

论文

新疆吐-哈地区硝酸盐矿床氮、氧同位素组成特征及成矿机制

秦燕^①, 李延河^{①*}, 刘锋^①, 侯可军^①, 万德芳^①, 张成^②^① 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;^② 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: lyh@mx.cei.gov.cn

收稿日期: 2011-03-21; 接受日期: 2011-08-23

中央级公益性科研院所基本科研业务费(编号: K0926)、国家自然科学基金(批准号: 40543013, 40873003)和国土资源部同位素地质重点实验室资助

摘要 新疆吐-哈地区硝酸盐矿床是新近发现的资源量达到 2.5 亿吨的世界第二大硝酸盐矿床。但吐-哈地区硝酸盐矿床的研究程度很低, 关于矿床的成因还存在很大争论。本文利用新建立的硝酸盐氮、氧同位素分析方法, 对吐-哈地区库姆塔格、小草湖等六个典型硝酸盐矿床的氮、氧同位素组成进行了系统测定。结果表明吐-哈地区硝酸盐矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值变化范围很大, 为 0.7‰~27.6‰, 但集中分布在 2‰~6‰之间, 与大气及大气成因硝酸盐的氮同位素组成相近; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值异常高, 为 35.4‰~47.9‰, 与微生物形成的硝酸盐的氧同位素组成明显不同, 而与大气成因硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相似。综合硝酸盐的氮、氧同位素组成特征提出新疆吐-哈地区硝酸盐矿床中的硝酸盐主要来源于大气成因硝酸盐气溶胶。大气成因硝酸盐是普遍存在, 但只有在气候长期极度干旱, 生物活动极其微弱的条件下才能富集形成硝酸盐矿床。结合地质背景提出了不同类型硝酸盐矿床的形成机制。

关键词氮、氧同位素
硝酸盐矿床
大气硝酸盐气溶胶沉积
新疆吐-哈地区

硝酸盐类矿产是重要的工业原料, 被广泛应用于农业、化工、冶金、建材、轻工及医药等方面。硝酸盐在水中的溶解度极大, 极易被生物吸收和分解, 很难富集形成矿床, 因此世界上的硝酸盐矿床非常稀少。新疆是我国目前唯一的具有工业价值的大型硝酸盐矿床分布区。最近几年, 我国新疆吐-哈盆地硝酸盐矿床的找矿工作取得了重大突破, 已探明的硝酸盐储量达到 2.5 亿吨, 仅次于智利 Atacama Desert 超大型硝酸盐矿床, 位居世界第二。但前人对

该地区硝酸盐矿床的研究程度很低, 且主要集中在矿床地质方面, 同位素地球化学方面的研究尚属空白。关于矿床中硝酸盐的来源存在以下几种不同看法: (1) 雷电解离空气中氮, 进而形成硝酸盐^[1]; (2) 侏罗系煤系地层及其他可燃性有机物硝化形成硝酸盐^[2]; (3) 矿区内的火山岩是硝酸盐的主要源区^[3]。如此巨量的硝酸盐来自哪里? 硝酸盐是如何富集成矿的, 至今仍然是未解之谜。

硝酸盐矿床主要有用组分为硝酸钠和硝酸钾,

氮、氧是其主要组成元素, 氮、氧同位素研究无疑是示踪硝酸盐来源、揭示硝酸盐矿床成因和形成机制的最有效方法. 氮在自然界以氮气、有机氮、氧化氮 NO_x (NO , NO_2 等)、氨氮 (NH_3 , NH_4^+) 和硝酸盐氮 (NO_3^-) 等多种形式存在, 氮同位素在自然界中的分馏非常明显^[4], 变化范围很大, 不同成因和来源的硝酸盐氮同位素组成不同^[5]. 氮气和硝酸盐是氮的最稳定存在形式, 以其他形式存在的氮, 经过氧化和还原作用, 最终都转化为氮气或硝酸盐. 因此, 硝酸盐的氮同位素研究对于揭示硝酸盐的物质来源和氮循环具有重要意义. 而硝酸盐的氧同位素, 特别是氮、氧同位素综合研究, 可以更有效地示踪硝酸盐来源, 制约硝酸盐的形成条件, 避免单一元素同位素示踪的多解性. 本文在建立了高精度硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分析方法基础上, 对新疆吐-哈地区库姆塔格、小草湖等矿床中硝酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 进行了系统研究, 提出该地区硝酸盐矿床为大气硝酸盐气溶胶沉积成因.

1 研究区概况

新疆吐-哈地区是一个封闭的内陆盆地, 大地构造位置上属于北天山褶皱系的山间凹陷. 自北向南区内较大的山间凹陷有三塘湖-淖毛湖凹陷(北区)、吐鲁番-哈密山间凹陷(中区)及库米什山间凹陷(南区). 新疆吐-哈地区属于温带大陆性荒漠干旱气候. 吐-哈盆地气候炎热, 阳光充足, 降雨量少, 平均年降雨量仅 10~30 mm, 但蒸发量极大, 约是降水量的 200 倍^[1,6], 是世界上最干旱的地区之一; 由于气候极为干燥, 吐-哈地区植被非常稀少, 是硝酸盐矿床形成和保存的理想场所. 吐-哈地区干燥多风, 常年刮着强烈的西北风, 尤以春季为甚, 不仅 8 级以上的大风十分频繁, 而且 12 级以上的飓风也屡见不鲜^[7].

