

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2013.04.005

盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素研究的 科学意义与测定方法

谭红兵,孔娜,张文杰,苏治国

(河海大学地球科学与工程学院,江苏南京 210098)

摘要: 为建立精确测定盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素组成方法,进一步丰富自然界矿物流体 H 和 O 同位素分馏机理,并为发展和推广盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素地球化学应用研究打基础,在全面论述盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素研究的科学意义及前人研究工作的基础上,以蒸发岩沉积序列中分布普遍、含结晶水量大的石膏(早期沉积阶段矿物)与光卤石(晚期沉积阶段矿物)为代表性矿物,通过实验室等温蒸发条件实验及天然矿物分析,建立了盐类矿物结晶水分离提取及测试的关键技术方法。实验结果表明,采用当前通用的基于 MAT253 质谱系统连续流进样,可以准确、快速地测定自然界盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素组成。

关键词: 盐类矿物;结晶水;H 同位素;O 同位素;同位素测定方法

中图分类号: P597⁺.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2013)04-0307-08

Scientific significance of study of hydrogen and oxygen isotopes in hydration water of salt minerals and determination methods

TAN Hongbing, KONG Na, ZHANG Wenjie, SU Zhiguo

(School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This study aims to develop a method for precisely determining hydrogen and oxygen isotopic compositions in hydration water of salt minerals, to understand the mechanisms of hydrogen and oxygen isotopic fractionations in mineral fluid, and to provide a basis for their geochemical applications. Based on an overview of previous study of hydrogen and oxygen isotopes in hydration water of salt minerals, two general salt minerals, gypsum (at the early sedimentary stage) and carnallite (at the late sedimentary stage), were selected as typical minerals. Through laboratory experiments on isothermal evaporation conditions and natural mineral analysis, a new method for extraction of hydration water of salt minerals was established. Experimental results show that an online method can be used for rapid analysis of both stable oxygen and hydrogen isotopic ratios for salt mineral hydration water using a carbon-reducing furnace connected to a continuous-flow mass spectrometer system (MAT253) after extracting the gypsum hydration water offline.

Key words: salt minerals; hydration water; hydrogen isotope; oxygen isotope; isotope determination method

矿物中的水是良好而无一替代的液体化石,是揭示岩石(矿物)成因、演化过程及其反演地史时期地质环境的信息载体。其中,蒸发岩系中的很多盐类矿物具有大半径的阴离子(或络阴离子)和相对较小半径的阳离子,从卤水中析出时由于阴、阳离子半径差别较大而难以形成稳定晶格,因此一般都结合一定数量的水以增加矿物结构的稳定性。结晶水量比较多,分布广,易于分离提取,其 H 和 O 同位素组成可指示成盐溶液来源、演化过程,古环境演化等信息。然而,相对于矿物流体包裹体水,人们对结晶水的 H 和 O 同位素组成知之甚少,对其分馏机理、地质指示意义及分析测试方法了解不多。笔者在论述盐类矿物结晶水 H 和 O 同

收稿日期: 2012-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(41073034,41173049)

作者简介: 谭红兵(1972—),男,甘肃静宁人,研究员,博士,主要从事同位素水文及流体地球化学研究。E-mail:tan72815@yahoo.com.cn

位素研究的科学意义及前人研究工作的基础上,以蒸发岩沉积序列中分布普遍、含结晶水量大的石膏(早期沉积阶段矿物)与光卤石(晚期沉积阶段矿物)为代表性矿物,通过实验室等温蒸发条件实验,建立盐类矿物结晶水分离提取及测试的关键技术方法,深入讨论结晶水 H 和 O 同位素分馏效应、分布特征与分馏机制,旨在建立精确测定盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素组成,丰富自然界矿物流体 H 和 O 同位素分馏机理,为进一步发展和推广盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素地球化学应用研究打下基础。

1 盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素研究的必要性与科学意义

自然界盐类矿产资源分布十分广泛,对其成盐溶液的来源一直存在很大的争议,有人推测源于地球内部,地幔提供了成盐流体及盐分^[1-2]。这类难解的科学之谜需要借助盐类矿物中保存的原始溶液来揭示,其中盐类矿物流体包裹体水及结晶水 H 和 O 同位素对判断成盐溶液的最初来源及演化信息意义重大。

