

盐湖硼氯同位素地球化学研究进展

肖应凯, 魏海珍, 尹德忠
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要: 对与盐湖硼、氯同位素地球化学研究有关的样品中硼、氯的提取、分离纯化、硼、氯同位素质谱测定方法以及盐湖卤水、粘土沉积物和蒸发硼酸盐矿物的硼同位素地球化学和盐湖卤水与盐类矿物的氯同位素地球化学研究进展进行了系统总结。所总结的内容代表了世界范围内此领域研究的最新进展, 其中很大部分内容是中国科学院青海盐湖研究所 V G354 课题组的研究成果, 反映了中国科学院青海盐湖研究所在此研究领域的水平。

关键词: 硼; 氯; 同位素; 地球化学; 盐湖

中图分类号: P597.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2000)01-0030-11

自然界硼和氯各有两种稳定同位素, ^{11}B 和 ^{10}B 和 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl , 由于它们都具有相对大的质差, 在自然界发生的许多化学及地质过程都能引起硼、氯同位素的分馏, 因此近来越来越多的地学工作者对硼、氯同位素地球化学的研究产生了浓厚的兴趣。但是由于这两种元素同位素组成的精确测定上的困难, 极大地阻碍了这两种元素同位素地球化学研究的进展。近十几年来, 随着硼、氯同位素测定中的元素的提取、分离纯化和同位素测定技术的不断完善和提高, 硼、氯同位素地球化学研究得到了快速发展。但相比起来, 由于硼同位素在自然界的分馏远比氯大得多, 因此硼同位素地球化学研究所涉及的领域更为广泛。

盐湖作为第四纪的产物, 是在极其干旱和强烈蒸发的气候环境下形成的, 作为盐湖中主要成盐元素的氯和硼在盐湖的演化过程中扮演着重要的角色, 记录了很多重要的信息。对盐湖硼、氯同位素地球化学的研究形成了一个独具特色的研究领域, 近几年来发展很快, 在盐湖卤水、沉积物、蒸发硼酸盐矿物和盐类沉积物的硼、氯同位素地球化学研究方面取得了可喜的进展。下面就硼、氯同位素地球化学研究所涉及的三方面的问题: 样品中硼、氯的提取、分离纯化, 同位素测定和同位素地球化学研究进展进行评论。

1 硼氯的提取与纯化分离

1.1 硼的提取分离

在盐湖中硼主要以可溶性硼酸盐形式存在于卤水中或以硼酸盐固体矿物形式存在, 还有部分硼以硼酸盐阴离子形式被粘土矿物吸附或与碳酸盐共沉淀。对于不同存在形式的硼的样品要采用不同的方法将硼从样品中提取出来。Xiao 等^[1]采用 HCl 溶液将硼从盐湖沉积

物或硼酸盐矿物中提取出来,因为大部分硼酸盐矿物能为无机酸所分解。对于不能用酸分解的硼酸盐矿物,Swihart等^[2]采用 NaOH 熔融的方法进行分解。硼从样品中提取出来后通常采用离子交换的方法进行纯化分离。肖应凯等^[3]采用 H⁺ 型阳离子交换树脂和 HCO₃⁻ 型阴离子树脂的混合柱从盐湖卤水中分离硼,这种方法简便、快速,杂质含量低于 2%,而硼的回收率可达 98%,因此获得较广泛的应用^[1,4],但是这种方法受到取样体积的限制,对低硼含量的样品需要事先浓缩。采用硼特效离子交换树脂分离硼的方法已广泛地用在盐湖样品中硼的分离,肖应凯等^[5]对此方法进行了详细研究,发现所取样品的允许体积与样品溶液的 pH 值有关,pH 值越高,允许的取样体积越大。

1.2 氯的提取分离

氯以氯化物的形式存在于盐湖卤水中,或以氯化物的形式沉积出来,大部分氯化物盐类沉积物均能用水溶解,能方便地将氯从这些样品中提取出来。盐湖卤水或盐类沉积物中主要的阴离子是 Cl⁻ 和 SO₄²⁻,NO₃⁻ 等其它阴离子的含量很低,一般不影响氯同位素组成的测定,因此纯化 Cl 时主要考虑 Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 及其它阳离子的分离。Xiao 等^[6]采用 CsCl 离子热电离质谱测定氯同位素组成时报导了一种采用 Ba 型阳离子交换树脂除出 SO₄²⁻ 的方法,当含有 SO₄²⁻ 的盐湖卤水或由盐类矿物制备的溶液通过 Ba²⁺ 型阳离子交换树脂时,被阳离子置换出来的 Ba²⁺ 将与 SO₄²⁻ 离子反应生成 BaSO₄ 沉淀而被分离。此方法中除了离子交换树脂外没有其它任何化学试剂的加入,不产生第二次再分离的问题,同时也避免了杂质 Cl⁻ 的引入。此方法后来被成功地应用于海水中氯同位素组成的测定中^[7,8,9]。

在采用 CH₃Cl 离子气体质谱法测定盐湖卤水或盐类沉积物中氯同位素组成时将采用较为复杂的分离纯化 Cl 的方法^[10],过程大致如下:首先采用 AgNO₃ 与 Cl⁻ 生成 AgCl 沉淀与其它离子分离,AgCl 沉淀用氨水溶解后与 CH₃I 反应生成 CH₃Cl,最后用气相色谱将 CH₃Cl 从 CH₃I 中分离出来。

