

石盐溶解过程中氯同位素分馏的初步研究

徐庆彩^{1,2}, 孙爱德^{1,2}

(1. 山东省临沂师范学院化学与资源环境学院, 山东 临沂 276005;
山东省临沂师范学院资源与环境分析化学实验室, 山东 临沂 276005)

摘 要:采用氯同位素组成测定的正热电离质谱法,研究了模拟石盐快速和慢速溶解过程及达到溶解—结晶平衡状态后氯同位素分馏现象。用 Na_2SO_4 饱和溶液模拟水溶剂中快速溶解过程,用 99.5% 乙醇模拟非水溶剂慢速溶解过程。在水溶剂和非水溶剂中,氯离子含量呈相反的变化趋势。快速溶解过程中,氯同位素分馏系数的变化范围为 0.999 25~1.001 09,平均值为 1.000 29,基本与自然界盐湖卤水石盐结晶体系的趋势相似;慢速溶解过程中氯同位素分馏系数的变化范围为 0.999 34~1.001 07,平均值为 0.999 51,此过程中开始能反映出 NaCl 慢速结晶过程的氯同位素分馏,处于溶解与再结晶共存时,氯同位素处于 0 分馏状态。 NaCl 的溶解基本能反映出自然界中盐湖卤水快速结晶和慢速结晶中的氯同位素分馏。

关键词:氯稳定同位素;分馏;溶解

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)01-0009-07

引 言

氯的两种稳定同位素在自然界中存在着较大的相对质量差,但是由于早期仪器分析技术测定结果精度差,致使自然界中氯同位素的分馏现象没有被发现。如 Heoring 等^[1]通过对 81 个天然样品中氯同位素组成的测定,发现氯同位素之间没有同位素分馏。随着高精度氯同位素测定方法的建立, Kaufmann 等^[2]发现了自然界中氯同位素存在分馏。目前采用较广泛的用来测定氯同位素组成的方法有基于 CH_3Cl^+ 离子的气体质谱法^[2,3]和基于 C_2Cl^+ 离子的热电离质谱法^[4]。现在,氯同位素被用作一种示踪手段,广泛应用于地下水、盐湖卤水、热液体系以及矿脉等研究领域。

关于氯同位素在扩散过程、结晶过程以及蒸发过程中分馏的机理已有报道^[2,5,6]。Kaufmann 等^[2]研究氯同位素组成时,发现自然界中

氯同位素的变化范围可达 2‰,且盐类沉积物中富集 ^{37}Cl 。Vengosh 等^[7]测定死海盐湖卤水以及温泉水的氯同位素组成,发现蒸发析盐过程中, ^{37}Cl 优先进入固相。Eggenkamp 等^[5]研究了蒸发盐中氯同位素分馏现象。在石盐结晶期间,液相中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值逐渐降低,但到了最后镁盐开始结晶时, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值反而升高,这表明 ^{37}Cl 优先进入 NaCl 中,而 ^{35}Cl 优先进入 MgCl_2 中。肖应凯等^[8]和刘卫国等^[9]对柴达木盐湖中盐类矿物的沉积过程中的氯同位素效应进行了研究,得出氯同位素分馏系数的变化范围为 1.000 8~1.002 1,是由于盐湖卤水受蒸发过程的控制,造成盐湖卤水氯同位素组成变化。Heoring 等^[1]采用平衡方程描述了溶液 NaCl 结晶,

$$\begin{aligned} (\text{Na } ^{37}\text{Cl})_{\text{solid}} + (^{35}\text{Cl}^-)_{\text{liquid}} &= \\ (\text{Na } ^{35}\text{Cl})_{\text{solid}} + (^{37}\text{Cl}^-)_{\text{liquid}} \end{aligned}$$