吐-哈地区的硝酸盐矿床大体沿兰新铁路分布, 东西向绵延 400 km 以上. 吐-哈地区的硝酸盐矿床主要分为三类^[1]: (1) 基岩裂隙充填型钠硝石矿床. 矿床分布在地形较高, 基岩裸露, 裂隙发育的丘陵地带. 矿体明显受基岩的裂隙控制. 这类矿床规模不大, 数量不多. 典型矿床为赛尔盖甫-吐峪沟钠硝石矿床. (2) 第四系中更新统冲洪积物、残坡积物裂隙孔隙充填型钠硝石矿床. 这种类型的硝酸盐矿床规模最大, 分布最为广泛. 矿床主要分布在山前冲洪积扇中, 位于冲洪积层的顶部; 部分位于丘陵地带的残坡积物中. 成

矿带与物源区山脉的走向近于平行, 距山麓的距离一般在 15 km 以上. 矿层基本裸露地表, 产状平缓, 随古地形呈缓波状起伏, 向盆地中心倾斜, 倾角小于 10° . 矿层常被近代冲沟所切割. 钠硝石等盐类矿物充填在第四系中更新统砂砾沉积物的孔隙之中, 胶结砂砾石沉积物, 形成异常坚硬的盐壳层. 沉积物主要由各种砂砾石组成, 孔隙发育, 富水性差. 矿床品位 2%~25%, 平均 8% 左右; 矿石品位与地形关系密切, 斜坡处的品位相对较高. 矿床垂直分带明显, 从上至下依次为: ① 戈壁砂砾石带, 厚 10 cm 左右; ② 硝酸盐带, 由钠硝石等盐类矿物胶结的砂砾石组成; 钠硝石主要沿着砂砾石的空隙、裂隙充填; ③ 氯化物带, 胶结物以石盐为主, 含少量硝酸盐; ④ 硫酸盐带, 胶结物以石膏为主, 含少量钠硝矾 ($\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$); ⑤ 下伏砂砾石带, 盐类矿物较少, 固结程度差. 钠硝石矿床的垂直分带反映了盐类矿物的溶解度大小, 是一种典型的蒸发沉积序列, 与智利 Atacama Desert 硝酸盐矿床垂直分带反映的迁移序列刚好相反^[8]. 主要盐类矿物除钠硝石、钾硝石以外, 还有石盐、石膏、无水芒硝、钠硝矾、白钠镁矾等. 典型冲洪积物裂隙孔隙充填型钠硝石矿床有鄯善县库姆塔格钠硝石矿床、小草湖钠硝石矿床、红台钠硝石矿床等; 典型残坡积物裂隙孔隙充填型钠硝石矿床有沙尔钠硝石矿床. (3) 钾硝石矿床. 主要分布在南区的库米什山间盆地和罗布泊地区, 为现代盐湖化学沉积形成的固相和液相钾硝石矿床. 固体矿床呈水平层状, 裸露地表, 矿层厚 0.2~1.1 m, 钾硝石赋存于石盐壳中; 液相钾硝石矿床则呈液相赋存于矿物晶体之间的卤水中. 硝酸盐矿物以钾硝石为主, 钠硝石和钠硝矾次之, 其他盐类矿物主要是石盐. 典型矿床有吐鲁番市库米什山间盆地的乌勇布拉克、乌宗布拉克、小横山钾硝石矿床, 罗布泊北部大洼地钾硝石矿床等. 库米什山间盆地呈南东东向展布, 盆地内共有大小 5 个干盐湖, 乌宗布拉克位于库米什盆地的下游, 该矿床地势略具起伏, 石盐沉积呈水平分布. 按形态可以将该矿床的矿石分为硬盐壳型泥砂质钾硝石矿石和松散状泥砂质钾硝石矿石两种. 松散状矿石为该区主要的矿石类型, 呈土褐色, 表层有薄壳, 下部松散, 较潮湿, 外观如细沙土, 盐类矿物呈细粒状赋存其中. 大洼地为一面积只有 12 km^2 的山间盆地, 属固-液相共存的钾硝石矿床.

2 样品和分析方法

我们对新疆吐-哈地区小草湖、库姆塔格、红台、吐峪沟、乌宗布拉克、大洼地等硝酸盐矿床进行了野外地质调查. 横穿吐-哈盆地从北向南做了一条水平剖面, 在小草湖、库姆塔格矿区分别做了1条垂直剖面. 采集了不同地区、不同矿床和不同空间位置的硝酸盐矿石样品、盐样、土样. 对采集到的样品进行了硝酸盐的分离和提纯, 然后对硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 进行测定.