国际上开展表生石盐流体包裹体水 H 和 O 同位素研究的工作较多,取得很多有意义的研究成果^[3-10]。不可否认,作为液体化石,矿物流体包裹体水或许更能代表矿物形成时流体的性质。但对于盐类矿物,特别是古代盐矿,由于经过漫长的成岩作用过程,原本极微量的包裹体水变得更少了,不管是应用 SEM 技术、在线连续流技术还是传统离线双路系统,要获得足够仪器直接测定的水量极其困难,必须借助特殊的仪器设备及熟练的操作技术方可实现,但较大的偶然误差及系统误差难以避免。相比之下,盐类矿物结晶水量比较大,如石膏含水量为 20% (质量分数),光卤石含水量为 39%,这样的含水量相当可观,且脱水温度低,一般升温至 300℃ 即可完全脱出所有结晶水。古代钾盐矿床光卤石结晶水脱水实验表明,1 g 光卤石脱出的水量除满足 MAT253 质谱仪直接测定 H 和 O 同位素外,还可保留备份样以供重检,且真空条件时 300℃ 以下即可完全脱出结晶水。对比实验还表明,光卤石因没有解理,不像石盐那样容易带流体包裹体,通过显微镜下挑选后,即使有微小的没有被发现的少量流体包裹体存在,其微小的水量对大量结晶水 H 和 O 同位素测定值影响甚微。因此,如果通过实验能把结晶水形成时的同位素动力学分馏效应加以校正,同时采取特殊的技术方法避免提取测试过程中发生同位素分馏,则结晶水完全可以和包裹体水一样作为原始母液或成岩作用过程中的液体化石,且可互为补充,真实地反映盐类矿床的成因,揭示典型盐类矿物的成岩作用及物源的继承性、次生变化过程,反演古环境演化等重要地质信息^[11-16]。

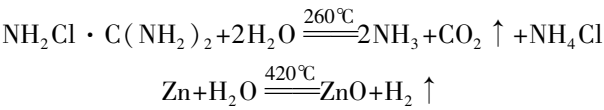
2 国内外研究进展

2.1 测试方法

长期以来,国际上一直围绕矿物所含微量水开展 H 和 O 同位素分析测试关键技术研究,主要集中于不溶于水且流体包裹体较大的石英、伟晶石等及流体包裹体数量较多的现代盐湖石盐矿物,概括而言大致经历了 2 个阶段的发展历程。

2.1.1 双路系统离线制样-质谱测定

在 Flash-EA 在线连续流固体进样-质谱测定技术发展成熟之前,最早的方法是通过真空脱水提取结晶水,然后应用 CO₂-H₂O 平衡方法测定 O 同位素组成^[17]。这一方法费时且需要大量样品(>10 g)。后来,Dugan 等^[18]对此进行改进,大幅度减少了对样品量的要求,这一方法得到了迅速推广应用,其原理是真空环境下通过盐酸胍或高纯还原剂(U,Zn 等)与微量水反应^[17-18],实现对较多流体包裹体样品进行 O 或 H 同位素测试的要求。该方法的基本原理反应式如下:



该方法首先要通过 2 步化学反应制得用于 O 同位素测定的 CO₂ 和用于 H 同位素测定的 H₂,然后才可通过双路系统把不同的气体导入质谱仪测定。对古代沉积的盐类矿物而言,很难获得足够 2 步反应的流体包裹体水量,而且整个操作过程及化学反应过程比较复杂,对各类试剂的纯度要求都很高,实验过程的偶然误差和系统误差均很难避免,因此该方法目前已很少应用。

2.1.2 在线连续流固体进样方式快速测定含水矿物的 H 和 O 同位素组成

固体矿物用银箔或锡箔包裹放进自动进样炉,以高纯氦气(He)为载气,高温下(1 450℃)通过玻璃碳

(C)还原水或固体含水样品反应生成 H_2 和 $CO(H_2O+C \xrightarrow{1450^{\circ}C} H_2 \uparrow + CO \uparrow)$ 。然后使生成的气体通过气相色谱加以分离后进入质谱仪进行同位素测定。测定时,H 同位素先测,通过改变磁电流采用跳峰方式测定 H_2 和 CO 的 H 或 O 同位素。使用标准的校正方法,测定结果与传统方法测定精度一致,而且对于盐水无需格外的前处理过程,样品量(水量)只需 $0.1\mu L$ (相当于直径 $1\mu m$ 、充满水的流体包裹体)即可同时测定 H 和 O 同位素组成。这一技术在测定石英、伟晶石等矿物流体包裹体水及含羟基的矿物如云母等 H 和 O 同位素时被普遍证明是可行的^[19],而且也认为对测定盐类矿物水同样适用。目前微量水 H 和 O 同位素测定基本都采用这一方法。但至今国际上一直未见有采用该技术测定盐类矿物结晶水或流体包裹体水 H 和 O 同位素数据的报道。

