

稳定氯同位素及其应用地球化学研究

许建新^{1,2}, 马海州¹, 肖应凯^{1,3}, 谭红兵¹, 李廷伟¹, 孙志国¹, 樊启顺^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 稳定氯同位素的分馏作用有限, 同位素比值变化小, 测定精度要求高。在很长一段时期内, 人们一直未能发现自然界稳定氯同位素组成的变化。随着测定技术的不断发展, 氯同位素的分馏效应逐渐得到证实, 并引起了人们的广泛关注。国内外学者已将氯同位素应用于海水、地表河流水、地下水、盐湖、古代蒸发岩(盐)和热液矿床等方面的地球化学研究中, 对水体演化和矿床成因进行了较为深入的探讨和分析, 并取得了一定的研究进展。这些研究工作充分表明氯同位素在水体演化和成矿理论研究以及矿产勘查等方面有着独特优势, 尤其在开展蒸发岩(盐)氯同位素地球化学研究具有很大的发展潜力和广阔的应用前景。但氯同位素的应用地球化学研究目前尚处于发展时期, 更深入的研究还有待于测定方法的进一步完善以及对不同地球化学体系氯同位素的系统测定和研究。

关键词: 稳定氯同位素; 测定方法; 分馏机理; 应用地球化学

中图分类号: P 597 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2008)01—0051—09

氯元素有两个天然稳定同位素³⁷Cl 和³⁵Cl, 二者质量差为 5.7%。自然界稳定氯同位素分馏效应的发现, 为各种地质过程的研究提供了又一有效的地球化学指标^[1-13]。利用该指标可恢复和重现各种水体的演化过程, 判明矿床成因, 重建矿床演化史。虽然氯同位素的应用研究起步较晚, 但在几十年的发展过程中, 国内外学者在氯同位素的分析测定方法、分馏机理、地球化学应用等方面均做了大量的研究工作。这些工作有力地促进了氯同位素水文学的发展, 深化和丰富了矿床的成矿理论, 对水体演化、矿床成因研究及盐类矿产资源勘查等都具有十分重大的意义。本文将系统介绍国内外氯同位素几十年来的研究进展, 并展望其未来的发展趋势, 以促进氯同位素研究在我国应用地球化学领域尤其在盐类矿床成因和盐类矿产资源勘查等方面的深入开展。

1 稳定氯同位素的测定方法

20 世纪初至 80 年代, 许多学者测定了自然界³⁷Cl/³⁵Cl 比值, 但并未发现任何有意义的氯同位素变化^[13-15]。究其原因, 主要是受当时测定方法及其精度的限制。氯同位素研究历史上比较成功的测定方法主要有基于 HCl 的气体质谱法^[6]、基于 CH₃Cl⁺ 的气体质谱法^[13]、基于 Cl⁻ 的负热电离质谱法^[5] 和基于 CS₂Cl⁺ 的正热电离质谱法^[7] 等 4 种方法。由于 HCl 具有腐蚀性和质谱记忆效应的缺点, 使基于 HCl 的气体质谱法的应用受到了限制。基于 Cl⁻ 的负热电离质谱法则因 Cl 的相对质量较小, 由此而引起的质量歧视效应特别严重, 导致了其测定精度不高, 从而限制了这种方法的实际应用。目前, 常用的测定方法体主要为基于 CH₃Cl⁺

收稿日期: 2007—09—06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40603007)资助

作者简介: 许建新(1971—), 男, 博士研究生, 主要从事蒸发岩矿床和地球化学研究。

的气质谱法和基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法。

1984 年, Kaufmann 等^[8] 以 Tayiaor 等^[9] 的制样原理为基础, 重新设计了制样流程, 从而发展了基于 CH_3Cl^+ 的气体质谱法, 首次将氯同位素的测定精度提高到 $\pm 0.24\text{‰}$ 。测定时先将含 Cl^- 的样品分解, 并向其中加入 AgNO_3 , 使之生成 AgCl 沉淀。然后使 AgCl 与 CH_3I 在 $70 \sim 100\text{℃}$ 的温度下反应两天, 生成 CH_3Cl , 并通过测定回收率来判断 CH_3Cl 的产额。最后用气相色谱法将其中过量的 CH_3I 与 CH_3Cl 分离, 经过纯化的 CH_3Cl 作为待测气体。1993 年, Long 等^[20] 对该方法的实验流程作了重大改进, 将其测定精度提高到 $\pm 0.09\text{‰}$ 。

1992 年, Xiao 等^[7] 利用石墨的热离子发射特性^[21], 首次建立了基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法。测定前将含有 Cl^- 的样品溶解在亚沸蒸馏水中配制成溶液, 然后使该溶液依次通过 Ba^- 型阴离子交换柱和 H^- 型阳离子交换柱, 去除溶液中的 SO_4^{2-} 和其它阳离子, 接收液为 HCl 溶液。再用光谱纯 Cs_2CO_3 试剂中和该接收液, 使其 pH 值为 3, 生成的 CsCl 即为待测溶液。在钼带上涂大约 3 μL 的石墨后, 将待测溶液逐滴涂于其上, 用 1.1A 的电流加热 2 min 将样品蒸干待测。在最理想的测定条件下其测定精度达到了 $\pm 0.34\text{‰}$ 。1994 年, Magenheimer 等^[22] 在此基础上将其测定精度提高到 $\pm 0.25\text{‰}$ 。1995 年, Xiao 等^[23] 通过改进测试方法, 将其测定精度提高到 $\pm 0.09\text{‰}$ 。