2.1 硝酸盐的分离提纯

硝酸盐的分离提纯采用改进的 Silva 等^[9]方法. 首先根据硝酸盐的百分含量称取一定量的样品放入烧杯中, 加少量去离子水溶解. 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 滤掉颗粒物. 为了避免溶液中的大量 Cl^- 对离子交换柱交换能力的影响, 采用重结晶的方法先将溶液中的氯化钠部分去除. 将滤掉颗粒物以后的溶液放在电热板上加热, 随着溶液不断蒸发 NaCl 等盐类结晶析出. 根据硝酸盐和氯化物溶解度的计算结果, 待溶液蒸发至仅剩 $2\ \text{mL}$ 时趁热过滤, 此时溶液中硝酸钠/硝酸钾远没有达到饱和, 仍保留在溶液之中. 滤掉氯化钠等结晶体, 得到初步纯化的溶液. 将溶液定容到 $20\ \text{mL}$, 根据样品中 SO_4^{2-} 离子含量计算出所需 BaCl_2 量, 以过量 3 倍的量向洗脱液中加入 $0.5\ \text{mol/L}$ BaCl_2 溶液, 使溶液中硫酸根以 BaSO_4 的形式沉淀下来. 静置过夜, 使沉淀充分形成, 溶液澄清. 用 $0.2\ \mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤, 滤液通过氢离子型阳离子交

换树脂 Bio-Rad AG50W-X8, 将过量的 Ba^{2+} 等阳离子去除, 同时将硝酸盐转化为 HNO_3 .

用 Ag_2O 中和洗脱液, 制备无水 AgNO_3 . 把盛有洗脱液的烧杯放在冷水中, 分多次向洗脱液中加入 Ag_2O , 每次加入 Ag_2O 后要用玻璃棒把反应生成的硬壳捣碎, 以免硬壳包住了未反应的硝酸. 最后用 pH 试纸检验, pH 值应控制在 $5.5\sim 6$ 之间.

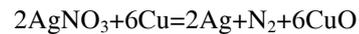


用 $0.2\ \mu\text{m}$ 的尼龙过滤膜过滤除去 AgCl 沉淀和过量的 Ag_2O . 把滤液收集在 $100\ \text{mL}$ 塑料三角烧瓶中. 通过冷冻干燥得到纯净无水 AgNO_3 . 将干燥好的无水 AgNO_3 保存于不透光的试剂瓶中以备后用^[9].

采用相同的方法将硝酸盐氮氧同位素国际标准 IAEA-NO-3(KNO_3)也转化为 AgNO_3 .

2.2 硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 分析方法

硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 分析采用铜还原方法. 利用铜还原法将硝酸银中的 N 在 850°C 全部转化为 N_2 ^[10], 进行氮同位素测定:



称取 AgNO_3 $20\ \text{mg}$, 加入石英反应管中, 同时加入 $2\ \text{g}$ 铜丝. 然后将石英管接入真空系统抽真空(图 1), 至真空度达到 $2 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$. 在抽真空时反应管的下面部分用不透明的锡箔纸罩住, 防止 AgNO_3 见光分解. 关闭通向反应管的阀门 V_1 , 将已预先升温至 850°C 的加热炉套在反应管上. 恒温状态下反应 $5\ \text{min}$, 然后关闭阀门 $\text{V}_3, \text{V}_4, \text{V}_6$ 和 V_7 , 打开 V_5 , 将反应产物通入铜/氧化铜炉 $30\ \text{min}$, 确保反应生成的棕黄色气体完全

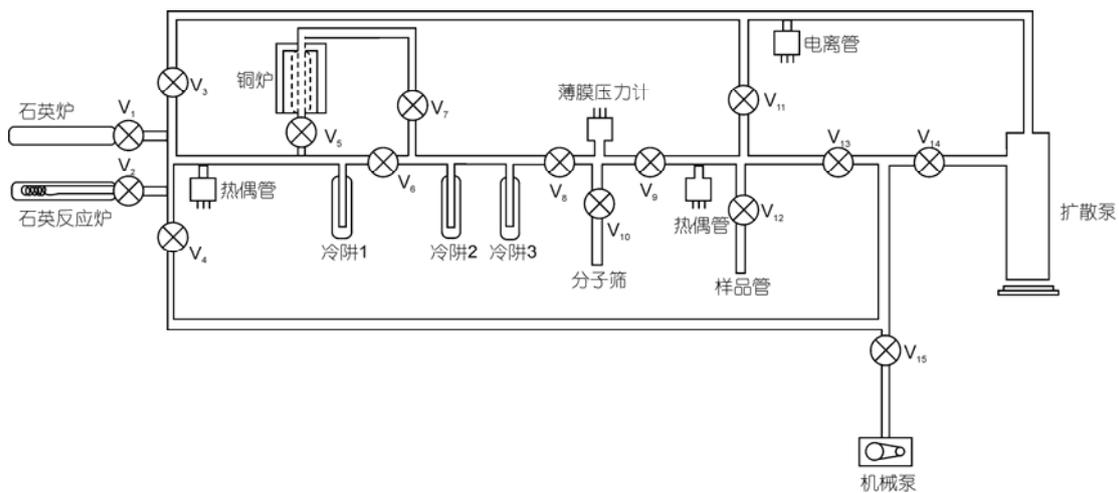
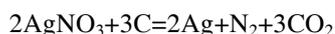


图 1 硝酸盐氮氧同位素分析的制样装置

消失, NO_x 全部已转化为 N_2 . 打开阀门 V_7 , 使气体通过两个液氮冷阱, 冷冻杂质气体. 7 分钟后关闭阀门 V_9 , 打开阀门 V_8 , 用液氮将生成的 N_2 转入装有 5A 分子筛的样品管中, 通过薄膜压力计测量 N_2 的产率. 最后, 用液氮冷冻装有 5A 分子筛的样品管收集 N_2 . 制备好的 N_2 在 MAT-253 质谱仪上进行氮同位素分析. 实验中采用的氮同位素标准为国际标准 IAEA-NO-3, 分析结果以相对氮同位素国际标准大气氮的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}(\text{‰})$ 表示. 对一个实验室工作标准样品进行了 18 次平行测量, 得到的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 分析精度(标准偏差)为 0.18‰.