2.2 分馏效应

对盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素分馏效应的研究,限于目前的研究程度,不同研究者观点不尽一致,甚至完全相反,代表性的观点可概括为以下 3 个方面。

2.2.1 盐类矿物析出过程中结晶水与母液之间 H 和 O 同位素没有明显分馏

许多研究表明,在不同程度的过饱和卤水中析出的同一盐类矿物结晶水与母液之间同位素分馏系数没有明显差别,推测其可能原因是同位素动力学分馏效应很小,或者更有可能在析盐的不同时段,水分子可能以相同的方式进入重结晶盐类矿物晶体中^[13, 20-22]。在 $10^{\circ}C$ 恒温条件下从第 35 天到第 57 天之间析出的矿物分馏系数实验测定几乎没有变化,也进一步表明动力学分馏影响可能不大^[13]。

2.2.2 盐类矿物结晶水与母液之间存在大的分馏

更多的研究表明,结晶水在石膏、光卤石中存在于结构位置,不同于溶液,因此在结晶水和沉淀析出的卤水之间势必会产生 H 和 O 同位素分馏。宋鹤彬等^[23]、李亚文等^[24]对南海海水蒸发过程中不同析盐阶段固相(石膏、光卤石、水氯镁石)结晶水和相应阶段残余卤水做了 H 和 O 同位素比较分析,结果表明蒸发过程中由于析出不同盐类矿物,产生了同位素分馏。另外,试图通过结晶水 H 和 O 同位素建立古温度标尺的研究^[20, 25]表明,结晶析盐形成结晶水过程中 H 同位素发生大的分馏效应,O 同位素相对变化不大。

2.2.3 成岩作用过程中的分馏

或许盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素应用受到限制的原因之一是许多人认为含结晶水的矿物易变,在埋藏沉积成岩过程中与周围环境水体产生同位素交换,最终与当地大气降水或地下水达到同位素平衡而失去指示原始沉积溶液性质的功能。如 Matsubaya 等^[26]曾对日本海相石膏矿的 H 和 O 同位素组成进行研究,发现其与现代大气降水平衡,而不同于海水。Halas 等^[27]测定了波兰蒸发岩的石膏结晶水同位素组成,认为原始石膏结晶水同位素与海水平衡,后经历冰期、间冰期向同位素偏负的方向发展,现在又与渗入沉积层的现代水平衡。David 等^[28]最近研究表明,石膏结晶水要保留原始沉积溶液信息并不局限于干旱条件,在适合的水环境下,如比较年轻的湖泊沉积、海相沉积等只要不被暴露或深埋,都可以保留原始溶液同位素组成。由此可见,早期的研究大多认为石膏结晶水难以保存原始成盐溶液信息。相反,近年来的研究则表明干旱区或特定水环境条件下土壤或沉积物中的石膏可完全记录和保存原始溶液同位素特征^[16, 28],大型钾盐矿床通过光卤石结晶水 H 和 O 同位素也可以识别原生沉积溶液和后期溶液改造后的次生沉积信息^[12]。

总而言之,盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素分馏机理虽然远远没有研究清楚,不同学者得出的结论大相径庭,但笔者认为结晶水在进入矿物晶格及结合形成带结晶水矿物过程中,肯定不同于简单的流体包裹体水,存在一定的分馏是必然的,只是分馏程度是否掩盖原始溶液同位素组成信息值得深入研究。另外,自然界大规模沉积的石膏矿,如江苏邳州及塔里木盆地巨厚石膏经过漫长的地史演化沉积层理依然保存完好,仅从沉积学特征分析似乎没有改变其原始沉积信息,但究竟成盐溶液是否发生改变,结晶水是否为后期经过成岩演化的硬石膏与当地降水水合而成的次生矿床,通过石膏 S 同位素及结晶水 H 和 O 同位素综合研究或许可以揭开大型石膏矿形成的过程。至于光卤石,从呵叻高原产出的大规模岩盐沉积序列及沉积相来看,人们也认为不同构造单元或不同沉积层位原生光卤石和次生光卤石都有可能存在,且原生光卤石结晶水往往就是原始成盐溶液,未因后期成岩作用而发生本质改变,而且从沉积剖面早期阶段的石膏、原生光卤石与次生光卤石结晶水 H 和 O 同位素系统对比分析,一方面可以揭示是否保存了原始成盐溶液特征,另一方面也可以反演成岩作用过程中的流体演化信息。因此,为更好地实现盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素的地质应用价