氯同位素的测定结果表示为待测样品 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值相对于标准样品 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值的千分差 ($\delta^{37}\text{Cl}\text{‰}$), $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的大小显然与所用的标准有关。截至目前, 已报道的氯同位素数据均以海水或从海水获得的 NaCl 盐作为分析标准^[24], 这就要求海水的氯同位素组成必须是均一的。但是对海水氯同位素组成的均一性, 目前还存在争论。Kaufmann 等^[18] 和 Godon 等^[25] 对不同地理位置和不同深度海水的测定结果表明, 其氯同位素组成是均一的。但肖应凯等^[26] 对太平洋、大西洋和印度洋 60 多个海水样品的测定结果表明, 海水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的分布范围较宽。Rosenbaum 等^[27] 和 Xiao 等^[24] 认为, 其实根本不存在所谓的平均海水^[18]。各实验室目前都以

不同的海水作为分析标准。另外, 氯同位素组成目前可用两种完全不同的方法测定, 其测定精度不可能完全相同。对相同的分析样品, 有可能获得完全不同的测定结果。针对这些问题, Godon 等^[25] 在不同实验室以及不同测定方法之间进行了对比研究。3 个不同的实验室以相同的测定方法(基于 CH_3Cl^+ 的气体质谱法)对相同的分析样品获得了非常接近的实验结果; 不同测定方法(基于 CH_3Cl^+ 的气体质谱法和基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法)之间的实验数据也具有很好的一致性。测定精度是发现和研究自然界氯同位素组成变化的重要前提, 而分析标准的选择或统一则决定着不同来源的氯同位素数据是否具有可比性。

2 稳定氯同位素的分馏机理

同位素间的质量差异是引起同位素效应的根本原因^[28-31]。但同位素分馏程度的大小在不同的物理化学过程中明显不同, 说明这些物理化学过程对同位素具有不同的分馏机理。研究不同物理化学过程中氯同位素的分馏机理, 有助于我们理解这些物理化学作用过程, 从而能够深化我们对水体演化、矿床成因及演变等地质过程的认识。

自从发现自然界氯同位素的分馏现象以来, 许多学者曾深入研究了其分馏机理^[1, 3, 34-37]。Kaufmann 等^[11] 研究发现, 除了对流迁移作用和盐分的原地溶解作用之外, 扩散作用、离子渗透作用、对流混合作用均可引起氯同位素的分馏, 而且形成各不相同的同位素分布特征。在单纯的扩散作用过程中, 由于 $^{35}\text{Cl}^-$ 比 $^{37}\text{Cl}^-$ 有着更快的迁移速度, 弥散出来的氯同位素相对于储存库将贫 ^{37}Cl 。有压力梯度存在时, 水体的运动将掩盖扩散作用, 因而不会产生明显的同位素效应^[34]。Campbell^[35] 用实验方法证明了离子渗透作用所引起的氯同位素分馏, 若 NaCl 水为有限氯库, 则进入多孔介质的氯将随时间延长而接近该有限氯库的同位素组成; 若 NaCl 水为无限氯库, 则多孔介质中氯同位素的比值将大于该氯库, 且随时间的延长, 这一比值将始终保持不变。Phillips 等^[36] 和 Lavastre

等^[3]进一步指出,离子渗透作用过程中氯同位素的分馏由 $^{35}\text{Cl}^-$ 和 $^{37}\text{Cl}^-$ 的活动性差异和渗透膜上负离子对 Cl^- 的排斥作用共同引起。由于 $^{35}\text{Cl}^-$ 迁移速度较快,更容易受到渗透膜上负离子的排斥,因此在渗出水中就相对富 ^{37}Cl 而贫 ^{35}Cl 。

在盐类矿物结晶过程中,氯同位素分馏主要受同位素化合物键能的控制^[38];盐类晶体与溶液间氯同位素的交换主要以不断进行的再结晶过程来实现,但在晶体开始析出时,氯同位素的分馏程度很小^[39]。1994年,肖应凯等^[37]根据卤水快速结晶实验结果详细探讨了盐类矿物结晶过程中氯同位素的分馏机理。实验表明,卤水在快速结晶过程中, ^{35}Cl 优先进入固相。这与自然条件下的结晶情况正好相反。溶液中任何离子都以水合离子形式存在,盐类矿物析出之前,成盐离子(如 Na^+ 和 Cl^-)必须首先完成脱水过程。由于轻同位素水合离子键能较弱,容易脱水,而造成脱水过程中的同位素效应。在盐类矿物形成过程中,晶体的溶解和结晶同时存在,由于重同位素化合物键能较强,晶体析出时, ^{37}Cl 将优先进入固相,晶体溶解时, ^{35}Cl 将优先进入溶液。因此,如果结晶速度较慢,最终形成的固相将富集 ^{37}Cl ;如果结晶速度较快,因 $^{37}\text{Cl}^-$ 较难脱水,减弱了其结晶作用,从而使固相贫 ^{37}Cl 而富 ^{35}Cl 。掌握不同物理化学过程中氯同位素的分馏机理是利用氯同位素研究水体或成矿溶液演化以及矿床演变的关键之一。

