

昆特依盐湖氯同位素特征及古气候意义*

刘卫国 肖应凯 韩凤清 彭子成[†]

(中国科学院盐湖研究所 西宁 810008)

[†](中国科学技术大学 地球和空间科学系, 合肥 320026)

提要 于1994—1996年,采用高精度正热电离质谱测定氯同位素($\delta^{37}\text{Cl}$)的方法,对青海柴达木盆地昆特依盐湖区的盐湖卤水、湖底盐类矿物、油田水以及该地区的盐类沉积物钻孔剖面的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值进行了初步研究。结果表明,该地区的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(卤水)变化范围在-2.05‰—1.04‰,盐湖卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值较低,这与卤水的相对密度及pH值有关;盐类沉积物钻孔剖面的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值呈现自下而上逐渐降低的趋势,这一变化与该地区的古气候变化有关。盐类沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值研究将会对高原干旱、蒸发环境条件下湖相沉积古气候演化的研究提供一种新的手段。

关键词 柴达木盆地 盐湖 氯同位素 古气候

学科分类号 P736.4

氯是盐湖卤水及盐类沉积物中的相对富集元素, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 相对大的质量差使氯同位素之间存在一定的分馏。近年来,由于高精度的氯同位素测定方法的建立,对自然界氯同位素分馏效应的研究取得了许多成果(Kaufmann *et al.*, 1984; Wengosh *et al.*, 1989; Eggenkamp, 1994; 肖应凯等, 1994)。在本工作中,作者对柴达木盆地昆特依盐湖区的盐湖卤水及湖底盐类沉积物、咸水湖水、油田水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值进行了研究,在此基础上,针对该湖区钻孔中盐类沉积剖面的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化规律,结合前人地质资料(张彭熹, 1987),对利用氯同位素示踪昆特依盐湖地区自80万a以来的古气候变化对盐湖演化产生的影响进行了初步探讨。

1 研究区概况

昆特依盐湖区位于柴达木盆地西北部,分布有钾湖群、昆特依湖、冷湖及大面积的干盐滩,该地区也是油田产区,并有大量的含盐卤水补给到该地区。由于该地区气候干旱、外来补给水少、湖水较浅,因此有大量的盐类矿物析出。昆特依湖区的昆特依湖、钾湖均属氯化物型盐湖。钾湖由若干个小湖组成,并有光卤石析出,其卤水相对密度与pH值均有较大的差别,这与卤水蒸发程度及补给水来源有关。钾湖的蒸发作用强,卤水有较大的密度(1.33—1.34g/cm³),而且钾湖位于冷湖油田开采区,其补给水源主要来自深部矿化度较高的卤水,pH相对较低(4.62—4.94)。昆特依湖补给水主要来自北部的阿尔金山降

* 国家自然科学基金资助项目,49173163号;青海省自然科学基金资助项目,97-07-09号。刘卫国,男,出生于1958年7月,助理研究员, Fax:0086-0971-6146002

收稿日期:1994-07-14,收修改稿日期:1998-02-20

雨、雪融化而形成的大气降水成因的地下水,并且其蒸发作用较弱,卤水密度较小(1.202—1.212g/cm³),pH值为6.65—7.08。

2 样品的采集和处理

各类样品均采于昆特依盐湖区,在野外采样时测定了卤水的pH值和相对密度,盐类沉积钻孔剖面取自昆特依盐湖的ZK3208孔共28个盐岩样品,采样深度为0.5—336m。采用不平衡铀系法测定该钻孔不同层位的沉积年代。

取1ml卤水或油田水样品,用高纯水稀释至样品溶液中氯的含量为10mg/ml左右。石盐样品用无水乙醇冲洗、凉干,然后将约1.0g左右的石盐样品溶解于30ml的高纯水中。

取约2ml处理后的样品溶液于小烧杯中,加入约0.5gBa²⁺型树脂和约0.5gH⁺型树脂,震荡,放置约10min,然后除去树脂并用饱和的Cs₂CO₃溶液调节样品溶液的pH在3左右,供质谱分析使用。