该平衡过程氯同位素分馏系数为 $1.000 2 \pm 0.000 3$ 。肖应凯等^[8]发现盐类矿物自盐湖卤水中快速结晶时,有相反的氯同位素分馏发生,

收稿日期: 2010-10-09;修回日期: 2010-11-22

作者简介:徐庆彩(1977-),女,硕士,讲师,主要从事无机化学分析研究与教学工作。

通信作者:孙爱德。E-mail: sunaid@lyu.edu.cn

即³⁵Cl优先进入固相,测定的氯同位素的分馏系数在 0.997 8~0.998 6之间变化,这与自然界中氯同位素的分馏现象完全相反。他们认为这个过程受到快速结晶过程控制,自然界中氯化物矿物从卤水结晶过程中存在着固体的溶解和再结晶的过程,即两种相反的同位素分馏过程同时存在;而在快速结晶中仅受结晶过程的影响,这个过程中由于时间比较短,同位素之间的交换可以忽略,只存在结晶过程的同位素分馏。他们只是给出了理论上的解释,能否用这个理论来正确解释这种现象的发生,还需要从一个溶解过程中发生的同位素分馏现象来验证。

本文从 NaCl晶体溶解的角度出发,采用两种不同的溶剂,Na₂SO₄的饱和溶液和 99.5%乙醇溶液,来研究 NaCl溶解过程中氯同位素的分馏现象。在 Na₂SO₄的饱和溶液中,NaCl的溶解过程受到盐效应的影响,而在 99.5%乙醇溶液由于 NaCl较小的溶解度,氯同位素的分馏受到了溶剂的影响。

2 实验部分

2.1 对溶解—结晶过程中动态控制

采用饱和 Na₂SO₄溶液来模拟自然界 NaCl结晶过程中水溶液体系,NaCl溶解于饱和 Na₂SO₄溶液,是一个溶解速度较快的过程,NaCl将快速溶解并达到饱和,此时溶液存在着溶解和再结晶的平衡过程。在这个过程中,氯的两种稳定同位素由于运动速度的不同,会产生同位素分馏,采用实验室模拟 NaCl溶解过程的同位素分馏反演盐湖卤水结晶析盐过程的氯同位素分馏。使用乙醇溶液,NaCl溶解于其中,速度较慢,将在较长的时间内使 NaCl溶解达到饱和,这个过程中能够体现出溶解过程中的氯同位素分馏情况。达到饱和以后,溶液也处于溶解和再结晶的平衡状态,通过氯稳定同位素组成的测试可以研究这种慢速溶解—结晶状态下氯同位素的分馏现象。NaCl在乙醇中几乎不溶解,加入 0.5%的水增加其在乙醇溶液中的溶解度。从这两个过程中石盐溶解来反映快速和慢速溶解过程、溶解和结晶平衡中的

氯同位素分馏,以此来分析盐湖卤水快速结晶和慢速结晶相反同位素分馏现象发生的原因。

优级纯 NaCl(99.5%,北京化学试剂厂)在 120℃的温度下,烘干,直至 NaCl晶体恒重,冷却后,使用万分之一电子天平分别称量两组各 10份,一组用于 Na₂SO₄饱和溶液,一组用于乙醇溶液。

实验均在室温下完成。首先将优级纯的 Na₂SO₄晶体(未检测出 Cl⁻含量)溶解在去离子水中,不断搅拌,制得 250 mL饱和 Na₂SO₄溶液。取 10份 10 mL Na₂SO₄饱和溶液分别注入 50 mL的聚乙烯瓶中。将 5 g过量的 NaCl晶体同时快速加入 Na₂SO₄饱和溶液瓶中,样品密封,开始计时。按照一定的存放时间,将固相和液相分离开来,研究其同位素组成的变化。

乙醇溶液中的氯同位素分馏实验设计步骤和 Na₂SO₄溶液中的步骤相同。

2.2 氯同位素正热电离质谱法的测定

氯同位素质谱法的测定采用 Xiao^[4]建立的基于 C₂Cl⁺离子的正热电离质谱法,样品测试在中科院青海盐湖所进行,测定仪器为 VG 354热电离同位素质谱计。使用国家标准物质 ISL 354NaCl^[10]作为氯同位素的标准。通过样品和标准物质的氯同位素比值对比,样品的氯同位素组成采用 $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$ 来表示,

$$\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000 \right]$$

$R_{\text{样品}}$ 为样品测定的³⁷Cl/³⁵Cl值; $R_{\text{标准}}$ 为标准 ISL 354NaCl的³⁷Cl/³⁵Cl测定值。

氯同位素分馏系数定义为 α ,

$$\alpha = \left(\frac{{}^{37}\text{Cl}}{{}^{35}\text{Cl}} \right)_{\text{盐}} / \left(\frac{{}^{37}\text{Cl}}{{}^{35}\text{Cl}} \right)_{\text{溶液}},$$