3 稳定氯同位素应用地球化学研究

自然界稳定氯同位素的分馏现象被发现后,其在地球科学中的应用研究引起了人们的广泛关注。研究不同体系的氯同位素组成,不仅对不同水体之间的水力联系、水体演化、水岩相互作用及沉积环境和沉积作用研究具有重要的理论意义,而且对矿床成因和演变、矿产资源勘查等研究具有重大的实际意义。经过几十年的不断发展,氯同位素在水体及成矿溶液演化、矿床成因和演变等方面的研究中已显示出其独特优势和很大的发展潜力。

3.1 海水的稳定氯同位素组成

自Kaufmann等^[18]于1984年发现自然界稳定氯同位素的分馏现象以来,海水一直作为分析标准而使用,因此,研究海水的氯同位素组成具有双重意义。一方面,利用氯同位素可研究海水的地球化学过程及其特征;另一方面,确定海水的氯同位素组成是否均一,直接决定着氯同位素分析标准的选择。1984年,Kaufmann等^[18]测定了8个海水样品,平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为0.00‰,变化幅度为0.12‰。以这8个样品的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 平均值0.324为标准,经测定其它样品,他们首次发现了自然界氯同位素的分馏现象。Godon等^[29]对24个样品的测定结果表明,无论位置、深度、盐度、温度、水体大小以及其它地球化学系统的潜在影响如何,海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值都非常接近0.00‰,变化幅度为0.16‰,由此认为海水的氯同位素组成是均一的。但我国学者肖应凯等^[29]测定了大量海水样品后指出,虽然太平洋、大西洋和印度洋海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与采样位置、盐度和温度之间没有相关性,平均值为0.02‰,非常接近0.00‰,但其分布范围较宽,变化幅度为1.50‰;长江口、渤海湾和葡萄牙里斯本海滨的3个样品其平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为0.63‰,明显较上述海水的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值高,这可能是受大陆河流水影响的结果;中印度海岭三组不同深度海水样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与海水盐度呈正相关关系,同时随深度而降低,300 m以浅, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值大于0.60‰,300 m以深, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值小于0.60‰,表明局部海水的氯同位素组成也具分层性。该区域深度为2 000 m处的海水由南向北流动^[40],所以下层海水低的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值可能与来自南极的海水有关。肖应凯等^[29]还发现,59°S以南27个海水样品其平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为-0.05‰,低于59°S以北34个海水样品的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值+0.07‰。Volpe等^[41]认为,海洋气溶胶相对于海水富集 ^{37}Cl 。南极冰主要由来自热带和亚热带的气流通过降水而形成,由于富 ^{37}Cl 的气溶胶在运移过程中不断沉降,造成南极冰对 ^{37}Cl 的贫化。因此,肖应凯等^[29]认为南极冰融水对海水的稀释作用是造成上述结果的主要原因。

3.2 地表河流水稳定氯同位素组成

目前,关于地表河流水氯同位素组成的研究相当少。刘卫国等^[39]测定了柴达木盆地 8 条河流水的氯同位素组成,其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分布在 $-0.16\text{‰} \sim +2.22\text{‰}$ 之间,平均值为 $+0.70\text{‰}$ 。相对于海水,该盆地河流水富集³⁷Cl。他们认为,河水多半来自降水,经历的地质过程较少,雨水或河水中富集³⁷Cl 的主要原因可能与 Volpe 等^[41]所指出的海洋气溶胶相对于海水富集³⁷Cl 有关。另外,肖应凯等^[30]研究海水氯同位素组成时发现,长江口附近海水的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(0.63‰)明显较一般海水的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(0.02‰)高,认为这是由大陆河流水的注入引起的。若这一观点成立,则表明长江水相对海水也富集³⁷Cl。

3.3 地下水稳定氯同位素研究

许多学者对地下水氯同位素组成进行了测定^[18, 39 42-43]。在应用研究方面,Kaufmann 等^[2]研究了美国密歇根盆地密西西比系、泥盆系、志留系、奥陶系和寒武系地层水的氯同位素组成,发现盆地西部密西西比系地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 均为正值,东部奥陶系地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 均为负值,而北部边缘泥盆系、志留系、奥陶系和寒武系地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值介于上述二者之间,因而指出盆地东、西两侧各时期的地层水是相互独立的,而北部边缘各时期的地层水则发生了混合作用。2005 年,Lavaster 等^[3]利用氯同位素研究法国巴黎盆地东部中、上侏罗统粘土层中地层水在长期迁移过程中对围岩的化学作用时,详细讨论了该粘土层及其上、下石灰岩层中地层水的氯同位素分布特征及其地球化学过程。盆地东部粘土层中的地层水相对上部石灰岩中的地层水富集³⁷Cl,下部石灰岩中地层水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 均为负值。研究认为水动力扩散作用控制着 Cl^- 从粘土层向上部石灰岩层的迁移过程,上部石灰岩层中向西的水平对流作用控制着 Cl^- 在该岩层中的分布,从而造成 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在上部石灰岩层中呈“V”字形的分布特征。Lavaster 等^[3]指出,早期的稀释作用和后期的水动力扩散作用可以用来描述 Cl 元素在该粘土层中的迁移过程,但是