2 硼氯同位素质谱法测定

2.1 硼同位素测定

2.1.1 正热电离质谱法

早期人们大都采用测定 Na₂BO₂⁺ 离子的方法进行硼同位素组成的测定^[4,11]。由于 Na₂BO₂⁺ 离子的质量较轻,在测定过程中的硼同位素分馏使测定精度难以提高,测定精度一般只能达到 0.02-0.03%。Ramakumar 等^[12]和 Spivack 等^[13]以 Cs⁺ 代替 Na⁺,建立了基于测定 Cs₂BO₂⁺ 离子的新方法。由于 Cs₂BO₂⁺ 离子具有比 Na₂BO₂⁺ 离子高得多的质量,因此降低了测定过程中的硼同位素分馏,使测定精度得以提高(0.012%)。但是和采用 Na₂BO₂⁺ 离子的方法一样,Cs₂BO₂⁺ 离子流强度受到多种因素的影响,强度较低,测定精度难以控制。Xiao 等^[14]发现,石墨的存在能极大地增强 Cs₂BO₂⁺ 离子的发射,大大减少了各种涂样因素对 Cs₂BO₂⁺ 离子发射的影响,使硼同位素测定精度进一步得到提高(0.006%)。此方法现已应用到各种地质样品的硼同位素组成测定中^[2,15,16]。

2.1.2 负热电离质谱法

Vengosh 等^[17]采用 BO_2^- 负离子质谱法测定盐湖卤水硼同位素组成。由于 BO_2^- 离子质量很轻,测定时的硼同位素分馏将严重地制约着测定精度的提高。但是由于 BO_2^- 离子的发射灵敏度很高,此方法已成为测定硼同位素最灵敏的方法,在很多情况下样品可不经处理而直接进行硼同位素组成的测定。

硼同位素的国际标准是 NIST SRN951 硼酸,现世界上所有的实验室都采用这一标准,它的绝对 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值为 4.04362 ± 0.00137 ^[18]。

2.2 氯同位素组成的测定

2.2.1 热电离质谱法

负热电离和正热电离质谱法均可用于盐湖卤水及盐类沉积物氯同位素组成的测定。在某些盐的存在下,大部分氯化物能发射强而稳定的 Cl^- 离子流,Vengosh 等^[19]将此用于盐湖卤水氯同位素组成的测定。此方法的优点是灵敏度很高,在很多情况下样品可不经化学处理而直接进行氯同位素组成的测定。但是由于 Cl^- 离子质量很低,测定时大的同位素分馏使得测定精度很低(约 0.2%)。Xiao 和 Zhang^[6,20]基于 Cs_2Cl^+ 离子的测定,在世界上首次建立了高精度正热电离质谱测定氯同位素的方法。Xiao 等发现,石墨的存在能极大地增强 Cs_2Cl^+ 离子的发射,由于 Cs_2Cl^+ 离子具有高的质量数,因此极大地降低了同位素测定中的同位素分馏,使测定精度得以提高。该方法除了用在盐湖样品中氯同位素测定外,还用于其它样品氯同位素组成的测定^[7,8,9]。

2.2.2 气体质谱法

基于 CH_3Cl^+ 离子测定的气体质谱法广泛地用来进行氯同位素组成的测定^[21,22]。一般来说,在气体质谱法测定过程中的同位素分馏很小,因此能获得很高的测定精度,现已达 0.009%^[21],是热电离质谱法难以比拟的。但此方法制样过程比较复杂,而且由于氢、碳同质异位素的干扰,无法获得真正的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值,同时还受到 CNO^- 离子的严重干扰。

氯同位素的国际标准是 NIST SRM 975,这是一种高纯的 NaCl 产品,绝对的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值为 0.31977 ± 0.00064 ^[23],但是这一标准未能在世界上获得应用。根据 Kaufmann^[24] 研究报道的世界海水的氯同位素组成是恒定的结果,现世界上各实验室根据自己的条件采用不同产地的海水做为氯同位素的标准。但周引民等^[25]对太平洋、印度洋及南极海域的氯同位素组成的最新研究表明,海洋的氯同位素组成不是恒定不变的,他们建议采用一具有确定位置的海水作为世界氯同位素标准物质,并将位于 $4^\circ 18' \text{N}$, $161^\circ 08' \text{E}$ 的海水采用离子交换全回收的方法制备了纯净的 NaCl 产品,它的氯同位素组成与制备它的海水完全一致,因此是一种海水氯同位素标准物质,相对于 NIST SRM 975 标准的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分别为 0.319644 ± 0.000018 和 $-0.39 \pm 0.003\%$ ^[26]。

3 盐湖硼同位素地球化学研究

3.1 海水的硼同位素组成

早期的硼同位素地球化学研究表明^[27, 28],相对陆相的火成岩,海水的¹¹B/¹⁰B比值大约高4%。Spivack^[29]的测定结果认为,海水的硼同位素组成是恒定的,平均 $\delta^{11}\text{B}$ 比值为3.95%。表1列出了不同实验室对海水硼同位素组成的测定结果,表中除了Schawarcz外,其余都是以NBS951为标准。由表1所列结果得到海水的平均 $\delta^{11}\text{B}$ 比值为39.3±0.04‰(未包括Schawarcz和Klotzli的测定值)。