氯同位素组成采用高精度正热电离质谱法进行测定(Xiao *et al*,1992)。使用仪器为VG354型单聚焦热电离质谱仪,³⁷Cl/³⁵Cl比值测定内精度在0.005%以内。本研究以我国南海表面海水(120°26'E,21°50'N)作为标准。对此海水的15次重复测定的平均³⁷Cl/³⁵Cl比值为0.31923±0.0003(2σ),测定精度为0.01%,并按下式计算样品的δ³⁷Cl‰值,即:

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

3 研究结果

3.1 卤水及湖底盐类矿物、咸水、油田水的δ³⁷Cl值特征

昆特依湖区的δ³⁷Cl值变化范围为-2.05‰—1.04‰(表1),其δ³⁷Cl值的变化与该地区湖水的水化学特征表现出明显的对应关系。卤水的δ³⁷Cl值随pH值的降低和卤水的相对密度的增加而降低,这表明盐湖卤水的δ³⁷Cl值的变化是受卤水演化所控制。肖应凯等(1994)对大柴达木湖的氯同位素研究结果表明:在卤水蒸发过程中,由于³⁷Cl与³⁵Cl质量上的差异,使得³⁷Cl优先进入到沉积物中,造成了卤水中³⁷Cl的相对贫化,并且这种氯同位素分馏效应是受蒸发作用控制的,随卤水蒸发程度的增加,卤水的相对密度增大、pH值降低、相应的δ³⁷Cl值降低。钾湖中的δ³⁷Cl值达到-0.88‰—-2.05‰,均明显低于其它湖水及

表1 昆特依地区湖水、盐类矿物、油田水的δ³⁷Cl值

Tab.1 δ³⁷Cl values for the brine water, salt minerals and oil-field water in the Kuntseyi area

样品	pH	卤水密度 (g/ml)	δ ³⁷ Cl值(‰)		
			卤水	石盐	光卤石
钾湖-1	4.94	1.34	-1.60		
钾湖-2	4.62	1.33	-2.05	0.00	-0.81
钾湖-3	4.63	1.34	-0.88	-0.13	-0.33
昆特依-1	6.65	1.21	-0.47		
昆特依-2	7.08	1.20	0.24		
冷湖油田水	7.39	1.02	-0.14		
冷湖	7.76	1.00	1.04		

油田水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 来自钾湖盐类矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 结果表现出较其共存卤水具较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 这是由于蒸发过程中氯同位素效应使得盐类矿物较共存卤水相对富集 $\delta^{37}\text{Cl}$ 的结果。

值得注意的是, 钾湖中的石盐较光卤石有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 反映盐类矿物结晶析盐过程中, 氯同位素分馏与盐类矿物的结晶析盐的顺序有关, 先析出的石盐有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 随析盐过程的进行卤水中的 ^{37}Cl 不断相对贫化, 而后析出的光卤石中相对富集 ^{37}Cl 的能力减弱。这表明氯同位素对于研究盐湖演化及盐类沉积过程具有很好的示踪意义。通过对盐类沉积中不同沉积阶段的不同盐类矿物的研究, 可了解盐湖演化过程中蒸发条件的变化情况。

3.2 盐类沉积钻孔剖面的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 特征

钻孔盐类沉积物 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值表明: 28个石盐样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围在 -0.09‰ — 1.19‰ , 其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化是很明显的。钻孔垂直剖面(图1)显示, 盐类沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值随深度的增加呈增高的趋势, 在0.5—336m深度范围内 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值出现了8次较明显的变化。钻孔盐类沉积物 ^{37}Cl 值反映了在盐类沉积过程中早期析出的盐类矿物具有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 并且随蒸发析盐的不断进行, 卤水中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的降低, 使得盐类沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值也随之降低。