后期的水动力扩散作用已明显地消除了成岩作用过程中发生的同位素效应(例如早期的扩散作用和离子渗透作用等)。2002 年,Sie 等^[4]评估加拿大 Stripa 矿区地下水时,发现中上部地下水贫³⁷Cl,而深部地下水比较富集³⁷Cl,指出浅部地下水和深部地下水之间不存在水力联系;与其它地球化学指标的对比研究发现,深部地下水中的氯来源于地下水对矿区周围花岗岩的淋滤作用。

刘存富等^[43]和 Kaufmann 等^[1, 18]对油田卤水的研究表明,随深度的增加,油田卤水越来越富集³⁷Cl, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与 Cl^- 浓度呈正相关关系,Kaufmann 等^[1]还讨论了得克萨斯和路易斯安那油田卤水的成因问题。1992 年,Eastoe 等^[9]根据美国 Palo Duro 盆地深部地下卤水氯同位素数据并结合前人的研究成果,讨论了该盆地地下卤水的演化过程,认为蒸发作用与深部卤水之间没有明确关系。1999 年,Eastoe 等^[7]对 Palo Duro 盆地二叠纪地层卤水氯同位素的研究结果表明,盆地东部 Br 含量高的地下卤水由海水演化而来,西部 Br 含量低的地下卤水由蒸发岩形成时大气降水溶解了石盐岩而形成。2001 年,Eastoe 等^[8]研究了 Gulf Coast 盆地中、新生代地下卤水的成因和演化,指出上新世—更新世地下水是由原始海水和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 等于或稍低于 $0.00\text{‰} \sim +0.50\text{‰}$ (该盆地盐丘的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分布范围)的卤水混合形成的,始新统一中新统硅质碎屑岩中地下卤水由石盐的不一致溶解形成的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 0.00‰ 的卤水和页岩脱水形成的低盐度卤水混合而成。他们认为外源氯向页岩脱水形成的低盐度卤水的扩散也能形成低 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的地下卤水。

3.4 蒸发岩和盐湖卤水稳定氯同位素研究

盐湖卤水和蒸发岩(盐)尤其石盐岩及其以后阶段形成的盐岩含有丰富的 Cl 元素,氯同位素组成的变化是成盐卤水演化和盐类矿床形成及演变的直接反映。氯同位素分馏现象发现之初,人们就已经开始了对石盐岩(盐)氯同位素的研究^[18 44-45]。Eastoe 等^[7-8]对 Palo Duro 盆地二叠纪石盐岩和 Gulf Coast 盆地侏罗纪石盐岩的氯同位素研究表明,正常沉积的石盐岩其

氯同位素组成与海水相似,而盐丘相对富集³⁷Cl, Eastoe 等^[8]认为这种相对较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值是由石盐的不一致溶解所造成的。1995年, Eggenkamp 等^[19]利用瑞利分馏模型对不同氯化物型盐类矿物析出时氯同位素分馏的计算结果表明,盐类矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在石盐析出阶段呈稳定的减小趋势,在镁盐(光卤石、水氯镁石)析出阶段,又呈增加趋势。这一计算结果与他们对荷兰北部 Veendam 盐构造 TR-2 钻孔的分析结果完全吻合。孙大鹏等^[46]对世界不同地区氯化物型钾盐蒸发岩的氯同位素研究发现,石盐岩较钾盐岩富集³⁷Cl,钾盐岩又比光卤石富集³⁷Cl。Tan 等^[11]和谭红兵等^[13]分析塔里木盆地西部成钾的地球化学条件时指出,氯同位素可用于判断成盐古卤水的蒸发浓缩程度, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值可作为贫 Br 地区指导找钾的有效地球化学指标。

自然条件下盐类矿物析出时,³⁷Cl 将优先进入固相,造成盐湖卤水对³⁷Cl 的贫化,而且越接近蒸发浓缩的后期阶段³⁷Cl 越贫。刘卫国等^[39,47]通过柴达木盆地不同盐湖卤水及其补给水源氯同位素的研究,阐述了补给水对盐湖卤水氯同位素组成的影响作用。说明盐湖卤水氯同位素的组成特征不仅受其蒸发浓缩程度的控制,而且也受其补给水的重要影响。