值,目前对其分馏机理及保存条件的认识程度远远不够,仍需深入开展相关的基础理论研究。

2.3 初步应用

2.3.1 成盐溶液来源、成岩演化及成矿作用

Nishri 等^[29]曾对德国 Asse 盐矿的光卤石、水镁矾和杂卤石矿物结晶水 H 和 O 同位素做过初步探索研究,结果显示原生光卤石和次生光卤石 H 和 O 同位素分布截然不同,可能反映了原始母液来源的不同,继而提出有可能借助古代钾盐矿床中光卤石结晶水的同位素来研究原始成盐溶液(原生光卤石)或重结晶溶液(次生光卤石)的同位素组成,推断成矿环境及流体来源等信息。肖云^[30-31]对察尔汗盐湖光卤石的结晶水进行初步分析,结果表明结晶水与现代盐湖表层卤水差别较大,推测察尔汗盐湖沉积光卤石时的卤水与现代表层湖水的关系可能不大,而更有可能是与大气降水渗透有关的水体淋滤、溶解了形成光卤石必需的 K、Mg 离子再沉积,形成光卤石矿。Playa 等^[32]曾强调蒸发岩沉积序列中石膏矿物结晶水研究的重要性,其认为石膏蒸发岩结晶水 H 和 O 同位素可以提供原始母液或成岩作用的许多地质信息,但很少有人对石膏脱水 and 测试方法进行深入研究,关于石膏及其他蒸发岩矿物结晶水 H 和 O 同位素记录的地质信息研究则更少。

总之,流体 H 和 O 同位素是经典的判断流体来源及演化过程的有效指标,特别是对于国际界争议较多的蒸发岩序列中光卤石与钾石盐成因、次生与原生沉积问题,完全可通过区域同位素水文学及沉积序列流体演化特征系统对比研究,最终解决。然而,由于国际上对盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素分析测试方法及分馏机理基础理论研究不完善而一直未获得应用,国内至今没有建立可推广应用的分析测试方法,有关自然界大规模盐类沉积的成盐溶液来源及演化过程这一方向一直未获得大的进展。

2.3.2 古温度标尺

恢复古温度参数,建立灵敏的古温度标尺,对于揭示古气候演化规律、判断成矿的环境条件至关重要。Matsuo 等^[20]为了从盐类矿物中找到更好的古温度标尺,专门研究了不同沉积阶段的盐类矿物和相应溶液的 D 同位素及 ¹³C 同位素组成,因为它们的分馏可能受控于温度。这些矿物分别为硼砂、斜钠钙石、天然小苏打和天然碱,它们都极易在实验室合成,也是加利福尼亚 Searles 湖常见矿物。研究结果表明,矿物结晶水 D 同位素分馏与温度有密切的函数关系,可以作为古温标的代用指标,但试图用 C 同位素(¹³C/¹²C)分馏来反演古温度的实验没有成功。然而,Horita^[13-14]研究了光卤石、水氯镁石、溢晶石结晶水与母液之间的分馏系数,结果却表明结晶水 H 同位素显著偏负而 O 同位素偏正,似乎没有明显的温度依赖性。Koehler 等^[25]的等温蒸发实验结果表明光卤石结晶水相对于母液 D 同位素明显贫化,且分馏程度依赖于溶液温度。其结果与 Matsuo 等^[20]的研究结果一致,表明光卤石结晶水的 D 同位素可以作为低温条件下的古温度指示计。

理论上而言,盐类矿物结晶水的 O 同位素对古温度变化反应也应该比较灵敏,但很遗憾 Matsuo 等^[20]的研究当时并没有报告 O 同位素的结果,而 Horita^[13-14]及 Koehler 等^[25]只开展了氯化物矿物的结晶水 H 和 O 同位素分馏效应与温度之间的关系,却没有开展最常见硫酸盐类矿物如石膏等结晶水的研究。这是干旱区古环境研究今后值得重视的课题之一,因为干旱区湖泊沉积、黄土等地质剖面石膏是常见而易被保存的矿物,可作为古温度代用指标开展深入研究,是反演古气候参数不可多得的定量化指标。

2.3.3 重建古水文地质条件

Khademi 等^[16]首次对干旱环境下土壤剖面中石膏结晶水 H 和 O 同位素分馏特征及其成因进行了初步研究,结果表明大多数石膏为古代经过蒸发作用的古水,与现代大气降水关系不大,提出石膏结晶水 H 和 O 同位素有可能在重建古水文地质条件方面有重要意义,并根据土壤剖面中石膏结晶水 H 和 O 同位素比当地现代大气降水值偏负,推断石膏可能形成于气候比较湿润的环境下。David 等^[28]通过湖泊沉积岩芯石膏结晶水 H 和 O 同位素与生物碳酸盐 O 同位素对比研究,讨论了晚冰期以来古温度及古降水的变化过程,提取了晚冰期-早全新世期间发生的几次重要古气候突变事件。由此可见,如果析出石膏的水同位素不同于当前大气降水,那么石膏结晶水可以全部或部分地保留原始信息,特别是对于持续干旱的区域气候条件或者年龄较轻的湖泊沉积物,其石膏结晶水不失为讨论原始水文地质演化信息的较好载体。