表 1 海水中的硼同位素组成
Table 1 Isotopic composition of boron in sea water

作 者	样品位置	测定离子	$\delta^{11}\text{B}$ 比值 (‰)	参考文献
Schawarcz	太平洋	Na_2BO_2^+	5.40–5.58	27
	大西洋		5.35	
Nomura	太平洋	Na_2BO_2^+	3.70–3.88	28
Spivack	太平洋	Ca_2BO_2^+	3.99–3.95	29
	(21°N, East Pacific Rige, 2500m)			
	(Panama Basin)		3.95–3.98	
	大西洋		3.93–3.97	
	(Sargasso)			
Xiao	太平洋 (near 28°N, 126°E)	Ca_2BO_2^+	4.05	1
Barth	太平洋 (SW of Easter Island	BO_2^-	3.97	30
	Chile) 2000m depth			
	(德国北海)		4.03	
	大西洋 (佛罗里达湾)		3.95	
Hemming	大西洋	BO_2^-	3.99	31
	(佛罗里达湾, 30m)			
Vengosh	太平洋 (Gulf of Elat)	BO_2^-	3.90	32
Vengosh	太平洋 (Jervis Bay)	BO_2^-	3.84	20
Vengosh	太平洋 (Slark Bay)	BO_2^-	3.84	33
Klotzli	地中海	BO_2^-	5.85	34
	(Fetovaia Elba)			
	(St. Margherita)		5.07	

3.2 盐湖卤水硼同位素组成

中国的盐湖主要分布在青海、西藏、内蒙古、宁夏和新疆的广大干旱地区,祁海平等^[35]对这些盐湖卤水的硼同位素组成进行了初步研究。这些研究结果表明,中国盐湖均属于陆相成因,但各地区盐湖卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 比值(‰)存在明显的差别,其规律是新疆(11.8) > 内蒙古(11.6) > 青海(8.9) > 西藏 > (1.3),这种变化趋势与盐湖的演化有关,而且与外围各种补给水密切相关。新疆、内蒙古盐湖地表补给水系不甚发育,主要靠大气降雨补给,湖体比较封闭,具有高的固液比,造成卤水 $\delta^{11}\text{B}$ 值的升高。肖应凯等^[36]对我国青海柴达木盆地盐湖的硼同位素组成进行了详细的研究,研究结果指出,柴达木盆地盐湖的平均 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 9.6‰,表明它们的陆相成因。柴达木盆地盐湖卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值受卤水蒸发作用所控制,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值具有明显的区域分布特征,盆地西部及北部地带最高(22.2‰),中部及南部的盐湖最低(3.4‰),盆地东部及东北地带除了个别盐湖外,其余盐湖平均的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 7.8‰。柴达木盆地盐湖硼同位素的这种区域分布特征除了反映硼的不同物质来源外,同时还与硼在盐湖中的物质循环有关。盆地西部及北部地区,地表补给水源很不发育,主要靠地下承压水和油田水补给,这些水源均具有较高的 $\delta^{11}\text{B}$ (7.2–27.6‰)。在盆地的中部和南部的盐湖有丰富的来自昆仑山融雪水的补给,这些水体在搬运过程中溶蚀了围岩中的硼,它们具有低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(–1.0–6.8‰)。

大柴达木湖是柴达木盆地一个典型的富硼盐湖, Xiao 等^[1]对该湖的硼同位素地球化学进行了详细研究。大柴达木湖卤水的硼同位素组成分布是不均匀的,这是由于该湖四周补给水源的 $\delta^{11}\text{B}$ 值具有大范围的变化(–1.7–13.3‰)所致。大柴达木湖卤水与沉积物及硼酸盐矿物之间存在着明显的硼同位素分馏,轻同位素 ^{10}B 在沉积物和硼酸盐矿物中得到富集,平均分馏系数为 0.988。在盐湖卤水中,硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,而硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式被粘土矿物所吸附或以硼酸盐矿物形式沉积, Kakihana^[37]的研究结果表明, ^{10}B 将优先进入 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素分馏系数 25℃ 时为 0.981。

在澳大利亚干旱和半干旱地区分布着众多盐湖。Vengosh^[33]对澳大利亚南部和西部现代盐湖卤水及地下水的硼同位素组成进行了研究。澳大利亚盐湖卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 25.5–59.2‰,这反映了硼的不同物质来源和在盐湖中所发生的不同的地球化学过程。澳大利亚东南部火山喷发口形成的盐湖卤水具有高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(54–59‰)和低的 B/Cl 比,这表明是海相来源并伴有硼的大量被吸附。相反澳大利亚南部和西部具有石盐、石膏和粘土沉积物及晶间卤水的盐湖,其 $\delta^{11}\text{B}$ 范围为 25–48‰,它们和具有高 B/Cl 比和低 $\delta^{11}\text{B}$ 值的地下水及岩石样品的不同,在咸水和海水之间。低 B/Cl 比和高 $\delta^{11}\text{B}$ 值表明,这些卤水中大量溶解的固体是来自海水,而不是对岩石的淋滤,某些高于海水 $\delta^{11}\text{B}$ 值的卤水和低的 B/Cl 比反映了卤水与沉积物间的相互作用。因此 $\delta^{11}\text{B}$ 值和 B/Cl 比是反映海相和非海相物质来源、硼被粘土矿物的吸附以及有效的水岩比的一种灵敏的指示剂。