3.5 热液流体稳定氯同位素研究

热液矿物中流体包裹体保存有成矿热液的原始地球化学信息,通过研究热液矿物流体包裹体的氯同位素地球化学特征,可获得成矿热液的演化信息、探讨和揭示热液矿床成因。1989年, Eastoe 等^[5]研究了两种不同类型的热液矿床。根据密西西比山谷型铅锌矿床中流体包裹体氯同位素的组成特征, Eastoe 等^[5]指出 Elmwood 和 Gordonsville 矿床中闪锌矿和方解石的成矿流体由富³⁷Cl 的流体($\delta^{37}\text{Cl} \geq 0.00\%$)和贫³⁷Cl 的流体($\delta^{37}\text{Cl} \leq -1.00\%$)混合而成。前者可能是地层水强烈浓缩的结果,后者具有不同成因,但不可能来自地层水。1992年, Eastoe 等^[6]进一步研究发现, Elmwood 和 Gordonsville 矿床中不同阶段的矿物具有不同的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,该值与成矿阶段具有很好的对应关系。他们认为矿

床可能形成于两种卤水的界面附近,而且该界面也会发生变化,使富³⁷Cl 的流体在萤石和重晶石形成时进入成矿区,贫³⁷Cl 的流体在闪锌矿和方解石形成时进入成矿区。在某一特定的成矿阶段,氯同位素的变化可能由混合作用单独引起;矿床也可能形成于外源含锌且贫³⁷Cl 的流体与富³⁷Cl 的地层水之间的混合。也有人^[48]认为流体的混合作用不是成矿的原因,但 Eastoe 等^[6]根据闪锌矿和萤石形成阶段的盐度变化,认为当时确实存在着流体的混合作用。

Eastoe 等^[5]发现 El Salvador(智利)和 Silver Bell(美国亚利桑那州)斑岩铜矿中早期矿脉的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值明显偏负,晚期矿脉的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值则偏正,且相差较大,因此指出早晚两个成矿阶段的氯源不同。Eastoe 等^[5]认为 $\delta^{37}\text{Cl}$ 低值与晚期岩浆的分馏作用有关,该作用发生于 Cl 以离子键存在的热液水体和以共价键存在的含 Cl 硅酸盐之间。1992年, Eastoe 等^[6]对 Bingham 峡谷(美国犹他州)、Panguna(巴布亚新几内亚)和 Silver Bell 等 3 个斑岩铜矿的研究发现,成矿流体都相对富集³⁷Cl。Bingham 峡谷矿床中黄铜矿脉由盐度较高的流体形成,因为该区曾发生过岩浆成因的卤水与地层水之间的混合,或者是大气降水与火成岩之间发生了物质交换。其中单一矿脉中³⁷Cl 的相对贫化,可能是水汽的凝结作用造成的。Panguna 矿床中高盐度成矿流体由岩浆作用产生,成矿作用发生在侵入岩的温度接近于岩浆温度时。Bonifacie 等^[49]对大西洋中脊和东太平洋海隆高温热液流体的研究认为,小的同位素分馏系数、氯同位素体系的封闭性、流体与海水的混合作用以及高温条件是导致氯同位素变化较小的主要原因。

4 讨论与展望

尽管氯同位素的测定精度现已达到 $\pm 0.09\%$,但其分馏作用有限,以目前的测定精度,能否发现更小的氯同位素比值变化,将直接关系到氯同位素应用地球化学研究的深入发展。虽然目前常用的两种完全不同的测定方法能够获得基本一致的测定结果^[25],但作为氯同位素的分析标准,各实验室所用海水具有不

同来源，而海水氯同位素组成的均一性目前尚无定论^[18, 25-26, 43]。因此，不但氯同位素的测定技术需要进一步的完善和发展，而且为便于不

同来源氯同位素数据之间的相互引证和比较，国际学术界有必要对作为分析标准的海水样品作出统一规定。

表1 不同流体和盐类矿物 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围

地质体	$\delta^{37}\text{Cl}/\text{‰}$ 值变化范围	参考文献
海水	-0.76~+0.94	[25], [26]
河水	-0.16~+2.22	[39]
地下淡水	-2.13~+2.20	[2], [3], [4], [18], [42], [43]
地下卤水	-1.90~+0.80	[4], [6], [8], [18], [39], [43]
热(泉)水	-0.40~+2.94	[18], [39]
盐湖卤水	-2.57~+1.01	[37], [39], [51]
石盐(岩)	-1.23~+4.25	[7], [8], [18], [37], [39], [45], [46]
钾石盐(岩)	-2.41~-0.03	[37], [46]
光卤石(岩)	-2.60~+2.25	[37], [46]
水氯镁石	-0.28	[37]
热液流体	-1.10~+0.80	[5], [6]

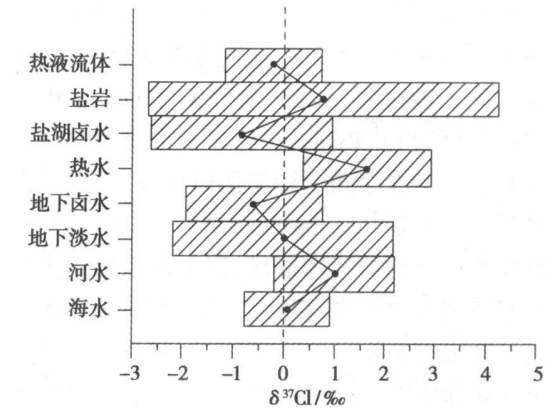


图1 不同流体及蒸发岩 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分布范围

Fig 1 Distribution range of $\delta^{37}\text{Cl}$ in different fluids and evaporites

