

# 氯化物单矿物溶液蒸发过程的氯同位素分馏

罗重光<sup>1,2</sup>, 肖应凯<sup>2</sup>, 温汉捷<sup>1</sup>, 马海州<sup>2</sup>, 马云麒<sup>2</sup>, 张艳灵<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 青海盐湖研究所 盐湖资源与化学重点实验室, 青海, 西宁 810008)

## 1 实验目的

根据海水的等温蒸发实验, 氯元素基本上参与了石膏析出阶段以后的全部成盐过程, 形成了石盐、钾石盐、光卤石和水氯镁石等主要的氯化物矿物(陈郁华, 1983)。卤水的演化过程是氯元素地球化学在地表储库的关键过程(Eastoe et al., 1999; Eastoe et al., 2001; Eastoe et al., 2007)。弄清稳定氯同位素组成在卤水演化过程中的变化规律是研究氯同位素地球化学的关键。Eggenkamp et al. (1995) 开展了氯化物单矿物的蒸发实验, 测定的 NaCl 与共存液体间的氯同位素分馏系数  $\alpha$  大于 1, 而 KCl 和  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  氯同位素分馏系数  $\alpha$  均小于 1, 其中 KCl 富集  $^{37}Cl$  的能力最低。我们开展了察尔汗盐湖卤水蒸发过程的氯同位素分馏实验(Luo et al., 2012), 发现在卤水演化的不同阶段, 固液相的  $\delta^{37}Cl$  值始终是呈降低的趋势, 这一点与 Eggenkamp et al. (1995) 的认识是有差异的, 即残余卤水越来越富集  $^{35}Cl$ 。Eggenkamp et al. (1995) 虽对单矿物溶液析盐过程中固液相间氯同位素分馏做了研究, 但用局部的固液相样品去推导卤水演化过程的氯同位素演化是有局限的。天然卤水的组分是复杂的, 并非单一的一种阴或阳离子, 弄清复杂体系氯同位素的演化规律, 必须首先弄清单矿物氯化物溶液蒸发析盐过程的氯同位素演化规律。

目前对单矿物溶液蒸发过程中的氯同位素演化特征还未见实验方面的报道。本实验从 K、Na、Mg 氯化物单矿物的角度出发, 研究 3 种单矿物溶液蒸发析盐过程中的氯同位素分馏, 特别是整个析盐过程卤水的氯同位素演化。为此我们设计如下一组氯化物单矿物溶液的蒸发实验。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 试剂

为保证实验用的 3 种单矿物溶液氯源相同, 具有相同的初始氯同位素组成, NaCl、KCl 和  $MgCl_2$  溶液用同一瓶优级纯盐酸分别与优级纯 KOH、NaOH 和高纯镁粉缓慢反应制得, 控制反应在溶液 pH 值为 5~7 之间结束。之后将制得的单矿物溶液稀释到一定体积: NaCl 为 550 mL, KCl 400 mL,  $MgCl_2$  400 mL。3 种溶液氯离子含量: NaCl 为 1.744 mol, KCl 1.140 mol,  $MgCl_2$  2.000 mol。

### 2.2 仪器与设备

Triton 热电离子质谱计, Thermo Fisher 公司生产, 单聚焦型, 偏转磁场  $90^\circ$ , 离子轨道半径 81 cm, 加速电压 10 kV。苏净安泰超净桌面型工作台 VD-650 型(中国, 苏州), 洁净等级 100 级(美联邦 209E)。正红 DBF 防腐温控数显电热板(中国, 滨海), 可多个样品同时处理无交叉污染, 表面为铸铝经 Teflon 氟塑防腐不沾处理, 控温精度  $\pm 1^\circ C$ 。

### 2.3 蒸发实验

蒸发实验于苏净安泰 VD 系列垂直桌上型洁净工作台内进行, 将 3 种溶液分别置于 3 个 1L 的大烧杯中, 在烧杯壁上贴上高度标尺, 以便在蒸发过程中随时记录溶液体积的变化, 第一组实验为 NaCl 溶液的单矿物蒸发(Na)实验, 第二组实验为 KCl 溶液的单矿物蒸发(K)实验, 第 3 组实验为  $MgCl_2$  溶液的单矿物蒸发(Mg)实验。3 个烧杯置于聚四氟涂层的电热板上, 在  $28 \pm 2^\circ C$  下蒸发。在烧杯底部放入一尺寸合适的玻璃表面皿, 当玻璃表面皿上有足够量固相生成即取出表面皿, 同时采集少量液体(约 2 mL), 记录刻度, 以此计算蒸发分数, 进行液体 pH 和比重的测定, 在剩下的液相中放入新的玻璃表面皿后继续蒸

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(批准号: 41303012; 41173026)

**作者简介:** 罗重光, 男, 1985 年生, 助理研究员, 主要从事稳定同位素地球化学研究。E-mail: luo1985180@qq.com; luochongguang@vip.gyig.ac.cn

\* 通讯作者, E-mail: xiaoyk@isl.ac.cn

发。收集表面皿上析出的固体,采用丙酮洗涤,去除固体夹带的母液后进行 XRD 矿物鉴定,确定矿物类型,除采样的少量样品外烧杯中的固液相自始至终均不分离,至剩余液体体积极少蒸发不能继续为止。采集的固液体样品,密封于 4 mL 聚乙烯离心管中供氯同位素组成测定。