$\left(\frac{{}^{37}\text{Cl}}{{}^{35}\text{Cl}} \right)_{\text{盐}}$ 为晶体 NaCl样品的氯同位素测定值; $\left(\frac{{}^{37}\text{Cl}}{{}^{35}\text{Cl}} \right)_{\text{溶液}}$ 为溶液中氯同位素测定值。通过对氯同位素标准 ISL354 NaCl 11次测定,平均值³⁷Cl/³⁵Cl为 0.318 82(9)(1 σ),精度为 0.29‰。

3 结果与讨论

3.1 溶液中氯的含量变化

两种溶液环境中样品存放时间和 Cl⁻的含

量列于表 1和表 2中,并示于图 1和图 2。在 $(\text{NO}_3)_2$ 滴定法和重量法相结合,而在乙醇溶液 Na_2SO_4 饱和溶液中,氯的含量测定采用 Hg 中,采用重量法来确定氯的含量。

表 1 Na_2SO_4 饱和溶液中溶液 Cl^- 含量、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值和同位素分馏系数 α 变化
Table 1 Variation of $\delta^{37}\text{Cl}$ Cl^- concentration and fractionation factor in saturated Na_2SO_4 solution in dissolution of NaCl

样品名称	存放时间	Cl^- 含量 / (mg/g)	$\delta^{37}\text{Cl}\text{‰}$		分馏系数 α
			NaCl晶体	共存溶液	
LSN1	0h	4.60	0.08(4)	0.83(33)	0.999 25
LSN2	1h	3.74	1.97(12)	0.87(37)	1.001 09
LSN3	4.5h	3.48	1.97(19)	1.09(22)	1.000 88
LSN4	7.5h	3.68	0.94(16)	0.59(23)	1.000 35
LSN5	12h	3.55	0.96(21)	0.63(34)	1.000 29
LSN6	24h	4.10	1.15(6)	0.74(14)	1.000 41
LSN7	48h(2d)	4.49	0.87(19)	0.97(12)	0.999 90
LSN8	72h(3d)	4.62	1.15(14)	1.00(57)	1.000 15
LSN9	240h(10d)	4.67	0.98(34)	0.66(22)	1.000 32
LSN10	600h(25d)	4.63	0.88(32)	0.63(7)	1.000 25
平均值					1.000 29