扩散作用、离子渗透作用和对流混合作用过程中氯同位素的分馏特征明显不同^[1]；盐类矿物的形成速度决定着氯同位素的分馏方向^[37]，而且不同成盐阶段的氯同位素分馏程度也有差别^[10, 46]，即不同的物理化学过程具有不同的氯同位素分馏机理。水体演化、成矿作用和矿床演变等某一特定的地质过程往往涉及多个不同的物理化学过程，研究这些物理化学过程中氯同位素的分馏机理，有利于深化我们对该地质过程的认识，进而可通过分析氯同位素的分布特征来研究矿床(或成矿溶液)成因。但是，目前对成矿作用和矿床演变过程中氯同位素的分馏机理研究还不够深入，如热液流体在

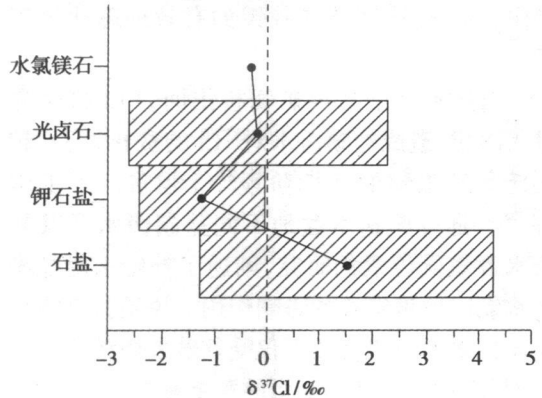


图2 不同盐类矿物 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分布范围

Fig. 2 Distribution range of $\delta^{37}\text{Cl}$ in different saline minerals

结晶形成矿物时氯同位素分馏机理的研究目前尚无报道；当成盐作用达到镁盐析出阶段时氯同位素变化趋势改变^[10]的具体原因还不十分清楚。这在一定程度上限制了对成矿作用和矿床演变过程的深入研究。

氯同位素的应用研究已涉及不同水体、盐类矿物和热液流体及其矿床等多个方面，结果表明，氯同位素是用以研究不同流体的演化和各种相关矿床成因的一个良好的地球化学参数。无论蒸发岩(盐)矿床和热液矿床，在其特定成矿阶段形成的矿物都具有特定的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值；蒸发岩沉积过程中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值具有独特的变化趋势，说明 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值对判断矿床的成矿阶段^[6, 10]、划分蒸发岩的沉积旋回和重现古盐湖的演化过

程都具有明确的指示作用。但除了地下水和热液流体及其矿床之外,人们对其它地球化学体系氯同位素的研究还缺乏系统性,获得的数据比较零星。虽然不同地质体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值具有不同的分布范围,但各地质体之间也有重叠(表1,图1、2)。氯同位素组成的这种重叠现象掩盖了其来源信息,降低了其示踪效果。除了受氯同位素分馏机理的制约和不同地质体氯源的影响外,这可能也与氯同位素应用研究所涉及的地球化学体系不全面以及对各地球化学体系氯同位素的研究缺乏系统性有关。

综上所述,氯同位素的应用地球化学研究,目前仍处于发展时期,更深入的研究必然要求其测定技术的进一步发展,也要求人们更全面更系统地研究各地球化学体系的氯同位素组成。随着测定技术的不断发展和应用地球化学研究的不断深入,氯同位素将主要在矿床(或成矿溶液)成因及演变等方面的地球化学研究中发挥巨大潜力。现代盐湖的物质来源易于掌握,如将现代盐湖及其沉积物氯同位素的研究与古代蒸发岩矿床氯同位素研究相结合,可能是解决这类矿床成因和演变的主要途径之一。尤其在我国的,不但蒸发岩(盐)分布广泛,已发现的固体石盐和钾盐矿床(点)多达190处^[50],而且分布有众多已达到自析阶段的现代盐湖,这些都为我们利用氯同位素研究盐类矿床的成因和演变提供了宝贵的信息载体,特别对成因争论较大的氯化物型钾盐矿床,通过研究其氯同位素的地球化学特征,也有可能建立新的用于钾盐找矿的地球化学指标。目前,我们正在以云南江城勐野井钾盐矿床为对象开展氯同位素地球化学研究,以期在盐类矿床的成因及演变等方面取得实质性的研究进展。

参考文献:

- [1] Kaufmann R S, Long A, Campbell D J. Chlorine isotope distribution in formation waters, Texas and Louisiana[J]. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 1988(72): 839—844.
- [2] Kaufmann R S, Frape S K, McNutt R, et al. Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters[J]. Applied Geochemistry, 1993, 8(4): 403—407.
- [3] Lavastre V, Jendzejewski N, Agrinier P, et al. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin,

France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(21): 4949—4961.