3 盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素准确测定方法

通过离线分步化学反应制得气体后再进质谱仪测定 H 和 O 同位素的方法,对测定盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素组成理论和实践上都应该可行的,但随着气体同位素质谱仪器的不断改进及在线连续流-质谱联

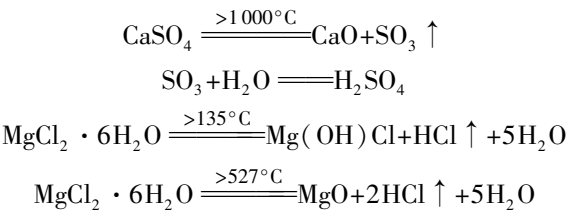
用技术的发展,这一方法因耗时费力、涉及复杂的化学反应过程以及操作技术要求高,已不适合于大批量样品的测定。因此,探索更快速和准确测定含水矿物 H 和 O 同位素的新方法成为当务之急。其中,国际上近十多年来发展起来的基于 Flash-EA-MAT253 在线连续流固体进样技术一次性直接测定 H 和 O 同位素组成方法成为首选。

3.1 基于 Flash-EA 在线连续流固体进样方式测定盐类矿物水 H 和 O 同位素的可行性实验

本实验选择同位素组成不同的各类水,通过合成的盐类矿物流体包裹体水、合成的光卤石、石膏开展了一系列条件实验。

合成石盐流体包裹体水时,先把水浴锅加热至 70 ℃,然后用 70 ℃ 的热水配制 NaCl 饱和溶液,配置完成后马上取母液样品后密封瓶口放置于水浴锅,为尽可能获得较大的石盐晶体,每天以 1.5 ℃ 的温度梯度缓慢降温并自动慢速搅拌,降至室温条件后,等析出足够量晶体时结束实验。获得的石盐晶体在显微镜下挑选液体包裹体较大、较多的样品约 1 mg,用锡杯紧密包裹,尽可能防止空气等包入。合成光卤石时,称取 5 g KCl 以及 15 g KCl · MgCl₂ · 6H₂O 溶于 10 mL 蒸馏水中,置于 60 ℃ 恒温条件下搅拌溶解,然后迅速密封恒温于 25 ℃ 使之缓慢析出光卤石。测定时,仪器为 MAT253 气体同位素质谱,进样通道前段石英炉温度设为 1 000 ℃,后端陶瓷炉最高温度为 1 450 ℃。此次设为 1 380 ℃,因为低于此温度水蒸气与玻璃碳反应不完全。

从测定获得的质谱峰分析,用锡杯包裹的盐溶液谱峰基本正常,石盐流体包裹体水如果显微镜下严格挑选没有气体包裹体的情况下也可获得理想的质谱峰。然而,带结晶水的光卤石和石膏进样之后,质谱峰出现复杂的变形,主要表现为严重拖尾、出现锯齿峰、峰高显著降低,并出现样品重现性差等异常结果,且玻璃碳管底部吸收杂质的银棉快速发生反应而变色。综合各类实验出现的异常现象分析,导致这些结果出现的关键原因是玻璃碳管内温度太高(1 380 ℃),盐类矿物进入之后即被熔融,结晶水脱出的同时与分解的矿物发生复杂的化学反应,特别是以下反应会产生强烈的干扰:



经反复对比实验,温度一旦低于 1 380 ℃,由于玻璃碳管内生成反应气的化学反应进行不完全使测试结果几乎没有重现性,所以高温条件是不能改变的。因此,直接固体进样测定含水矿物样品 H 和 O 同位素的方法,虽然国际上报道了测定含羟基的云母以及一些黏土矿物的 O 同位素数据,而且根据本实验结果推测,这种方法对于测定熔融温度高于 1 380 ℃ 的矿物水也会取得较好的结果,对于高温下难以分解产生干扰气体或不与水发生反应的石盐单矿物等流体包裹体水是可行的。由于笔者首次进行以结晶水为主的条件实验,因缺少与固体直接进样匹配的参考标准,所以只是定性分析了实验的可行性,没有具体的 H 和 O 同位素数据。但仅从质谱峰及重现性分析,可以肯定的是对于石膏、光卤石这类含结晶水矿物,由于复杂的化学反应释放杂质气体或者与脱出的结晶水反应产生分馏等效应无法在样品高温管中消除,都会对质谱测定产生严重干扰,但温度降低又不能满足水蒸气与碳完全反应的要求。所以国际上近年来提出的固体进样方法并不适合于直接测定盐类矿物结晶水的 H 和 O 同位素组成,必须通过其他手段在进入高温反应系统之前实现结晶水与母矿物的分离。