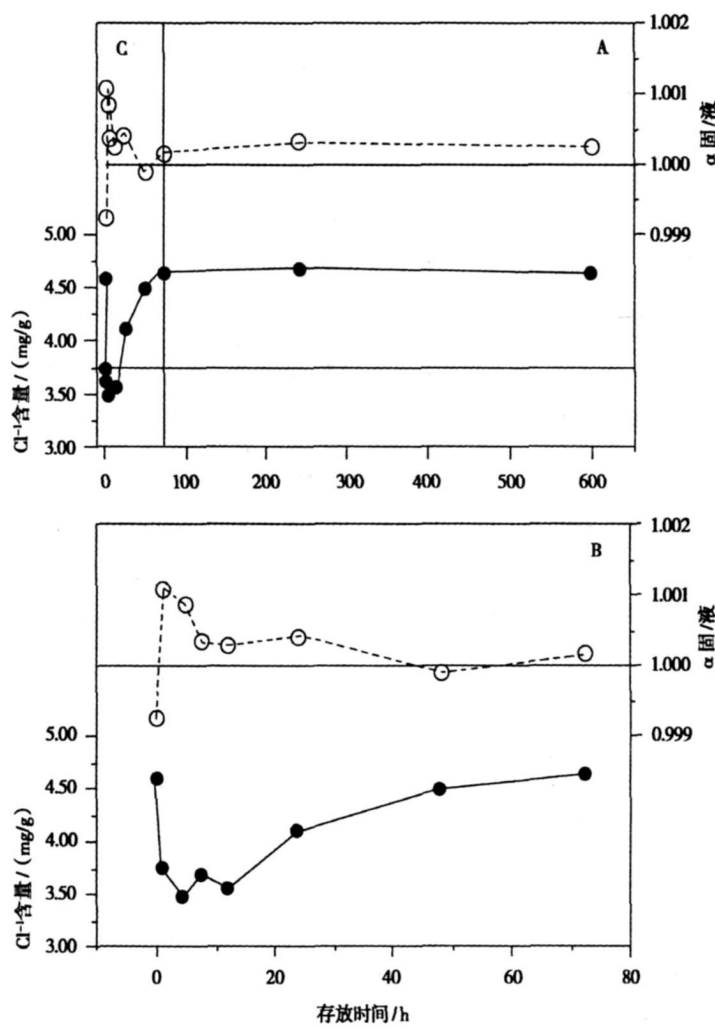


图 1 Na_2SO_4 饱和溶液中 Cl^- 含量 (实心圆) 以及 NaCl 晶体和溶液间氯同位素分馏系数 (空心圆) 随存放时间的变化 (B 是 A 图中 C 部分的放大)
Fig 1 Variations of Cl^- (in mass percent solid dots) in solutions and the fractionation factors between NaCl pre-
cipitation and Cl^- in solution vs time in saturated Na_2SO_4 solutions

表 2 99.5%乙醇溶液中 Cl^- 含量、 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值及同位素分馏系数 α 变化
Table 2 Variation of $\delta^{37}\text{Cl}$ Cl^- concentration and fractionation factor in 99.5% ethanol solution in dissolution of NaCl

样品名称	存放时间	Cl^- 含量 / (mg/g)	$\delta^{37}\text{Cl} \text{‰}$		分馏系数 α
			NaCl 晶体	共存溶液	
JJ1	0h	0.048	1.25 (28)	0.19 (40)	1.001 07
JJ2	2.5h	0.088	0.33 (8)	0.71 (42)	0.999 62
JJ3	6h	0.172	1.19 (18)	1.05 (28)	1.000 14
JJ4	24h	0.136	1.10 (21)	0.78 (36)	1.000 32
JJ5	48h (2d)	0.044	1.38 (45)	1.39 (9)	0.999 99
JJ6	72h (3d)	0.080	1.15 (14)	1.21 (24)	0.999 94
JJ7	168h (7d)	0.028	0.38 (33)	1.42 (15)	0.999 43
JJ8	360h (15d)	0.080	0.29 (18)	0.95 (34)	0.999 34
JJ9	576h (24d)	0.088	0.43 (27)	1.44 (20)	0.998 99
JJ10	864h (36d)	0.040	0.85 (24)	1.22 (31)	0.996 30
平均值					0.999 51

