与我们在对盐湖卤水的蒸发实验结果是一致的^[5]。补给水对盐湖卤水氯同位素组成也会有一些影响,但从盐湖卤水的水化学成分变化与氯同位素组成的关系表明,蒸发析盐是引起盐湖卤水氯同位素组成变化的主要因素。

这样,通过对盐湖卤水的硼、氯同位素组成变化的综合调查及分析,可为示踪盐湖卤水受蒸发和补给作用的程度提供帮助。

结语

已进行的调查表明了盐湖卤水的硼、氯同位素组成的变化是盐湖卤水水化学变化的结果。这为更深入地研究盐湖的演化和古沉积环境历史提供了新的研究手段。有必要在此方面开展更深入的研究,建立硼、氯同位素在盐湖卤水演化过程中水化学参数的理论模型,使其能够定量指示盐湖演化历史。

致谢:自然科学基金(编号:97-07-09)和国家留学回国人员的基金资助。

参 考 文 献

[1]张彭熹. 柴达木盆地盐湖. 北京:科学出版社,1987,82.

[2]Vengosh et al. Chem. Geol., 1989, 79, 333-343.

[3]Xiao Y. K., et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1992, 56, 1561-1568.

[4]肖应凯等. 科学通报. 1994, 39(14) :1319-1332.

[5]Liu W. G., Xiao Y. K., et al. Chem. Geol. 1997, 136, 271-279.

[6]肖应凯等. 自然科学进展. 1999, 9(6) .

[7]Xiao Y. K., et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1988, 85, 203-213.

[8]Xiao Y. K., et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1992, 116, 183-192.

[9]N. G. Hemming et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1992, 56, 537- .

[10]N. G. Hemming et al. Chem. Geol. 1994, 114, 147- .

[11]M. R. Palmer, et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1987, 51, 2319-2323.

[12]T. Qi, et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1989, 53 3189-3195.

[13]Eggakeimp et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1996.

RELIMIARY STUDY OF HYDROCHEMISTRY CHARACTERISTICS OF BORON AND CHLORINE ISOTOPES OF SALT LAKE BRINES IN QAIDAM BASIN

Liu Weiguo¹ Xiao Yingkai¹ Peng Zicheng²

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008)

(² Dept. of Earth and Space Sciences University of Sciences and Technology of
China, Hefei, 230026)

Abstract

The reation of boron and chlorine isotopes to the hydrochemistry of salt lake brines has been investigated. The results show that the variations of the boron and chlorine isotopic compositions are associated with the evolution of the salt lake brines. The source water and Ca concentration of the brine control the boron isotopic composition of the brines. Whereas, the chlorine isotopic composition is controlled by the extent of brine evaporation. Thus, a negative relation between boron and chlorine isotopic compositions is given.

Keywords Boron and chlorine isotopes, Salt lakes, Hydrochemistry.