3.2 结晶水 H 和 O 同位素准确测定实验条件

既然基于 Flash-EA 在线连续流固体进样方式测定熔融温度较低的盐类矿物存在一系列技术限制,同时考虑到结晶水量比较大,完全可以结合传统方法与在线连续流测定技术各自的优点,实现离线提取结晶水,在线连续流分析方法实现。为此,通过相关样品反复测试(表 1),以获得最佳实验条件。

根据实验结果,笔者认为样品导入 MAT253 进行高温裂解反应的基本条件都很难改变,而且样品进入高温炉反应-离子源离子化-偏转磁场发生质量分离-检测器计数整个流程与一般常规水样测定完全相同,1 g 左右盐类矿物脱出的结晶水量完全足够质谱分析用量,所以仪器分析条件保持与目前常规分析一致。那么,出现严重干扰、引起谱峰变形的主要因素来自于脱水过程。分析过程出现质谱峰积分时间加大,峰高增大(表1),同时样品导入后引起内部高温陶瓷管底部银棉变色的特点,产生干扰依然来自矿物熔融时产生的化

表1 光卤石、石膏脱水条件实验结果

Table 1 Results of experiments on dehydration conditions of carnallite and gypsum

样品号	加热温度/℃	真空度/Pa	加热时间/min	冷凝温度/℃	测试结果
光卤石-1	500	<10	25	-200	几乎检测不到 O 同位素谱峰,H 同位素信号也很低
光卤石-1	380	<10	25	-200	积分时间提前,峰高增大,拖尾严重
光卤石-1	380	<10	30	-50	质谱峰正常
光卤石-2	380	<10	30	-50	质谱峰正常
光卤石-3	380	<10	30	-50	质谱峰正常
光卤石-4	380	<10	30	-50	质谱峰正常
石膏-1	380	<10	30	-50	质谱峰正常
石膏-2	380	<10	30	-50	质谱峰正常
石膏-3	380	<10	30	-50	质谱峰正常
石膏-4	380	<10	30	-50	质谱峰正常

学反应,但这次反应发生于离线提取结晶水过程,而非质谱测定过程。具体干扰与固体进样时产生的原理相近,即:

- a. 矿物中的气-液两相包裹体如 CO₂,CO,CH₄,H₂S 等在 500℃ 以上脱水温度条件下,均可随水蒸气一起从矿物中溢出进入真空管路系统,当用温度低于-200℃ 的冷阱接收时,温度均远低于这些气体的沸点,所以杂质气体与水蒸气一起被冻结成冰,当移去冷阱转为常温后仍有一些气体溶入水中引起干扰。
- b. 光卤石在加热条件高于 500℃ 的情况下极易发生水解反应,一方面可引起结晶水 H 和 O 同位素分馏,另一方面水解反应产生的 HCl 气体沸点为-80℃ ,如果用低于此温度的冷阱接受,则极易使其溶于水,所以对光卤石结晶水 H 和 O 同位素分馏产生严重干扰,样品反应管底部银棉易于变色正是 HCl 与 Ag 发生反应的结果。

上述 2 种情况都会对结晶水 H 和 O 同位素的测定结果产生严重干扰,务必尽可能消除或减弱。前人由于都是采用双路系统事先在脱水过程这一环节通过化学反应生成气体后直接上质谱(MAT251)测定,所以不存在对质谱峰的干扰和失真情形。但这些影响已经提前附加进生成的 H₂ 或 CO₂ 气体中,或者在脱水过程已产生 H 和 O 同位素分馏的系统误差,导致测定结果与真实值之间出现较大偏差,前人测定获得的结晶水 O 同位素极为偏正(>2%)很可能就是制样过程产生的分馏效应。