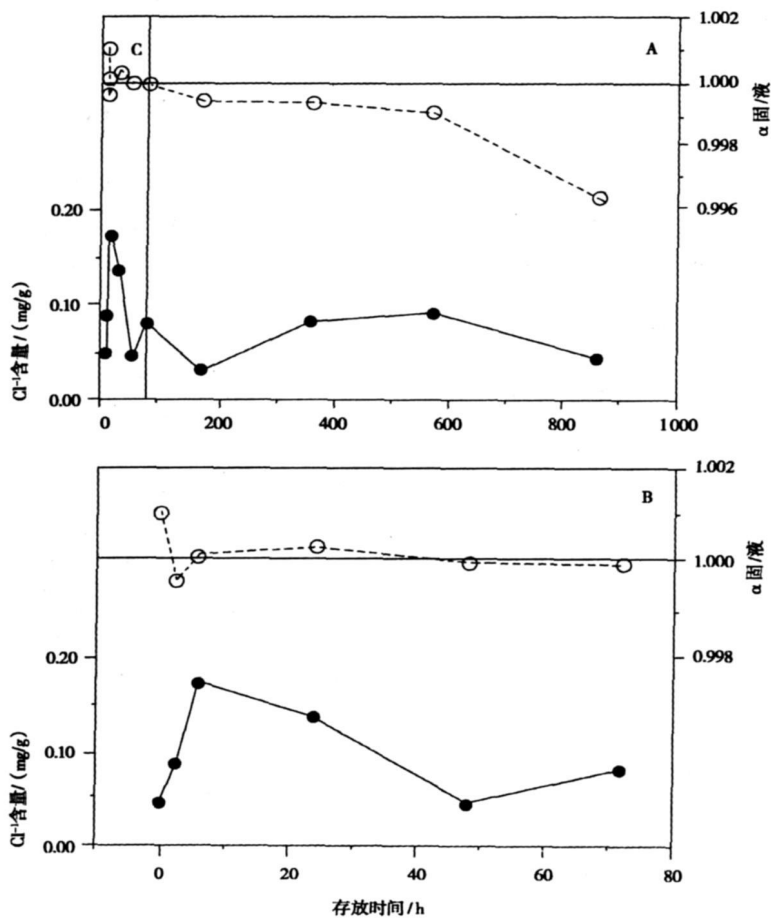


图 2 乙醇溶液中 Cl^- 含量 (实心圆) 和晶体与共存溶液间氯同位素分馏系数 (空心圆) 随存放时间的变化 (B 是 A 图中 C 部分的放大)

Fig. 2 Variations of Cl^- (in mass percent solid dots) in solutions and the fractionation factors between NaCl pre-
cipitation and Cl^- in solution vs time in ethanol solutions

图 1 和图 2 表明, 12 h 以前, Na_2SO_4 饱和溶液中氯离子的质量比逐渐降低, 而后又逐渐升高。99.5% 的乙醇溶液中氯离子的质量比逐渐升高, 随后逐渐降低, 形成了两种截然相反的趋势。水溶剂和非水溶剂表现出两种截然相反的趋势, 可能它们之间存在着较大的差别, 而在自然界中都是水溶剂, 其趋势是一致的。造成这种现象的原因可能是, 在 Na_2SO_4 饱和溶液中, 只有饱和的 Na_2SO_4 溶液, 没有固体 Na_2SO_4 存在。根据热力学数据, Na_2SO_4 的生成热为 -753.4 kJ/mol NaCl 的溶解热为 -4.88 kJ/mol 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的三相相图, 当氯化钠溶解于 Na_2SO_4 饱和溶液时, Na_2SO_4 要从饱和溶液中以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的形式析出, NaCl 的溶解和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶都会使溶液的温度降低。因此, 第一次取样时, 已经形成了 NaCl 的饱和溶液, 而在随后的样品中, 温度降低, 体系和外界的能量交换来不及弥补 Na_2SO_4 结晶吸收的热量, 使得 NaCl 的溶解度降低。当温度降低到一定程度时, 形成了在 12 h 样品中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的三相平衡点。同时溶液和外界的能量交换, 使溶液的温度升高, NaCl 的溶解度增加, 溶液中 Cl^- 离子的质量比逐渐增加。随着时间的延长, 溶液达到三相的平衡, 溶液中 Cl^- 离子的质量比趋于稳定。在 99.5% 乙醇溶液中, 根据相似相溶原理, NaCl 极易溶解于水, 而难溶于乙醇中, 因此, 开始阶段, 溶液中 NaCl 溶解的量逐渐增加, 在 24 h 时, 形成了 NaCl 的饱和溶液, 而后溶液中氯离子的质量比逐渐降低。总的看来, 乙醇溶剂氯离子的质量比几乎保持不变, 可能是测定技术的影响, 导致了个别样品中氯离子质量比在测定时出现较大的误差。

3.2 NaCl 晶体溶解时的氯同位素分馏

布洛茨基^[11]早已指出, 盐类晶体和溶液间的同位素交换主要是以不断进行的再结晶过程实现的。在这个过程中, 不仅晶体的表面、晶体和溶液之间以及溶液与溶液之间都存在同位素的交换, 而且它的内部都在不断地更新着。在晶体的内部, 同位素的分馏是由扩散控制的, 由于其速度较慢, 分馏非常小, 可以忽略。晶体和