- [4] Sie P M J, Frape S K. Evaluation of the groundwaters from the Stripa mine using stable chlorine isotopes[J]. Chemical Geology, 2002, 182(2—4): 565—582.
- [5] Eastoe C J, Guilbert J M, Kaufmann R S. Preliminary evidence for fractionation of stable chlorine isotopes in ore-forming hydrothermal systems[J]. Geology, 1989, 17(4): 285—288.
- [6] Eastoe C J and Guilbert J M. Stable chlorine isotopes in hydrothermal processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(12): 4247—4255.
- [7] Eastoe C J, Long A, Knauth L P. Stable chlorine isotopes in the Pab Duro Basin, Texas: evidence for preservation of Permian evaporite brines[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(9): 1375—1382.
- [8] Eastoe C J, Long A, Land L S, et al. Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution[J]. Chemical Geology, 2001, 176(1—4): 343—360.
- [9] Eggenkamp H G M, Kreulena R, Koster Van Groos A F. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(24): 5169—5175.
- [10] Eggenkamp H G M, Schuiling R D. $\delta^{37}\text{Cl}$ variations in selected mineral: a possible tool for exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1995, 55: 249—255.
- [11] Tan Hongbing, Ma Haizhou, Xiao Yingkai, Wei Haizhen, Zhang Xiyang, Ma Wandong. Characteristics of chlorine isotope distribution and analysis on sylvinitic deposit formation based on ancient salt rock in western Tarim basin[J]. Science in China Series D Earth Sciences, 2005 48(11): 1913—1920.
- [12] 谭红兵, 马海州, 许建新, 等. 塔里木盆地西部古盐岩同位素地球化学与成矿预测研究[J]. 地球学报, 2005, 26(增刊): 174—179.
- [13] Owen H R, Schaeffer O A. The isotope abundances of chlorine from various sources[J]. J. the Am. Chem. Soc., 1957(79): 898—899.
- [14] Hoering T C and Parker P L. The geochemistry of the stable isotopes of chlorine[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 23(3—4): 186—199.
- [15] Shields W R, Murphy T J, Gerner E L, Dibeler V H. Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of chlorine[J]. J. the Am. Chem. Soc., 1962(84): 1519—1522.
- [16] Nier A O, Hanson E E. A mass-spectrographic analysis of the ions produced in HCl under electron impact[J]. Phys. Rev., 1936(50): 722—726.
- [17] Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the CS_2Cl^+ ion[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992(116): 183—192.
- [18] Kaufmann R S, Long A, Bentley H W, et al. Natural chlorine

- isotope variations[J]. *Nature*, 1984(309): 338—340.
- [19] Taylor J W and Grimsrud E R. Chlorine isotope ratios by negative ion mass spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 1969(41): 805—810.
- [20] 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): 2907—2912.
- [21] 肖应凯. 石墨的非还原热离子发射特性[J]. *质谱学报*, 1995, 16 (1): 18—23.
- [22] Magenheimer A J, Spivack A J, Volpe G, et al. Precise determination of stable chlorine isotopic ratios in low-concentration natural samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994 (58): 3117—3121.
- [23] Xiao Y K, Zhou Y M, Liu W G. Precise measurement of chlorine isotopes based on CS_2Cl^+ by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal. Lett.*, 1995, 28(7): 1295—1304.
- [24] 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: 655—661.
- [25] Godon A, Jendryzejewski N, Eggenkamp H G M, Banks D A, Ader M, Coleman M L, Pineau F. A cross-calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material[J]. *Chemical Geology*, 2004, 207 (1—2): 1—12.
- [26] 肖应凯, 周引民, 刘卫国, 等. 海水的氯同位素组成特征[J]. *地质论评*, 2002, 48(增刊): 264—270.
- [27] Rosenbaum J M, Cliff R A, Coleman M L. Chlorine stable isotopes: a comparison of dual inlet and thermal ionization mass spectrometric measurements[J]. *Anal. Chem.*, 2000(72): 2261—2264.
- [28] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *J. Chem. Soc.*, 1947(69): 562—581.
- [29] Richet P, Bottinga Y and Javoy M. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules[J]. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1977(5): 65—110.
- [30] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 3—4.
- [31] Schanble E A, Rossman G R, and Taylor Jr H P. Theoretical estimates of equilibrium chlorine isotope fractionations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (17): 3267—3281.
- [32] Bigeleisen and Wolfsberg. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1959(1): 15—76.
- [33] Rainer U, Meckenstock, Barbara Monasch, Christian Griebler, et al. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004 75 (3—4): 215—255.
- [34] 万军伟, 刘存富, 晁念英, 等. 同位素水文学理论与实践[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2003: 372—274.
- [35] Campbell D J. Fractionation of through semipemeeable membranes[D]. M. Se. Thesis. Tucson: University of Arizona., 1985.
- [36] Phillips F M and Bentley H W. Isotopic fractionation during ion filtration: I. Theory [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987 (51): 683—695.
- [37] 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.
- [38] 张炜明. 稳定核素的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 12.
- [39] 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—303.
- [40] Mukhopadhyay R, Murthy K S R, Iyer S D, et al. In Ridge Program: Preliminary Results From The First Cruise[J]. *Current Science*, 1998 75(11): 1157—1162.
- [41] Volpe C, Spivack A J. Stable chlorine isotopic composition of marine aerosol particles in the Western Atlantic Ocean[J]. *Geoph. Res. Lett.*, 1994(21): 1161—1164.
- [42] Desaulhiers D E, Kaufmann R S, Cherry J A, et al. $^{37}\text{Cl}^-/^{35}\text{Cl}^-$ variations in a diffusion-controlled groundwater system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986 50(8): 1757—1764.
- [43] 刘存富, 周炼, 王静. 河北沧州和山东烟台地区某些天然水的稳定氯同位素组成[J]. *水文地质工程地质*, 1996 (1): 27—29.
- [44] Vengosh A, Chivas A, McCulloch M. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1989(79): 333—343.
- [45] 王庆忠, 肖应凯, 刘卫国, 等. 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): 4044.
- [46] 孙大鹏, 帅开业, 高建华, 等. 氯化物型钾盐矿床氯同位素地球化学的初步研究[J]. *现代地质*, 1998, 12 (2): 229—234.
- [47] 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.
- [48] Cratz J F, Misra K C. Fluid inclusion study of the Gondonsville zinc deposit, central Tennessee[J]. *Econ. Geol.*, 1987(82): 1790—1840.
- [49] Bonifacie M, Charlou J L, Jendryzejewski N, et al. Chlorine isotopic compositions of high temperature hydrothermal vent fluids over ridge axes[J]. *Chemical Geology*, 2005 221(3—4): 279—288.
- [50] 袁见齐, 杨谦, 孙大鹏, 等. 察尔汗盐湖钾盐矿床的形成条件[M]. 北京: 地质出版社, 1995: 11.
- [51] Xiao Yingkai, Lin Weiguo, Zhou Yinmin, et al. Variations in isotopic compositions of chlorine in evaporation-controlled salt