钻孔盐类沉积物之间的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值应是由盐类沉积的环境地质条件所控制的, 其中盐类沉积的气候环境条件是一个主要因素, 在持续干旱、强烈蒸发的气候环境条件下, 随卤水析盐过程的不断加强, 因 ^{37}Cl 优先进入到盐类沉积中, 使得卤水中的 ^{37}Cl 相对贫化的程度不断加深, 造成了在一套连续沉积的盐类沉积物中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 呈现由老到新逐渐降低的趋势。相反, 在温暖、潮湿的气候条件下(泛湖期), 降雨及周边补给水增加, 大量淡水的补给使得卤水淡化, 且淡水有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值, 并被带入到湖水中造成湖水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值恢复到较高的值状态下, 导致在此之后产生的盐类沉积物中也有较高的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值。盐湖卤水在受到这种不断变化的古气候影响而形成的盐类沉积物中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值也相应地呈现出多次循环, 每一个循环都反映了该地区古盐湖经历了一次较明显的淡化期。

昆特依盐湖在上新世晚期属于柴达木古湖, 更新世期间多次受构造运动作用逐渐脱离古湖, 在早更新世晚期进入盐类沉积阶段。由构造运动而产生的古气候条件变化对该地区盐湖演化起了重要的作用。根据钻孔中盐类沉积物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化与古盐湖气候环境

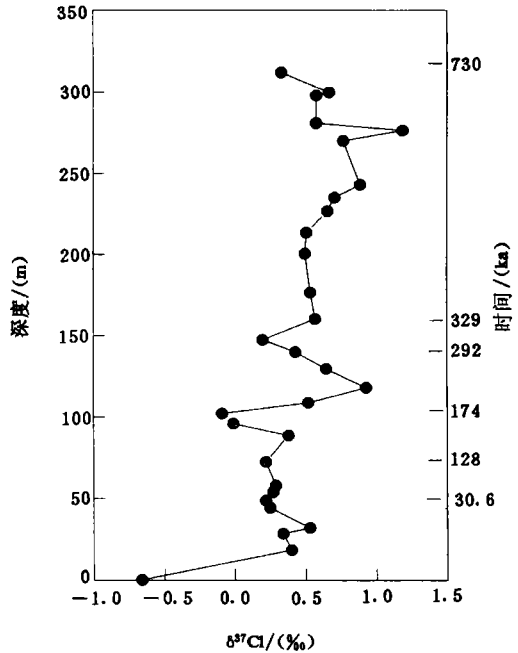


图1 昆特依钻孔盐类沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值随深度(m)和年代变化

Fig.1 Variation of $\delta^{37}\text{Cl}$ values in saline deposit with depth and age of core in Kuntayi

的关系, 昆特依地区盐湖演化受古气候影响的变化特征为:

1. 自昆特依盐湖开始形成盐类沉积的 73 万 a 以来, 该地区古盐湖经历了 8 次较大的淡化期。F/Cl 值及孢粉等地质资料也表现出相似的结果(韩凤清等, 1995)。在 24—8 万 a 期间, 由于构造运动使得柴达木盆地西北部古盐湖分割加强, 并逐渐进入到干盐湖(沈振枢等, 1994), 使得该地区的古气候环境变得更为干旱、寒冷, 盐类矿物总的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值 24 万 a 以后的明显低于这个时期以前的。这表明在此之后古气候条件更加趋于干旱, 外来补给水减少, 蒸发作用加强。

2. 盐类沉积矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值表明, 80 万 a 以来, 盐类矿物的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值总的趋势是从高到低。尽管昆特依地区古盐湖经历了数次淡化, 但未能改变该地区是处在干旱、强烈蒸发的演化环境。该地区盐湖的演化主要受蒸发作用的影响。

4 结语

采用高精度正热电离子质谱测定 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的方法, 对昆特依盐湖区的盐湖卤水、湖底盐类矿物、油田水以及该地区的盐类沉积物钻孔剖面的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的初步研究结果表明, 该地区盐湖卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化是受卤水蒸发析盐、卤水演化控制; 盐类沉积钻孔剖面 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化与该地区古气候变化有较明显的对应关系。