2.3 硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$ 分析方法

硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{全氧}}$ 分析采用石墨还原法. 硝酸银与石墨在 850°C 反应, 将其中的氧全部转化成 CO_2 ^[9], 进行氧同位素测定. 所用实验装置同上. 为了避免实验过程中产生的 CO_2 等与石英管壁之间发生氧同位素交换, 采用内加热方法, 并专门研制了以铂金丝为加热元件的石英反应炉. 内加热装置由铂金片隔热层、铂金丝加热线圈组成, 利用双变压器控制温度.



称取 15 mg 样品及 10 mg 高纯石墨粉, 包裹于银

片中, 然后放入“铂金舟”内. 抽真空. 真空度达到 2×10^{-3} Pa 后, 关闭反应炉上的阀门. 通过调节电压使样品快速加热到 850°C , 恒温反应 1 小时. 让反应后的气体通过 3 级液氮冷阱, 将反应生成的 CO_2 冷冻在冷阱中. 7 min 后将管道内不冻气体(N_2)缓慢抽走. 系统达到真空要求后, 将液氮换成干冰-酒精冷液, 释放 CO_2 , 去除 H_2O 等杂质气体. 纯化后的 CO_2 最后用液氮收集并转移到样品管中. CO_2 的质谱测量也是在 MAT-253 型质谱仪上进行的. 实验中采用的氧同位素标准为国际标准 IAEA-NO-3, 分析结果以 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$ 值表示. 对一个实验室工作标准样品进行了 11 次平行测量, 获得的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 分析精度(标准偏差)为 0.13‰.

3 结果与讨论

3.1 硝酸盐的氮、氧同位素分析结果

新疆吐-哈地区硝酸盐矿床的氮、氧同位素分析结果列于表 1, 示于图 2~5. 从这些图表可以看出, 硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 变化范围很大, 为 0.7‰~27.6‰, 但多数样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值集中分布在 2‰~6‰ 之间, 塔式效应明显(图 2).

表 1 吐-哈地区硝酸盐矿床的氮、氧同位素分析结果

样号	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$	样号	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$
小草湖钠硝石矿床			库姆塔格钠硝石矿床		
XCH-10	3.8	35.4	JD-3	2.0	
XCH-11	2.6		JD-4	4.6	
XCH-12	5.3	42.6	KMTG-5	5.3	39.3
XCH-1-W	1.4		KMTG-6	5.4	40.7
XCH-2	2.8	42.4	KMTG-7	4.9	39.8
XCH-3	3.5		KMTG-8	5.2	41.0
XCH-4	0.7		KMTG-9	6.0	40.2
XCH-5	3.7	42.0	QJ7-24C	4.3	39.6
XCH-6	1.6	43.1	QJ7A27	3.0	43.3
XCH-7	3.5	43.4	QJ7A27-3	4.3	
XCH-8	2.1	43.1	QJ7A28	3.6	46.7
XCH-9	4.2	39.3	QJ7B27-1	2.8	40.0
沙尔钠硝石矿床			QJ7B27-2	3.1	38.2
Ser-05	2.9	37.3	QJ7B27-3		44.9
吐峪沟钠硝石矿床			QJ7B27-4	3.7	41.9
TYG-03	2.9	42.4	QJ7B27-6	3.3	43.9
大洼地钾硝石矿床			QJ7B27-7	2.0	39.0
DWD-1	6.1	45.4	乌宗布拉克钾硝石矿床		
DWD-2	5.7	46.0	WZ11	15.0	36.3
DWD-3	6.9	45.0	WZ12	25.5	31.3
DWD-4	2.9	45.6	WZ13	24.4	30.3
DWD-5	5.7	44.9	WZ15	27.6	31.6
			WZ17	20.8	30.2