溶液间是两相间的同位素交换控制的, 而在溶液中氯同位素的分馏是由氯离子的迁移速度不同引起的。

两种溶液中, NaCl 晶体及其共存溶液间氯同位素分馏系数 $\alpha_{\text{固液}}$ 值随存放时间的变化标于图 1 和图 2 中, 两种溶液环境中氯同位素组成和分馏系数列于表 1 和表 2 中。

按照肖应凯等^[8]的观点, 石盐溶解时的氯同位素分馏系数应为 1.003 8, 即大于 1。这是因为石盐溶解时, 轻同位素 Na^{35}Cl 优先溶解, 造成溶液中 ^{35}Cl 的富集。结晶时的氯同位素分馏相反, 即轻同位素 Na^{35}Cl 优先结晶, 造成固相中 ^{35}Cl 的富集。图 1 表明, 加入 NaCl 时晶体迅速溶解, 是一个快速溶解过程, $\alpha_{\text{固液}}$ 值应大于 1, 但图 1 却低于 1, 与预期结果不符, 可能存在实验误差。随后, 由于溶液的冷却, 溶解度降低, 导致 NaCl 晶体的析出, 这时会使 $\alpha_{\text{固液}}$ 逐渐降低; 到 12 h 时, 溶液开始升温, 溶解度增加, 导致 NaCl 晶体的溶解, $\alpha_{\text{固液}}$ 会出现一定程度的上升。到 72 h 时, 溶液温度趋于稳定, 体系进入到固液相平衡阶段, 与自然界盐湖卤水石盐结晶体系相似, $\alpha_{\text{固液}}$ 应大于 1。除了 0 h 的 $\alpha_{\text{固液}}$ 值反常外, 图中数据基本反映了这种趋势。

在乙醇溶液体系中, NaCl 的溶解表现出不同的特征, 因为乙醇是非极性溶剂, NaCl 的溶解度低, 溶解速度慢, 在开始 6 h 内溶液 Cl^- 离子质量比呈上升趋势, 随后下降, 表明开始 6 h 内, NaCl 处于缓慢溶解过程, 而随后有结晶过程发生, 在 48 h 时, 结晶过程终止, 随后进入基本平衡状态。在 NaCl 的这种溶解和结晶过程中, $\alpha_{\text{固液}}$ 值也呈现出一定的变化特征, 溶解的开始 $\alpha_{\text{固液}}$ 值大于 1, 表明轻同位素 Na^{35}Cl 被优先溶解, 与预期的结果一致, 但在随后的 72 h 内, $\alpha_{\text{固液}}$ 值基本在 1 附近变化, 处于 0 分馏状态, 表明这时 NaCl 的溶解和结晶产生的氯同位素分馏处于相互抵消的状态。过了 72 h $\alpha_{\text{固液}}$ 值呈现出一直下降的趋势, 表明 NaCl 处于以结晶占优势的状态。然而, 溶液的 Cl^- 离子质量比并无明显降低的趋势, 因此可能还有其它引起 $\alpha_{\text{固液}}$ 值降低的因素存在, 这里也不排除因 Cl^- 离子质量比测定误差所带来的影响, 需要今后进行更深入的研究。

表 3 析出的 NaCl 晶体与溶液间氯同位素分馏系数的影响随时间的变化
Table 3 Variation of fractionation between NaCl precipitation and solution with time

编号	存放时间	析出的 NaCl 晶体与溶液间氯同位素分馏系数, $\alpha_{固液}$	
		NaCl 溶液	大柴旦湖卤水
1	0	0.999 46	0.999 57
2	3h	1.000 43	0.999 96
3	5h	1.000 56	0.999 85
4	10h	1.000 81	0.999 84
5	24h	1.000 18	0.999 77
6	3d	1.000 32	1.000 34
7	5d	1.000 62	
8	10d	1.000 44	
9	30d	1.000 47	1.000 18
10	3m	1.000 71	
11	6m	1.000 68	1.000 05
12	12m	1.001 03	1.000 40