致谢 厦门大学海洋化学系肖云先生提供样品, 谨志谢忱。

参 考 文 献

- 肖应凯 金琳 刘卫国等, 1994. 大柴达木湖的氯同位素组成. 科学通报, 39(14): 1316—1322
- 张彭熹, 1987. 柴达木盆地盐湖. 北京: 科学出版社. 200—201
- 沈振枢 张发胜 刘淑琴, 1994. 柴达木盆地上新世晚期以来的环境及盐湖的发展演化. 第六届国际盐湖学术讨论会论文摘要汇编. 北京: 海洋出版社. 143
- 韩凤清 黄麒 王克俊等, 1995. 柴达木盆地昆特依盐湖的地球化学演化与古气候变化. 海洋与湖沼, 26(5): 502—508
- Eggenkamp H G M, 1994. $\delta^{37}\text{Cl}$: The Geochemistry of Chlorine Isotopes. Utrecht University. 116, 150
- Kaufmann R S, Long A, Bentley H W *et al*, 1984. Nature chlorine isotope variation. Nature, 309: 338—340
- Vengosh A, Chivas A, 1989. Direct determination of boron and chlorine isotopes in geological materials by negative thermal ionization mass spectrometry. Chemi Geol, 79: 333—343
- Xiao Y K, Zhang C G, 1992. High-precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs_2Cl^+ ion. Int J Mass Spectrom, Ion Proc, 116: 183—192

CHARACTERISTICS OF CHLORINE ISOTOPES IN SALT LAKES OF KUNTEYI AND THEIR SIGNIFICANCE OF PALEOCLIMATE

LIU Wei-guo, XIAO Ying-kai, HAN Feng-qing, PENG Zi-cheng[†]

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

[†](*Department of Earth and Space, University of Sciences and Technology of China, Hefei, 230026*)

Abstract Chlorine has two stable isotopes, ^{37}Cl and ^{35}Cl . The isotopic fractionation of chlorine in natural environments has been identified on the basis of the procedures for high-precision measurement of chlorine isotopes. In this paper, the feature of chlorine isotopes in the salt lakes of Kunteyi area, Qinghai, has been studied. The chlorine in the samples, including brine, oil-field water and saline deposit, was separated using Ba-cation resin and H-cation resin to form CsCl by adjusting to pH 3 using a Cs_2CO_3 solution. The chlorine concentration of test solutions is around 5mg / ml. The isotopic compositions of chlorine in the brine, oil-field water and saline mineral derived from drilling in the Kunteyi salt lakes have been determined by positive thermal ionization mass spectrometry, based on the measurement of Cs_2Cl^+ ion. The Ta filaments were treated with a 2.5 μl graphite slurry, and 2 μl of test solution containing 10 μg of chloride in the form of CsCl were loaded on the filament. The isotopic measurements of chlorine were carried out by collecting data on masses 301 ($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$) and 303 ($^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$). The isotopic compositions of chlorine in the studied samples are expressed as $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰), in relation to a reference standard seawater collected at 120°26' E, 21°50' N.

The results show that $\delta^{37}\text{Cl}$ values vary from -2.05‰ to 1.19‰ and the brines have lower $\delta^{37}\text{Cl}$ compared to the oil-field water. The chlorine isotopic compositions of brine are associated with the density and pH value of brine. The brines with low pH values and high densities have low $\delta^{37}\text{Cl}$ values due to evaporation of brine. When brines are evaporated to saturation, preferential incorporation of the ^{37}Cl into the saline mineral causes depletion of ^{37}Cl in relation to ^{35}Cl in the brine during the precipitation of salt. The brine is subjected to an isotopical fractionation during the precipitation of the salt, which causes continuous changes in the isotopic composition chlorine in the saline deposit. The $\delta^{37}\text{Cl}$ value of salt deposits from the Kunteyi bore holes decreases from the upper part towards the lower part and exhibits eight cyclical changes. Such changes in the $\delta^{37}\text{Cl}$ value represent changes in the paleoclimate environment. Therefore, the systematic variation in $\delta^{37}\text{Cl}$ of saline deposits is useful for the study of paleoclimate in drought and strongly evaporated areas.

Key words Qaidam basin Salt lake Chlorine isotopic Paleoclimate

Subject classification number P736.4