死海的卤水是来自上新世海水,随着气候的变化和构造运动的发生导致了湖水平面的变动,并与地中海海水分离,随后死海进一步演化,伴有大量的石盐沉积析出。Vengosh^[38]研究了死海及其有水力联系的温泉水的硼同位素组成。死海卤水及其周围的温泉水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 55.7–57.4‰ 和 52.2–55.7‰,这是目前所知道的天然样品最高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。死海卤水特高的 $\delta^{11}\text{B}$

值和低的 B/Li 比表明了死海卤水是经过蒸发、盐的沉积和与粘土矿物相互作用后的海水来源。Vengosh 进行的死海卤水的稀释实验表明,死海周围的温泉不是死海卤水与新鲜淡水的混合物。相反,死海卤水可能是温泉水进一步经同位素分馏和硼被吸附的结果。

3.3 盐湖粘土沉积物及蒸发硼酸盐硼同位素组成

盐湖粘土沉积物主要成分是高岭土、依利石、蒙托石和绿泥石等,不同地区的盐湖这些成分含量的比例有所变化。这些粘土矿物,特别是依利石对硼有强的吸附力, Schwarcz^[27]首次研究了海水中的硼被依利石吸附时的硼同位素分馏,他们发现硼被粘土矿物吸附时,¹⁰B 富集在粘土矿物中,其同位素分馏大约为 30–40‰,这是海水具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的原因。盐湖粘土沉积物对硼同样有着强烈的吸附, Shirodkar^[39]对青海柴达木盆地盐湖粘土沉积物的硼同位素组成进行了研究,柴达木盆地盐湖粘土沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为 –25.2–26.1‰,这种宽的变化范围与卤水中硼同位素组成有关。Xiao^[1]测定的大柴达木湖卤水与其粘土沉积物间的硼同位素分馏系数为 0.988,轻同位素 ¹⁰B 富集在沉积物中。Wang 和 Xiao^[40]对卤水 pH 值和温度对盐湖卤水和粘土沉积物间硼同位素分馏的影响进行了详细的实验研究,结果发现温度的影响并不明显,但卤水 pH 值的影响却十分显著,特别是在高 pH 值下出现了反分馏,即 ¹¹B 富集在沉积物中,这种反分馏现象有时也出现在硼酸盐矿物的沉积过程中^[41],这种现象可对某些具有大量硼酸盐矿物沉积的盐湖具有低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值进行解释。

许多学者对蒸发硼酸盐矿物的硼同位素组成进行了研究。Swihart^[12]的研究结果表明,海相和非海相来源的蒸发硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值有着明显的差别,九个海相硼酸盐和 25 个非海相硼酸盐的平均 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 25 ± 4 ‰和 -7 ± 10 ‰,他们认为这种差别主要是海水具有异常高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值所引起,这种差别是判断海相与陆相来源的极好标志。Bassett^[42]对 1990 年以前发表的蒸发硼酸盐矿物的硼同位素组成进行了总结,9 个海相来源的硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 18.2–31.7‰,变化不是十分显著,但 30 个陆地来源的硼酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围要大得多 (-31.1 – -6.5 ‰),这样大的变化与陆地水源具有大的可变性有关。大柴达木湖是陆相成因,该湖所产出的钠硼解石、三方硼镁石和水碳硼石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 –7.8, –8.0 和 –9.2‰^[1],落在 Swihart 所报导的非海相蒸发硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围内,它们均明显地低于该湖卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 (5.1‰),平均同位素分馏系数为 0.987。美国加利福尼亚南部的 Kramer 干盐湖 21 个硼酸盐沉积的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 –8.6–2.3‰,平均为 –1.8‰^[2],24.9m 厚度的钠硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值范围为 0.1–1.7‰,3m 层厚 Na–Ca 硼酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化为 –5.5–4.6‰。这种小范围的变化表明在 $(5-7) \times 10^4$ 年期间硼砂沉积时来源水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化很小。土耳其西部硼酸盐沉积是在渐新世火山活动期干旱的盐湖环境下形成的, Palmer^[43]测定了 17 个硼酸盐矿物 (硬钙硼石、钠硼解石和硼砂) 的硼同位素组成。三种硼酸盐矿物的平均 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 –12.9‰ (硬钙硼石), –7.4‰ (钠硼解石) 和 –3.7‰ (硼砂),三种矿物 $\delta^{11}\text{B}$ 值的相对差别是与其硼原子的配置一致的,但是三种矿物之间硼同位素分馏的大小排除了它们是同时从具有相同硼同位素组成和 pH 值的卤水中沉积的可能性,而是硬钙硼石首先从比钠硼解石沉积时所需的 pH 值更低的卤水中沉积,但钠硼解石沉积所需要的 pH 值比硼