实验结果表明(表 1),要消除这些干扰及产生误差的因素,必须同时改变脱水温度和冷凝温度。在保证完全脱出结晶水的前提下,脱水温度越低越能有效防止岩盐熔融发生水解反应和气体包裹体溢出。光卤石完全脱水的温度为 217℃ 以上,反复实验证明脱水温度由 500℃ 降为 380℃ ,脱水时间由 20~25 min 延长为 30 min 即可实现光卤石的完全脱水。冷凝温度必须高于干扰杂质气体的沸点才可保证呈气体状态被真空泵抽走。经实验,冷凝温度设为-50℃ ,同时改进真空管路系统装置,使真空泵一直处于抽真空状态,只要有杂质气体进入真空系统就可立即被抽走,同时使水蒸气被快速冻结于冷阱,就能实现水蒸气的纯化分离,特别是防止 HCl 等气体溶于水中。这一方法的创新之处在于参考前人双路系统离线脱水-化学反应生成气体后上质谱(MAT251)测定与最新发展起来的 Flash-EA 在线连续流 MAT253 质谱联用技术,预先通过真空脱水提取结晶水后直接上质谱连续流法测定,消除了离线繁琐的化学反应制备气体引起的同位素分馏系统误差和偶然误差,同时大量节省时间。因此,新建立的脱水条件可概括如表 2 所示。

表2 光卤石、石膏结晶水 H 和 O 同位素准确测定基本脱水条件

Table 2 Methods of dehydration of carnallite and gypsum hydration water for determining hydrogen and oxygen isotopes

矿物	粒度/mm	清洗剂	样品量/g	脱水温度/℃	真空度/Pa	加热时间/min	冷凝温度/℃	要求
石膏	<2	酒精	0.5~1.0	380	<10	50	-50	保持抽真空
光卤石	<2	四氯化碳	0.5	280	<10	30	-50	保持抽真空

为验证表 2 测定方法的可靠性,对老挝钻孔 ZK004 和 J1 孔 2 个光卤石样品(光卤石-1、光卤石-2)和西宁北山石膏样品严格按表 2 进行了多次测定(表 3),石膏样品仅获得 2 次有意义的数 据,第 3 次测定结果因脱水过程明显失误而废弃。光卤石-1(δ_D, δ_{18O}) 3 次结果分别为(-4.830%, 0.379%),(-4.850%, 0.363%),(-5.670%, 0.359%);光卤石-2(δ_D, δ_{18O}) 3 次结果分别为(-6.740%, 0.291%),(-6.360%, 0.230%),(-6.060%, 0.226%);石膏(δ_D, δ_{18O}) 2 次结果分别为(-8.150%, -0.470%),(-7.930%,

-0.397%)。虽然在样品选择—真空脱水—质谱测定整个流程中微小的偶然误差难以避免, δ_D 标准差略显偏高,但总体而言同一样品多次测定结果的重现性较好。相比之下, δ_D 值比 δ_{18O} 值标准差或标准误差大,本来 H 同位素质谱测定的误差就比 O 同位素大一个数量级,另外真空脱水过程一旦有偶然误差对 H 同位素的影响也比 O 同位素大。由此可见,通过离线真空脱水(表 2),在线连续流方法测定盐类矿物结晶水是可靠的。至于系统误差引起的测定值与真值的误差大小及校正函数,有待于后续通过合成矿物进一步开展更深入的研究。

4 结论与展望

尽管自然界盐类矿物结晶水 H 和 O 同位素分馏机理尚未彻底查明,存在诸多争议,但已有的成果表明盐类矿物结晶水与流体包裹体水一样作为液体化石,记录着丰富的地质信息,在研究流体来源、古温度反演及古水文信息恢复等方面有广阔的应用前景。

当前流行的基于 Flash-EA-MS 联用技术在线连续流固体进样方式,因无法避免高温下盐类矿物脱水过程中自身发生的水解等化学反应,不适合于测定石膏、光卤石结晶水 H 和 O 同位素组成。

在高真空系统环境,通过降低脱水温度,提高冷凝温度至各类杂质气体的沸点之上,可避免或极大地降低石膏、光卤石结晶水提取过程中的污染和分馏效应,同时提取的结晶水采用当前通用的基于 MAT253 质谱系统连续流进样,可以准确、快速测定其 H 和 O 同位素组成。

参考文献:

[1] SCHILLING J G, UNNI C K, BENDER M L. Origin of chlorine and bromine in the oceans[J]. Nature, 1978, 273: 631-636.

[2] JAMBON A, DERUELLE B, DREIBUS G, et al. Chlorine and bromine abundance in MORB: the contrasting behaviour of the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle[J]. Chemical Geology, 1995, 126(2): 101-117.

[3] KOVALEVICH V M. Thermometric studies of inclusions in artificial crystals of halite[J]. Fluid Inclusion Research, 1975, 8: 96-97.

[4] ROEDDER E, BELKIN H E. Thermal gradient migration of fluid inclusions in single crystals of salt from the Waste Isolation Pilot Plant site (WIPP)[C]//CLYDE J M. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. New York: Plenum Press, 1980: 453-464.