3 组蒸发实验同时进行,蒸发从 2010 年 12 月 14 日进行到 2011 年 1 月 28 日结束,期间实验连续不断。

实验发现由于含  $K^+$  的蒸发析盐速度是极快的,所以不得不在 KCl 单矿物溶液蒸发中,采集第一组样品后就采用在烧杯口覆盖保鲜膜的办法来控制蒸发速度,NaCl 单矿物溶液随后的析盐速度也较快,在采集前 2 组固液相样品之后亦控制蒸发速度。

## 2.4 离子交换过程和质谱测定

样品制备过程为两步树脂法,将已再生成 H-型和 Cs-型的阳离子交换树脂(树脂型号 Dowex 50W×8,该树脂为含有  $-SO_3H$  的强酸性阳离子树脂)分别装入直径为 0.4 cm 的聚乙烯离子交换柱中,树脂高度为 1.6 cm,制成两支离子交换柱。样品溶液首先过 H-型离子交换柱,此时样品溶液中的 Cl 全部转换为 HCl 溶液,然后再过 Cs-型离子交换柱得到 CsCl 溶液。制样过程尽量保证 NaCl 溶液转化为 CsCl 溶液。

氯同位素组成采用 Triton 热电离质谱计双接收测定,测定方法为石墨存在下的  $Cs_2Cl^+$  正热电离质谱法(Xiao et al., 1992; Xiao et al., 1995)。取制得的 CsCl 溶液 3  $\mu L$  约含 30  $\mu g$  氯涂于事先用 2.5  $\mu L$  石墨悬浮液(80%乙醇)覆盖的 2.5 A 电流加热去气 1 h 的钼带上,样品在 1 A 电流下

加热 1.5 分钟烘干后装入质谱计。样品装入质谱仪后,当离子源真空抽至  $2.5 \times 10^{-7}$  mbar 以下,开始测定。通过控制带电流调整  $Cs_2Cl^+$  离子流强度在  $4 \times 10^{-12}$  A 左右,分析时采用 C 杯和 H1 杯同时双接收质量数为 301 ( $^{133}Cs_2^{35}Cl^+$ ), 303 ( $^{133}Cs_2^{37}Cl^+$ ) 的离子流,计算它们的离子流强度比值  $R_{303/301}$ ,并由此计算  $^{37}Cl/^{35}Cl$  比值。

样品  $\delta^{37}Cl$  计算如下:

$$\delta^{37}Cl(\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^{37}Cl/^{35}Cl)_{\text{样品}}}{(^{37}Cl/^{35}Cl)_{\text{标准}}} - 1 \right] \right\} \times 1000$$

此处 ISL354 NaCl 氯同位素参考标准测定平均值为  $(^{37}Cl/^{35}Cl)_{\text{标准}} = 0.318925 \pm 0.000053$  ( $2\sigma$ ),为与样品测试相同条件下的连续 18 次测定结果。

## 3 实验结果

氯化物单矿物溶液蒸发实验和察尔汗盐湖卤水蒸发过程的氯同位素分馏实验研究,对蒸发结晶过程中固液相氯同位素组成变化给出了相似的结果,随着蒸发析盐过程的不断进行,NaCl、KCl 和  $MgCl_2$  3 种单矿物氯化物溶液的  $\delta^{37}Cl$  值呈明显的降低趋势。对比两者,我们发现天然卤水的氯同位素演化受控于氯化物单矿物的分馏特性。

实验再次证实了蒸发析盐过程中盐类沉积 NaCl、KCl 和  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  富集  $^{37}Cl$  的能力依次下降。不同种矿物固液相间氯同位素分馏差异对单矿物卤水氯同位素演化有明显影响:初始时刻氯同位素组成相同的 3 种溶液,到蒸发结束  $\delta^{37}Cl$  值分别下降了 1.45‰、1.13‰、1.18‰; 3 种矿物的  $\delta^{37}Cl$  值各比共存卤水高 0.55‰、0.25‰、0.12‰; 3 种溶液固液相间的分馏系数平均值分别为  $\alpha_{Na} = 1.00055$ ,  $\alpha_K = 1.00025$ ,  $\alpha_{Mg} = 1.00012$ 。

## 参 考 文 献:

- 陈郁华. 黄海水 25℃ 恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素的分布规律. 地质学报, 1983, 57(4): 379-390.
- Eastoe C J, Long A, Knauth L P. Stable chlorine isotopes in the Palo Duro Basin, Texas: evidence of preservation of Permian evaporite brines. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(9): 1375-1382.
- Eastoe C J, Long A, Land L S, Kyle J R. Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution. *Chemical Geology*, 2001, 176(1-4): 343-360.
- Eastoe C J, Peryt T M, Petrychenko O Y, Geisler-Cussey D. Stable chlorine isotopes in Phanerozoic evaporites. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(3): 575-588.
- Eggenkamp H G M, Kreulen M R, Koster Van Groos A F. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(24): 5169-5175.
- Luo C G, Xiao Y K, Ma H Z, Ma Y Q, Zhang Y L, He M Y. Stable isotope fractionation of chlorine during evaporation of brine from a saline lake. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(15): 1833-1843.