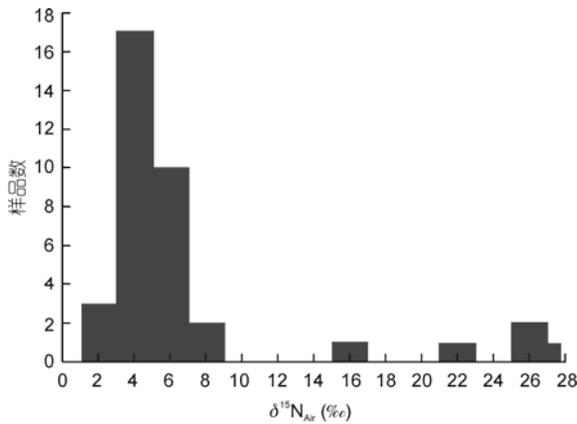


图2 新疆吐-哈地区硝酸盐矿床氮同位素组成分布

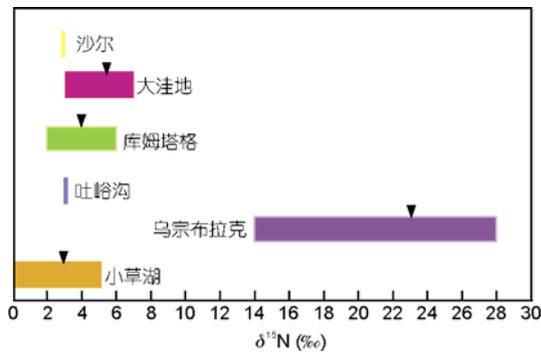


图3 不同类型矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 分布图
▼表示平均值位置

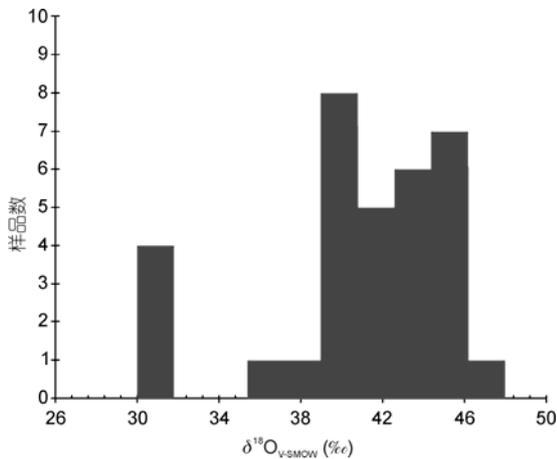


图4 新疆吐-哈地区硝酸盐矿床 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分布

不同类型硝酸盐矿床的氮同位素组成明显不同(图2). 小草湖、库姆塔格、吐峪沟及沙尔钠硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值非常相近, 分布在 $0.7\text{‰}\sim 6.0\text{‰}$ 之间, 平均 3.5‰ , 与大气的氮同位素组成接近. 大洼地钾

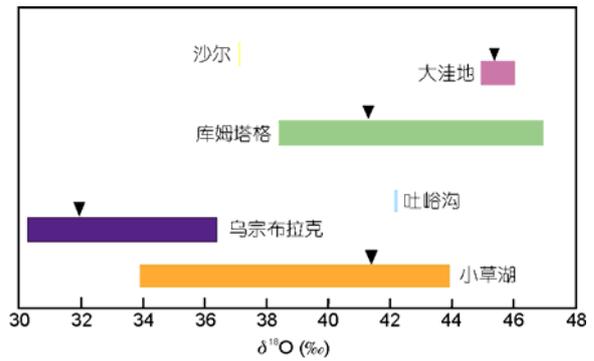


图5 吐-哈地区不同类型硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 分布情况
▼表示平均值位置

硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 相对钠硝石矿床稍高, 大部分分布在 6‰ 左右. 乌宗布拉克钾硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值最高, 分布在 $15.0\text{‰}\sim 27.6\text{‰}$ 之间, 平均 22.7‰ , 远离钠硝石矿床的氮同位素组成分布区.

吐-哈地区硝酸盐矿床中硝酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值异常高, $30.2\text{‰}\sim 47.9\text{‰}$, 大部分位于 $40\text{‰}\sim 46\text{‰}$ 之间(图4), 不仅明显高于微生物硝化作用形成的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值($-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$)^[11,12], 而且高于大气 O_2 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值(23.5‰). 不同类型硝酸盐矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值明显不同(图5), 库姆塔格、小草湖、沙尔、吐峪沟钠硝石矿床及大洼地钾硝石矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 相对较高, $35.4\text{‰}\sim 46.7\text{‰}$, 平均 42.1‰ . 库米什山间盆地盐湖沉积型乌宗布拉克钾硝石矿床 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 最低, $30.2\text{‰}\sim 36.3\text{‰}$, 平均 32.9‰ .

新疆吐-哈地区硝酸盐矿床的氮氧同位素组成与矿床类型密切相关. 钠硝石矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 普遍较高, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 普遍较低. 不同钠硝石矿床的氮氧同位素组成非常接近, 变化不大, 而且与经纬度和海拔高度无明显相关关系, 在垂直剖面上也无明显变化趋势. 乌宗布拉克钾硝石矿床的氮氧同位素组成与钠硝石矿床明显不同, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 最低, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 最高(图6). 与智利 Atacama 硝酸盐矿床相比, 新疆吐-哈地区钠硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值整体上偏高, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值明显偏低; 与美国 Death Valley 硝酸盐矿床相比, 吐-哈地区钠硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值稍高, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值明显偏高. $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 之间整体上具有弱的反相关关系.

3.2 讨论

硝酸盐的天然来源主要有两类: 微生物硝化作

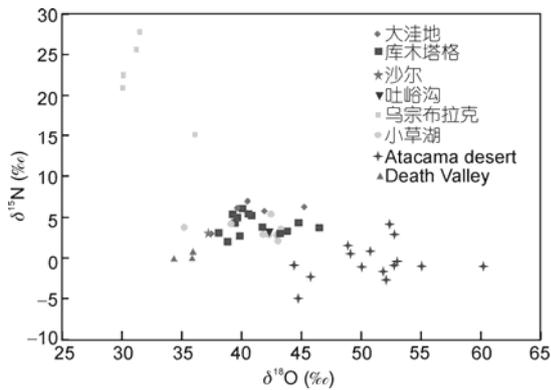
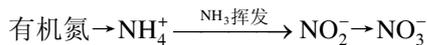


图6 吐-哈地区与 Death valley 及 Atacama Desert 硝酸盐矿床的氮氧同位素分布图

Death Valley 及 Atacama Desert 硝酸盐矿床的氮氧同位素值引自文献[13]