砂沉积时要低。硼同位素组成数据表明,硼酸盐矿物在沉积后不与卤水保持硼同位素平衡,Palmer的这种结论与早先 $Oi^{[44]}$ 的实验结果一致。 Oi 测定了具有不同结构但具有相同地质来源的硼矿物的硼同位素组成,他们发现具有相同地质来源的硼酸盐矿物的 $\delta^{11}B$ 值降低的顺序是硼砂 > 钠硼解石 > 硬钙硼石,这种顺序是与矿物中的晶体结构有关,具有高 BO_3/BO_4 比的矿物有较高的 $^{11}B/^{10}B$ 比值。盐湖中,包括盐湖卤水、盐湖粘土沉积物和蒸发硼酸盐的硼同位素组成绘于图 1。它表明海洋的硼同位素组成是相当稳定的,只有 Schawartz^[27] 的测定结果偏离,因为他采用的标准不一样。盐湖卤水具有很宽的变化范围,主要决定于它们的来源及随后产生的硼的吸附过程。

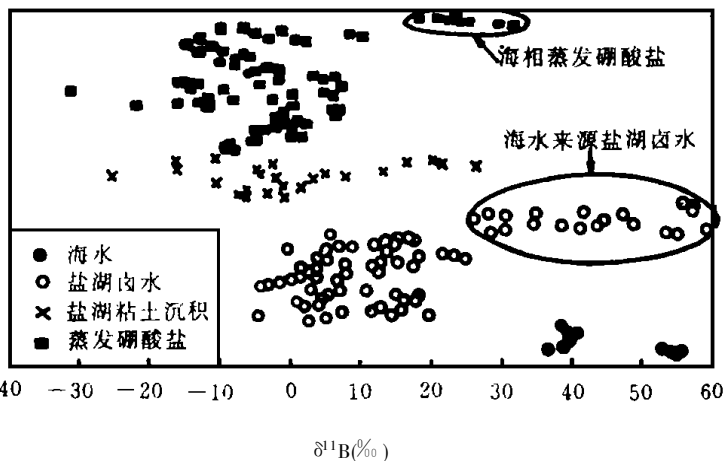


图 1 海水、盐湖卤水、粘土沉积蒸发硼酸盐的硼同位素组成 (资料来源于文献 [1, 2, 11, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 42, 43])

Fig. 1 Isotopic composition of boron in sea water, salt lake brine, clay minerals and evaporated borates.

4 盐湖氯同位素 地球化学

4.1 柴达木盆地盐湖卤水的氯同位素组成

柴达木盆地分布着大小 30 多个盐湖,这些盐湖大部分是氯化物的饱和溶液,湖底并有大量地氯化物沉积析出。在盐湖中 Cl^- 通过各种水体被带入到盐湖,由于干燥的气候使得水强烈蒸发而 Cl^- 则不断被浓缩,最后以氯化物形式析出,这就是氯在盐湖中简单的地球化学过程。Xiao^[45] 和刘卫国等^[46, 47, 48] 对柴达木盆地受蒸发控制的盐湖卤水的氯同位素组成进行了较详细的研究。结果表明,受蒸发控制的盐湖卤水的 $\delta^{37}Cl$ 值是与伴随有盐类矿物析出的卤水的蒸发作用有关,盐类沉积物与共存卤水间的氯同位素分馏引起了卤水 $\delta^{37}Cl$ 值的变化,一般来说,与 ^{35}Cl 相比, ^{37}Cl 富集在固相中。这样随着盐类矿物的不断析出,卤水的 $\delta^{37}Cl$ 值将不断降低。柴达木盆地盐湖卤水的 $\delta^{37}Cl$ 值与卤水的 pH 值表现出明显的相关性,随着 pH 值的降低而下降(图 2)。卤水 pH 值的降低是卤水强烈蒸发的结果,因此那些蒸发作用强烈而又缺少补给水源的盐湖(如牛郎织女湖)具有最低的 $\delta^{37}Cl$ 值。柴达木盆地各种水体的氯同位素组成有着明显的变化。各种水体的平均 $\delta^{37}Cl$ 值顺序如下:河水 (0.94‰) > 咸水湖 (-0.20‰) > 油田水 (-0.62‰) > 盐湖卤水 (-0.97‰),盐湖卤水具有最低的 $\delta^{37}Cl$ 值,这是盐湖卤水蒸发析盐的结果。