lake brines of Qaidam basin, China[J]. Chinese Journal of

Oceanology and Limnology, 2000, 18(2): 169–177.

Stable Chlorine Isotope and Its Research on Applied Geochemistry

XU Jian-xin^{1,2}, MA Hai-zhou¹, XIAO Ying-kai^{1,3}, TAN Hong-bing¹, LI Ting-wei¹, SUN Zhi-guo¹, FAN Qi-shun^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The fractionation of stable chlorine isotope is very limited with narrow variation of isotope ratio in nature. Because of low preciseness in determination of the isotopic composition of chlorine, the variation of the stable chlorine isotopic composition had never been found for a long time in the past. With the development of determination technique, the fractionation of the stable chlorine isotope was verified, attracting many people's attention. The stable chlorine isotope has been used in the geochemical study of sea water, river water, underground water, salt lake, ancient evaporate and some hydrothermal deposits by the researchers at home and abroad. The evolution of water and the genesis of the deposits have been discussed and analyzed thoroughly, and some progressions have been made. All of these studies have proved that the stable chlorine isotope has special superiority in the study of the evolution of water, metallogenic theory and mineral exploration. Especially, it has great development potential and vast application prospect in the geochemical study of stable chlorine isotope of evaporates in China. But, the application study of stable chlorine isotope in geochemistry is still in its infancy at present, and further study is dependent upon the improvement of the determination method and the systematic determination and study on the chlorine isotope in different geochemical systems.

Key words: Stable chlorine isotope; Determination method; Fractionation mechanism; Applied geochemistry

(上接第 50 页)

Quantitative Research Progress on Palaeo-temperature Inferred from Lacustrine Carbonates

ZENG Cheng^{1,2,3,4}, AN Zhi-sheng¹, LIU Wei-guo¹, YU Jun-qing³

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geography, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2. Department of Geography, Xiangfan University, Xiangfan 441053, China; 3. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 4. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Quantitative inversion of palaeo-temperatures of lake water and atmosphere can promote the past global change research from qualitative to quantitative. Three main methods with lacustrine carbonates have been used to reconstruct the lake water palaeo-temperature at present. First, the technique of isotopic geological thermometer, since being put forward to reconstruct sea-water paleo-temperature, was subsequently introduced into lacustrine carbonate sediments for constructing lake-water based upon the function relationship between lake-water temperature and the oxygen isotopic compositions of lacustrine carbonate and lake-water. Second, paleo-temperature of the lake-water can be reconstructed by determining Mg/Ca values of the lacustrine ostracode shells. And third, paleo-temperature of the lake-water can be reconstructed based upon the statistic model between the oxygen isotopic composition of lacustrine carbonate and the lake-water temperature by testing the modern hydrogeological parameters and some relevant isotopic data of the lake basin. Each method has its own applicable condition, scope and limitation, and all of these points are reviewed and discussed in this paper.

Key words: Lacustrine carbonate; Palaeo-temperature; Quantitative research