用形成的硝酸盐, 大气光化学反应产物形成的硝酸盐-大气成因硝酸盐。

微生物硝化作用是形成硝酸盐的重要过程。硝化作用可以用下列反应式表示:



在这一过程中, 氨的挥发作用可以产生明显的氮同位素分馏, 使微生物硝化作用形成的硝酸盐强烈富集 ^{15}N , $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值多数分布在 $10\% \sim 24\%$ [14-17], 与吐-哈地区钠硝石的氮同位素组成明显不同。在硝化作用形成的硝酸盐分子中 2 个氧原子来自水氧 $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$, 1 个氧原子来自大气氧 O_2-O [11,12,18-21]。微生物硝化作用形成的硝酸盐的氧同位素组成可以近似用下面方程计算: $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}} = 2/3\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 1/3\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ 。由于大气中氧气的同位素组成比较稳定, 所以硝化作用形成的硝酸盐的氧同位素组成主要取决于当地雨水的氧同位素组成。吐-哈和罗布泊地区雨水和卤水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分布在 $-10\% \sim 5\%$ 之间 [22], 计算出吐-哈地区微生物硝化作用形成的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $1 \sim 11\%$ 。计算值与实测 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值差别很大, 表明吐-哈地区硝酸盐不是微生物硝化作用形成的。钠硝石的氮同位素组成也说明了这一点。

微生物反硝化作用是氮循环中的重要环节, 它可以使硝酸盐还原为 N_2O 和或 N_2 , 该过程伴随着明显的氮氧同位素分馏, 使剩余的硝酸盐富集 ^{15}N 和 ^{18}O 。在瑞利分馏条件下, 剩余硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值随着硝酸盐浓度的减少呈指数增加 [15,23]。大量观测和实验结果表明在微生物反硝化作用过程中, 硝

酸盐的氮氧同位素按 2:1 的比例同步变化 [24-26]。反硝化速率越快, 分馏越小, 当还原速率降到最低值时, 同位素分馏达到最大值。Lehmann 等 [23] 在瑞士 Lake Lugano 反硝化剩余硝酸盐中观测到的最大 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别为 27.2% 和 15.7% 。吐-哈地区钠硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 均为小的正值, 说明微生物反硝化作用在钠硝石矿床的形成过程中未发挥主要作用。但乌宗布拉克钾硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 较钠硝石显著升高, 暗示在钾硝石矿床的形成过程中微生物的反硝化作用不可忽略。

大气平流层和对流层中的氮氧化物 NO_2 与 O_3 , OH 和 H_2O 发生光化学反应形成 NO_3^- , 高度活性的硝酸与大气中其他微粒发生中和反应, 形成硝酸盐气溶胶, 通过干沉降和湿沉降两种方式从大气中转移到地表。大气成因硝酸盐的 ^{17}O 和 ^{18}O 极端富集, ^{17}O 明显过剩, 氧同位素非质量分馏效应显著 [13,27,28]。南极地区气溶胶中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $60\% \sim 111\%$, $\Delta^{17}\text{O}$ 为 $20\% \sim 43\%$ [29]; 德国雨水中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $53\% \sim 73\%$ [20]; 科罗拉多远郊雨水中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 为 $40\% \sim 70\%$ [30]。南极干谷、智利 Atacama Desert 和美国 Death Valley 地区大气气溶胶沉积形成的硝酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 也异常高, 分别为 $62\% \sim 76\%$, $44\% \sim 60\%$ 和 $21\% \sim 46\%$ [13,28]。大气成因硝酸盐的氮同位素组成与大气相似 [20,30], 但在极地地区由于雪的再喷发 (snow re-emissions), 造成极地地区大气成因硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值异常低, 变化范围很大, $-47\% \sim 11\%$ [28,29]。

新疆吐-哈地区钠硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 与大气气溶胶和雨水中硝酸盐及智利 Atacama Desert 和美国 Death Valley 地区大气成因硝酸盐气溶胶沉积形成的硝酸盐矿床的氮、氧同位素相似 [13,20,28-31] (图 6)。在 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 关系图上, 只与大气成因硝酸盐的分布区有重叠 (图 7), 推断吐-哈地区钠硝石矿床中的硝酸盐也源自大气成因硝酸盐气溶胶。吐-哈地区硝酸盐矿床中氧同位素非质量分馏效应的发现也证明了硝酸盐是通过大气光化学反应产生的 [32,33]。

位于库米什山间盆地的乌宗布拉克钾硝石矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值最高, $15.0\% \sim 27.6\%$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值最低, $30.2\% \sim 36.3\%$, 但仍然显著高于微生物硝化和反硝化作用形成的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值, 表明乌宗布拉克钾硝石矿床与钠硝石矿床中的硝酸盐具有相同