4.2 盐类沉积中氯同位素组成和氯同位素分馏

在盐湖卤水中氯主要以简单的 Cl^- 离子形式存在,当卤水蒸发到一定程度时, Cl^- 离子将会

以氯化物的形式结晶析出,在此过程中会产生氯同位素分馏。大柴达木湖石盐沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围为 -0.25‰ – 2.38‰ ,大部分均明显高于对应卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,平均氯同位素分馏系数为 $1.0006^{[49]}$,它与柴达木盆地盐湖卤水与石盐沉积间的平均氯同位素分馏系数 $1.0005^{[48]}$ 基本一致。肖应凯等^[50]采用 C_{25}Cl 离子正热电离质谱法测定了 29 个产自中国、俄罗斯和西班牙等地具有不同地质年代的石盐、盐岩、钾石盐和光卤石的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.3‰ (相对于 NBS975 氯同位素标准)。结果未表现出 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值地区及地质年代上的差别。在自然界,很多地质过程可能产生氯同位素分馏,其中主要有扩散作用^[51]、离子过滤过程^[52]等。但在盐湖卤水中,这些过程基本不存在,产生氯同位素分馏的几乎唯一的过程就是氯化物盐类的沉积。Eggenkamp^[22]采用实验的方法研究了蒸发盐中的氯同位素分馏,他们发现 NaCl 、 KCl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与它们的饱和溶液之间在 22°C 时的分馏系数分别为 $0.26 \pm 0.07\text{‰}$ 、 $-0.09 \pm 0.09\text{‰}$ 和 $-0.06 \pm 0.10\text{‰}$ 。他们还采用瑞利分馏模型对蒸发盐形成时的氯同位素分馏进行了计算,实验结果与计算值相符,在 NaCl 结晶阶段 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值逐渐降低,而在镁盐结晶时 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值反而升高。肖应凯等^[53]和 Vengosh^[17]对察尔汗首采区系列人工蒸发池不同蒸发析盐阶段的氯同位素分馏研究中,也观察到类似现象,察尔汗盐湖卤水蒸发时光卤石析出前卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值缓慢降低,而随后稍有升高。肖应凯^[53]还进行了几个卤水的快速蒸发实验,他们发现了快速蒸发时氯同位素的反分馏现象,即在卤水快速蒸发结晶时轻同位素 ^{35}Cl 在母液中贫化,引起卤水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的升高。这种现象与自然界所观察到的 ^{37}Cl 在固相中富集的现象相反,但这种反分馏现象在自然界的某些特殊条件下是有可能发生的。Xiao 的另一研究^[45]进一步证实了在氯化物快速结晶时氯同位素反分馏的存在。他们同时将盐湖卤水和 NaCl 饱和溶液快速蒸发析出一定数量的 NaCl 固体,将析出的固体连同母液分成若干份,放置不同时间后将液固相分离,分别测定其氯同位素组成。结果发现,随着放置时间的增加,固液相间的氯同位素分馏系数由小于 1 逐渐变为大于 1,即由反分馏变为正分馏。文章认为氯同位素分馏将发生在固体的再结晶过程中,固体的结晶、溶解、再结晶的过程控制着整个氯同位素的分馏的大小及方向。

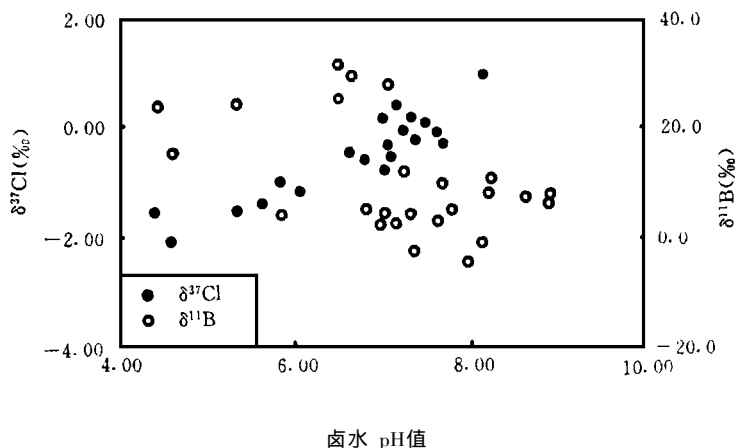


图 2 柴达木盆地盐湖卤水的硼、氯同位素组成 (资料来源于文献 [36, 45])

Fig. 2 Isotopic composition of boron and chlorine in the salt lake brine of Chaidamu Basin

4.3 盐类沉积氯同位素的古环境意义

以上对盐湖卤水及盐类沉积的氯同位素研究结果表明,这些样品的氯同位素组成受盐湖卤水蒸发作用所控制,而盐湖卤水的蒸发又与当时的气候环境有关,因此盐湖卤水及其盐类沉积的氯同位素组成可以作为气候环境的指标。但是由于盐湖卤水不能长期地封闭保存,因此只有盐类沉积的氯同位素有可能反映古气候环境。王庆忠、刘卫国等人对我国察尔汗^[54]、马海^[55]和昆特依^[56]地区钻孔盐类沉积的氯同位素组成的古环境意义进行了探讨性研究。王庆忠将察尔汗同一钻孔的石盐的氯同位素组成与该钻孔的氢氧同位素组成进行了比较,得到了较一致的结论。马海钻孔中一套连续沉积的盐类矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值显示,在从 Q^3 晚期到现在的 45m 盐类沉积过程中,该地区发生过两次较大气候变化,45m 至 33m 盐类沉积期该地区处于相对暖湿的气候条件下;33m 至 22m 的盐类沉积时期,该地区处于持续相对干旱、寒冷状况;随后又经历了一次较大的气候变化,到近代才趋于平稳。昆特依钻孔盐类沉积 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值呈现自下而上逐渐降低的趋势,表明了该地区盐湖 80 万年以来尽管经历了几次淡化,但总是处于干旱、强烈蒸发的演化环境下,该地区盐湖的演化主要受蒸发作用所控制。