肖应凯等^[8]对 NaCl 溶液和大柴旦湖卤水快速结晶时氯同位素分馏系数随存放时间的变化进行了测定,结果列于表 3 中。其结果指出,在 0 h 时,氯同位素分馏系数都小于 1,表明快速结晶时,轻同位素 Na^{35}Cl 优先结晶进入固相。由于快速结晶的初期尚未达到平衡状态,以结晶过程为主,这表明 NaCl 结晶时轻同位素 Na^{35}Cl 优先结晶进入固相,与 NaCl 溶解过程的氯同位素分馏完全相反。随着陈化时间的延长,对于 NaCl 溶液和大柴旦湖卤水则表现出不同的氯同位素分馏特性,前者 $\alpha_{固液}$ 很快(3 h)由小于 1 变为大于 1,而后者要经历 24 h 时才能出现这种转变。 $\alpha_{固液}$ 值由小于 1 变为大于 1,表明氯同位素分馏方向的转变,这是由于 NaCl 的结晶处于平衡状态后,会有溶解和再结晶过程同时存在,此时的氯同位素分馏会是这两种过程的综合效果,表现为 $\alpha_{固液}$ 值大于 1 的正分馏。本文所研究的 NaCl 的溶解在开始时与 NaCl 的结晶是两种相反的过程,具有完全不同的氯同位素分馏特性,但是当处于平衡状态时,对应水性溶剂,两者又具有共同的特征,即 NaCl 的溶解和再结晶同时存在,表现为 $\alpha_{固液}$ 值都大于 1 的正分馏。

参考文献:

[1] Hoering T C, Parker P L. The geochemistry of the stable isotopes of chlorine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*

1961, 23(3—4), 186—199.
[2] Kaufmann R, Long A, Bentley H. et al Natural chlorine isotope variations [J]. *Nature* 1984, 309(5966), 338—340.
[3] Long A, Eastoe C J, Kaufmann R S. et al High precision measurement of chlorine stable-isotope ratios [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1993, 57(12), 2907—2912.
[4] Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization [J]. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1992, 116(3), 183—192.
[5] Eggenkamp H G M, Kreulen R, Koster A F K. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995, 59(24), 5169—5175.
[6] Xiao Y K, Liu W G, Zhou Y M. Isotopic composition of chlorine in brine and saline minerals [J]. *Chinese Sciences Bulletin* 1997, 42(5), 406—409.
[7] Vengosh A, Chivas A R, McCulloch M T. Direct determination of boron and chlorine isotope compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry [J]. *Chemical Geology* 1989, 79(4), 333—343.
[8] 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—39.
[9] 刘卫国, 肖应凯, 彭子成. 柴达木盆地盐湖卤水硼、氯同位素的水化学特性探讨 [J]. *盐湖研究*, 1999, 7(3), 8—12.
[10] Xiao Y K, Zhou Y M, Wang Q Z. et al A secondary isotopic reference material of chlorine from selected seawater [J]. *Chemical Geology* 2002, 182(2—4), 655—661.
[11] 布洛茨基 A И. 同位素化学 [M]. 杨承宗, 译. 北京: 科学出版社, 1956.

Preliminary Study for Chlorine Isotopic Fractionation in the Dissolution of NaCl

XU Qing-cai^{1,2}, SUN Ai-de^{1,2}

(1 School of Chemistry and Resources Environment Linyi Normal University, Linyi 276005, China;

2 Key Laboratory of Analytical Chemistry on Resources and Environment Linyi Normal University,
Linyi 276005, China)

Abstract The fractionation of chlorine stable isotope in dissolution of NaCl was investigated systematically. The composition of chlorine stable isotope was determined by positive thermo ionization mass spectrometry and using saturated Na_2SO_4 and 99.5% ethanol to control the fast and slow dissolution rate. The fractionation factors(α) of chlorine isotope range from 0.999 to 1.001 in saturated Na_2SO_4 solutions and the average was 1.000, which in accordance to the fractionation factor of chlorine isotope in quick-crystallization in the natural salt lake. The fractionation factor(α) of chlorine isotope ranging from 0.999 to 1.001 in ethanol solution and the average 1.000 was identical with the fractionation factor of chlorine isotope in slow-crystallization. But when recrystallization and dissolution coexist, no chlorine isotope fractionation was found. The studied dissolution process of NaCl can preliminary manifests the quick-crystallization and slow-crystallization in natural brine from salt lake.

Key words Chlorine stable isotope; Fractionation; Dissolution