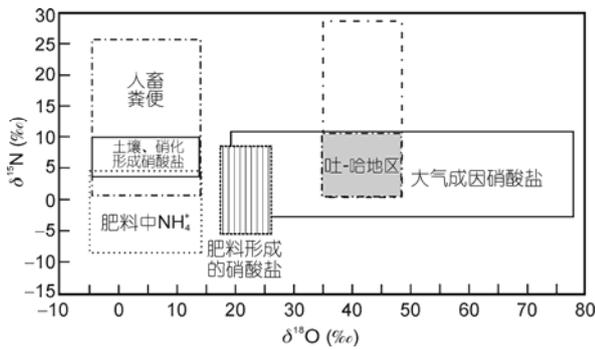


图7 不同来源硝酸盐氮氧分布图

据文献[13]改编

的来源,二者均源自大气成因硝酸盐气溶胶.微生物反硝化作用可以产生明显的氮氧同位素分馏,造成剩余硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值升高^[15,23].实验研究表明^[34],在生物反硝化过程中不仅存在与化学反应有关的氧同位素动力学分馏,中间产物 N_2O 与 H_2O 之间还存在显著的氧同位素交换. H_2O -O进入 N_2O -O的比例最高可达94%,而且与温度、湿度和 N_2O 的产生速率关系不大.反硝化作用过程中大量氧同位素交换的发生可以有效地擦去或减少 NO_3^- 源区的 $\delta^{18}\text{O}$ 信号, $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ 值很大程度上受控于 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 的值.大气成因硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值异常高,而水体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值很低,二者之间的氧同位素不平衡.微生物反硝化作用过程中 H_2O -O与 N_2O -O之间及 N_2O -O与 NO_3^- -O之间的氧同位素交换必然导致大气成因硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值降低,甚至氧同位素异常消失.乌宗布拉克钾硝石矿床 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值降低和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值升高可能均与硝酸盐在水体中迁移和蒸发富集过程中发生的强烈微生物反硝化作用及反硝化作用过程中 H_2O -O与 N_2O -O之间的氧同位素交换有关.大洼地固-液共存钾硝石矿床是新近形成的一个小盐湖,在矿区附近仍能见到洪水流过的痕迹,成矿物质可能来自周围高地上早期形成的钠硝石,只经历了较短距离的搬运,微生物反硝化作用较弱,使钾硝石的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 升高不多, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 基本保持了源区钠硝石的氧同位素特征,而与乌宗布拉克钾硝石矿床的氮氧同位素组成不同.新疆吐-哈地区硝酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值相对智利Atacama Desert硝酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值稍低,相对美国Death Valley地区硝酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值稍高,可能也是由上述原因造成的,这与三个地区的干旱程度刚好一致.

3.3 矿床形成机制讨论

NO_3^- 的化学键很强,难以破裂,常温条件下几乎不与水发生氧同位素交换,能够很好地保存其在大气圈对流层和平流层中光化学反应时获得氮氧同位素信息.气态硝酸具有很强的化学活性,能够与大气中的其他气溶胶发生中和反应,形成硝酸盐气溶胶微粒,通过干沉降(气溶胶)和湿沉降(降雨)两种方式从大气圈中转移到地表.沉降到地表的部分硝酸盐等盐类物质被大气降水溶解淋滤到更深的地下,并通过地表径流发生水平迁移.沉降在地表的部分盐类物质被大风吹扬并随风迁移.中更新世晚期,该地区地壳抬升,气候由冷湿转向干燥,至更新世晚期发展为极端干燥环境^[35-37].在强烈的蒸发环境中,早期沉降在地层中的硝酸盐等易溶盐类随水溶液沿着砂砾的空隙或裂隙等毛细管向地表运移富集,溶解度较低的硫酸盐首先达到饱和,在矿体下部沉淀富集形成石膏等硫酸盐带,同时该阶段可能有部分钠硝石形成;溶解度较大的氯化物和硝酸盐继续向上运移,在矿体的上部达到饱和,沉淀形成氯化物带;溶解度最大的硝酸盐最后沉淀,在矿体的最上部形成钠硝石带.部分硝酸盐等盐类成矿物质,经地表水长距离搬运汇聚到盆地中心,通过蒸发浓缩形成盐湖.盐湖经过长时间的蒸发富集和微生物作用,溶解度最大的硝酸钾在盐湖演化的最后阶段沉淀下来,形成钾硝石矿床.因此钾硝石矿床的成矿时代晚于钠硝石矿床.根据含矿地层光释光定年结果^[38]和区域古气候演化规律推断钠硝石矿床的主成矿期在中更新世晚期-更新世晚期,此后地下水位大幅下降,中断了与表面水的联系,不再参与地表的毛细蒸发成盐过程,成矿作用减弱.但这一毛细蒸发成矿过程在其它地区可能还在进行之中.

4 结论

在改进了硝酸盐的提纯和硝酸银的氮、氧同位素分析方法基础上,开展了吐-哈盆地硝酸盐矿床的氮、氧同位素组成及成因的研究.新疆吐-哈地区硝酸盐矿床的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值变化范围很大,为0.7‰~27.6‰,但大多集中在2‰~6‰之间,为较小的正值,与大气成因硝酸盐的氮同位素组成相似;矿床中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值异常高,为35.4‰~47.9‰,平均42.3‰,与大气成因硝酸盐的氧同位素组成相似,与其他来源

的硝酸盐截然不同, 显示该地区硝酸盐矿床由大气成因硝酸盐气溶胶长期沉降形成。吐-哈地区不同类型硝酸盐矿床的氮、氧同位素组成明显不同, 钾硝石矿床相对钠硝石矿床 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 值明显偏高, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值明

显偏低。二者具有相同的硝酸盐来源, 但钾硝石矿床在硝酸盐搬运和盐湖演化过程中遭受了强烈的微生物反硝化作用。结合地质背景、古气候演化和氮、氧同位素特征, 提出了不同类型硝酸盐矿床的形成机制。