盐湖盐类矿物氯同位素的古环境意义的研究目前尚处于探索阶段,有待于今后进行更深入细致的研究。

参考文献

- 1 Y. K. Xiao, D. P. Sun, Y. H. Wang, et al. Boron isotopic compositions of brine, sediments and source water in Da Qadam Lake, Qinghai, China[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1561–1568.
- 2 G. H. Swihart, E. H. McBay, D. H. Smith, and J. W. Siefke. A boron isotopic study of a mineralogically zoned lacustrine borate deposit: the Kramer deposit, California, U. S. A[J]. *Chem. Geol.* 1996, 127: 241–250.
- 3 肖应凯,王蕴慧,曹海霞.离子交换法分离硼[J]. *分析化学*. 1983, 11: 604–606.
- 4 肖应凯,王蕴慧,曹海霞.盐湖卤水中硼同位素丰度比值的质谱法测定[J]. *盐湖科技资料*. 1981, (1–2): 57–62.
- 5 肖应凯,肖云, G. H. Swihart,刘卫国.硼特效树脂离子交换分离 B 的研究[J]. *地球学报*. 1997, 18(增刊): 286–289.
- 6 Y. K. Xia and C. G. Zhang. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the CS_2Cl^+ ion[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1992, 116: 183–192.
- 7 A. J. Magenheimer, A. J. Spivack, C. Volpe, et al. Precise determination of stable chlorine isotopic ratios in low-concentration natural samples[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1994, 58: 3117–3121.
- 8 B. Ransom, A. J. Spivack, M. Kastner. Stable Cl isotopes in subduction-zone pore waters: Implications for fluid-rock reactions and the cycling of chlorine[J]. *Geology*. 1995, 23: 716–718.
- 9 C. Volpe and A. J. Spivack. Stable chlorine isotopic composition of marine aerosol particles in the western Atlantic Ocean[J]. *Geophys. Res. Lett.* 1994, 21: 1161–1164.
- 10 H. G. M. Eggenkamp, M. E. L. Kohnen and R. Kreulen. Analytical Procedures for $\delta^{37}\text{Cl}$ measurements. in H. G. M. Eggenkamp. $\delta^{37}\text{Cl}$ the geochemistry of chlorine isotopes. Ph. D. Thesis[J]. Utrecht. *Geol. utrai*. 1994, 116: 13–21.
- 11 G. H. Swihart, B. P. Moore, and E. L. Callis. Boron isotopic composition of marine and non-marine evaporite borates[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 53.
- 12 K. L. Ramakumar, A. R. Parab, P. S. Khodade, et al. Determination of isotopic composition of boron[J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1985, 94: 1297–1302.
- 13 A. J. Spivack and J. K. Edmond. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation[J]. *Anal. Chem.* 1986, 58: 31.
- 14 Y. K. Xiao, E. S. Beary and J. D. Fassett. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by

- thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1988, 85 203– 313.
- 15 T. Ishikawa, and Nakamura. Boron isotope systematics of marine sediments[J]. *Earth and Plan. Sci Lett.* 1993, 117 567 – 589.
- 16 S. Barth. Boron isotope variations in nature a synthesis[J]. *Geol. Rundsch.* 1993, 82 640– 651.
- 17 A. Vengosh, A. R. Chivas, A. Starinsky, et al. Chemical and boron isotope compositions of non- marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China[J]. *Chemical Geology.* 1995, 120 135– 154.
- 18 E. J. Catanzaro, C. E. Champion, E. L. Darner, et al. *Natl. Bur Stand[M]. Special Publication.* 1970, 260– 17.
- 19 A. Vengosh, A. R. Chivas and M. T. McCulloch. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.* 1989, 79 333– 343.
- 20 Y. K. Xiao, Y. M. Zhou and W. G. Liu. Precise measurement of chlorine isotopes based on Cs_2Cl^+ by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal. Lett.* 1995, 28(7): 1295– 1304.
- 21 A. Long, C. J. Easloe, R. S. Kaufmann, et al. High precision measurement of chlorine stable isotope ratios[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1993, 57 2907– 2912.
- 22 H. G. M. Eggenkamp, R. Kreulen and A. F. Koster VAN Groos. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1995, 59 5169– 5175.
- 23 W. R. Shields, T. J. Murphy, E. L. Garner and V. H. Dibeler. Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of chlorine[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84 1519– 1522.
- 24 R. Kaufmann, A. Long, H. W. Bentley and S. N. Davis. Natural chlorine isotope variations[J]. *Nature.* 1984, 309 338– 340.
- 25 周引民,肖应凯,洪阿实等. 海洋的稳定氯同位素组成[J]. *盐湖研究.* 1998, 6(1): 34– 40.
- 26 Y. K. Xiao, Y. M. Zhou, W. G. Liu. A secondary isotopic standard material of chlorine from seawater[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1999(in review).
- 27 H. P. Schwarcz, E. K. Agyei and C. C. McMullen. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea- water[J]. *Earth Plan Sci. Lett.* 1969, 6 1– 5.
- 28 M. Nomura, T. Kanazaki, T. Ozawa, et al. Boron isotopic composition of fumarolic condensates from some volcanoes in Japanese island arcs[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1982, 46 2403– 2406.
- 29 A. J. Spivack, and J. M. Edmond. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1987, 51 1033– 1043.
- 30 S. Barth. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.* 1997, 143 255– 261.
- 31 N. H. Hemming and G. N. Hanson. A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.* 1994, 114 147– 156.
- 32 A. Vengosh, Y. Kolodny, A. Starinsky, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1991, 55 2901– 2910.
- 33 A. Vengosh, A. R. Chivas, M. T. McCulloch, et al. Boron isotope geochemistry of Australia salt lakes[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1991, 55 2591– 2606.
- 34 Urs. S. Klotzli. Negative thermal ionization mass spectrometry: a new approach to boron isotope geochemistry[J]. *Chem. Geol.* 1992, 101 111– 122.
- 35 祁海平,王蕴慧,肖应凯,等. 中国盐湖中硼同位素的初步研究[J]. *科学通报.* 1993, 38(7): 635– 637.
- 36 肖应凯, P. V. Shirodkar, 刘卫国,等. 青海柴达木盆地硼同位素地球化学研究[J]. *自然科学进展.* 1999, 9(7): 612– 618.
- 37 H. Kakihana, K. Kotaka, S. Nomura, M. Okamoto. Fundamental studies on the ion exchange separation of boron isotopes[J]. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1977, 51 158– 163.
- 38 A. Vengosh, A. Starinsky, Y. Kolodny and A. R. Chivas. Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brine and associated hot spring from the Dead Sea, Israel[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1991, 55 1689– 1695.
- 39 P. V. Shirodkar, and Y. K. Xiao. Isotopic Compositions of boron in sediments and their implications[J]. *Current Science.*

1997, 72(1): 74– 77.

40 L. Wang and Y. K. Xiao. The effect of pH and temperature of brine on isotopic fractionation of boron between salt lake brine and sediment [J]. Chem. Geol. 1999(in review).

41 李军,高世扬,肖应凯. 盐卤硼酸盐化学X X V III硼酸盐结晶液固相硼同位素组成 [J]. 盐湖研究. 1997, 3(3): 28– 33.

42 R. E. Bassett. A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron [J]. Applied Geochemistry. 1990, 5: 541– 554.

43 M. R. Palmer and C. Helvacı. The boron isotope geochemistry of the Kirka borate deposit, western Turkey [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1995, 59: 3599– 3605.

44 T. Oi, M. Nomura, M. Musashi, et al. Boron isotopic composition of some boron minerals [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 53: 3189– 3195.

45 Y. K. Xiao, W. G. Liu, Y. M. Zhou, and Y. H. Wang. Variations of isotopic compositions of chlorine in evaporation-controlled salt lake brine of Qaidam Basin, China [J]. Chinese J Ocean. Limn. 1999(in press).

46 刘卫国,肖应凯,孙大鹏,等. 柴达木盆地盐湖氯同位素组成的初步研究 [J]. 科学通报. 1994, 39: 1918.

47 刘卫国,肖应凯,孙大鹏,等. 柴达木盆地氯同位素组成特征 [J]. 地球化学. 1996, 25(3): 296– 302.

48 W. G. Liu, Y. K. Xiao, Q. Z. Wang, et al. Chlorine isotopic geochemistry of salt lakes in the Qaidam Basin, China [J]. Chem. Geol. 1997, 136: 271– 279.

49 肖应凯,金琳,刘卫国,等. 柴达木湖的氯同位素组成 [J]. 科学通报. 1994, 39(14): 1319– 1322.

50 肖应凯,刘卫国,周引民,孙大鹏. 盐湖卤水及盐类矿物的氯同位素组成 [J]. 科学通报. 1996, 41(22): 2067– 2070.

51 D. D. Desaulniers, R. S. Kaufmann, J. A. Cherry. $\delta^{35}\text{Cl}$ variations in a diffusion controlled groundwater system [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1986, 50: 1757– 1764.

52 F. M. Philips and H. W. Bentley. Isotopic fractionation during ion filtration. I. Theory [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1987, 51: 683– 695.

53 肖应凯,刘卫国,张崇耿. 盐湖中盐类矿物沉积过程中氯同位素效应的初步研究 [J]. 盐湖研究. 1994, 2(3): 35– 40.

54 王庆忠,肖应凯,刘卫国,周引民. 第四纪察尔汗地区石盐沉积中的氯同位素组成 [J]. 盐湖研究. 1995, 3(1): 40– 44.

55 刘卫国,肖应凯,孙大鹏,等. 马海盐湖区卤水和盐类矿物的氯同位素特征及意义 [J]. 盐湖研究. 1995, 3(2): 29– 33.

56 刘卫国,肖应凯,韩凤清,彭子成. 昆特依盐湖氯同位素特征及古气候意义 [J]. 海洋与湖沼. 1998, 29(4): 431– 435.

Progress on Isotopic Geochemistry of Boron and Chlorine in Salt Lakes

XIAO Yingkai, WEI Haizhen, YIN Dezhong

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

Abstract The progress on isotopic geochemistry of boron and chlorine in salt lakes, including extracting of boron and chlorine from samples, their separation and purification and isotopic measurements, as well as the isotopic geochemistry of boron in salt lake brine, clay minerals and evaporated borate and chlorine in salt lake brine and salt mineral is reviewed. The contents summarized here reflect the latest progress on this field in the world. Most of the contents in this paper are the achievements obtained by the V G 354 group, which indicate the level in this research field.

Keywords Boron, Chlorine, Isotope, Geochemistry, Salt Lakes.