致谢 感谢审稿人提出修改建议。

参考文献

- 1 张义民, 潘克耀, 赵兴森, 等. 新疆硝酸盐矿床. 乌鲁木齐: 新疆大学出版社, 2000. 34-37, 73-81, 126-127
- 2 葛文胜, 邱斌, 桑少杰, 等. 新疆吐-哈盆地库姆塔格钠硝石矿床特征及成因研究. 矿物学报, 2007. 27: 104-106
- 3 高月珍. 新疆鄯善红台钠硝石矿床物质组分和成因探讨. 化工地质, 1993, 15: 17-24
- 4 王东升. 氮同位素比在地下水氮污染研究中的应用基础. 地球学报, 1997, 18: 221
- 5 邓林, 曹玉清, 王文科. 地下水 NO_3^- 氮与氧同位素研究进展. 地球科学进展, 2007, 22: 716-719
- 6 孙家宝, 邓子凤. 新疆降水概论. 北京: 气象出版社, 1987. 345-359
- 7 李江风. 新疆气候. 北京: 气象出版社, 1991. 149-161
- 8 Ericksen G E. Geology and Origin of the Chilean Nitrate Deposits-geological Survey Professional Paper 1188. Washington: United States Government Printing Office. 1981. 1-37
- 9 Silva S R, Kendall C, Wilkison D H. A new method for collection of nitrate from freshwater and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. J Hydrol, 2000, 228: 22-36
- 10 Kendall C, Grim E. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water. Anal Chem, 1990, 62: 526-529
- 11 Andersson K K, Hooper A B. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2 produced from NH_3 by nitrosomonas: ^{15}N -NMR evidence. FEBS Lett, 1983, 164: 236-240
- 12 Hollocher T C. Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by nitrobacter agilis and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. Archive Biochem Biophys, 1984, 233: 721-727
- 13 Michalski G, Böhlke J K, Thiemens M. Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 4023-4038
- 14 Kreitler C W. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. J Hydrol, 1979, 42: 147-170
- 15 Mariotti A, Landeau A, Simon B. ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. Geochim Cosmoch Acta, 1988, 52: 1869-1878
- 16 Mariotti A, Germon J C, Hubert P, et al. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant Soil, 1981, 62: 413-430
- 17 Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. Chem Geol Isot Geosci, 1986, 59: 87-102
- 18 Yoshinari T, Wahlen M. Oxygen isotope ratios in N_2O from nitrification at a waste water treatment facility. Nature, 1985, 317: 349-350
- 19 Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . Appl Geochem, 1995, 10: 391-405
- 20 Durka W, Schulze E D, Gebauer G. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements. Nature, 1994, 372: 765-767
- 21 Mayer B, Bollwerk S M, Mansfeldt T, et al. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 2743-2756
- 22 刘成林, 王弥力, 焦鹏程. 新疆罗布泊盐湖氢氧锶硫同位素地球化学及钾矿成矿物质来源. 矿床地质, 1999, (3): 268-275
- 23 Lehmann M F, Reichert P, Bernasconi S M, et al. Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67: 2529-2542
- 24 Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, et al. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. J Hydrol, 1990, 114: 413-424

- 25 Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*, 1998, 36: 975–982
- 26 Mengis M, Schiff S L, Harris M, et al. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO₃ elimination in a riparian zone. *Ground Water*, 1999, 37: 448–457
- 27 Michalski G, Scott Z, Kailiing M, et al. First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate. *Geophys Res Lett*, 2003, 30: ASC14–1
- 28 Michalski G, Böhlke J K, Kendall C, et al. Isotopic compositions of Antarctic dry-valley nitrate: Implications for NO_x sources and cycling in Antarctica. *Geophys Res Lett*, 2005, 32: L13817
- 29 Savarino J, Kaiser S, Morin D, et al. Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1925–1945
- 30 Campbell D H, Kendall C C, Chang C Y, et al. Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resour Res* 2002, 38: 10-1–10-8
- 31 Böhlke J K, Erickson G E, Revesz K. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U.S.A. *Chem Geol*, 1997, 136: 135–152
- 32 Qin Y, Li Y H, Liu F, et al. Mass independent oxygen isotope fractionation in nitrate deposit of Xinjiang Turpan-Hami Area. *Acta Geosci Sin*, 2008, 6: 729–734
- 33 Li Y H, Qin Y, Liu F, et al. The discovery of mass independent oxygen isotopic compositions in super-scale nitrate mineral deposits from Turpan-Hami Basin, Xinjiang, China and its significance. *Acta Geol Sin*, 2010, 84: 1514–1519
- 34 Snider D M, Schiff S L, Spoelstra J. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotope ratios of nitrous oxide produced during denitrification in temperate forest soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 877–888
- 35 郑喜玉, 张明刚, 李秉孝. 新疆盐湖. 北京: 科学出版社, 1995. 141–142
- 36 文启忠. 新疆第四纪地质与环境. 北京: 中国农业出版社, 1994. 241–249
- 37 潘安定. 北疆晚更新世以来植被与气候演化的初步研究. *干旱区地理*, 1993, 6: 24–36
- 38 秦燕. 新疆吐-哈地区硝酸盐矿床氮、氧同位素研究及矿床成因. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 2010. 70–73