[5] ROEDDER E. The fluids in salt[J]. American Mineralogist, 1984, 69: 413-439.

[6] 张保珍,范海波,张彭熹,等. 察尔汗盐湖石盐的流体包裹体氢氧同位素分析及其地球化学意义[J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 9-15. (ZHANG Baozhen, FAN Haibo, ZHANG Pengxi, et al. Hydrogen and oxygen stable isotope analyses of fluid inclusions in halite in Charhan Salt Lake with geochemical implications[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1990, 8(1): 9-15. (in Chinese))

[7] 袁见齐,蔡克勤,肖荣阁,等. 云南勐野井钾盐矿床石盐中包裹体特征及其成因的讨论[J]. 地球科学, 1991, 16(2): 140-142. (YUAN Jianqi, CAI Keqin, XIAO Rongge, et al. The characteristics and genesis of inclusions in salt from Mengyejing Potash Deposit in Yunnan Province[J]. Earth Science, 1991, 16(2): 140-142. (in Chinese))

[8] KOEHLER G D, KYSER T K. Fluid events as recorded in the hydration water of carnallite from the Elk Point Basin of western Canada[C]//CHRISTOPHER J E, HAIDL F M. Sixth International Williston Basin Symposium. Regina: Saskatchewan Geological Society, 1991: 270-274.

[9] 张彭熹,张保珍,洛温斯坦 T K. 古代异常钾盐蒸发岩的成因-以柴达木盆地察尔汗钾盐的形成为例[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 58-98.

[10] AYORA C, GARCIA-VEIGAS J, PUEYO J J. The chemical and hydrological evolution of an ancient potash-forming evaporite basin as constrained by mineral sequence, fluid inclusion composition, and numerical simulation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(16): 3379-3394.

[11] SOFER Z. Isotopic composition of hydration water in gypsum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(8): 1141-

表 3 光卤石、石膏结晶水 H 和 O 同位素重复测定结果的可靠性检验结果

Table 3 Examination results of reliability of hydrogen and oxygen isotopic data of carnallite and gypsum hydration water %				
矿物	δ_D 标准差	δ_D 标准误差	δ_{18O} 标准差	δ_{18O} 标准误差
光卤石-1	0.479	0.277	0.011	0.006
光卤石-2	0.340	0.197	0.036	0.021
石膏	0.156	0.110	0.050	0.036

- 1149.
- [12] NISHRI A, HERBERT H J, JOCKWER N, et al. The geochemistry of brines and minerals from the Asse Salt Mine, Germany [J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3(3): 317-332.
- [13] HORITA J. Stable isotope fractionation factors of water in hydrated saline mineral-brine systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 95(1/2): 173-179.
- [14] HORITA J. Analytical aspects of stable isotopes in brines[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 1989, 79(2): 107-112.
- [15] KOEHLER G D, CHIPLEY D, KYSER T K. Measurement of the hydrogen and oxygen isotopic compositions of concentrated chloride brines and brines from fluid inclusions in halite[J]. *Chemical Geology: Isotope Science Section*, 1991, 94(1): 45-54.
- [16] KHADEMI H, MERMUT A R, KROUSE H R. Isotopic composition of gypsum hydration water in selected landforms from central Iran[J]. *Chemical Geology*, 1997, 138(3/4): 245-255.
- [17] FONTS J C. Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallization du sulfate de calcium[J]. *Geologische Rundschau*, 1965, 55: 172-175.
- [18] DUGAN J P, BORTHWICK J, HARMON R S, et al. Guanidine hydrochloride method for determination of water oxygen isotope ratios and the oxygen-18 fractionation between carbon dioxide and water at 25°C [J]. *Analytical Chemistry*, 1985, 57(8): 1734-1736.
- [19] SHARP Z D, ATUDOREI V, DURAKIEWICZ T, et al. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals[J]. *Chemical Geology*, 2001, 178(1/2/3/4): 197-210.
- [20] MATSUO S, FRIEDMAN I, SMITH G I. Studies of Quaternary saline lakes- II: Hydrogen isotope fractionation in saline minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36(4): 427-435.
- [21] STEWART M K. Hydrogen and oxygen isotope fractionation during crystallization of mirabilite and ice [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(1): 167-172.
- [22] PRADHANANGA T M, MATSUO S. Intracrystalline site preference of hydrogen isotopes in borax[J]. *J Phys Chem*, 1985, 89(1): 72-76.
- [23] 宋鹤彬, 李亚文. 中国南海海水蒸发实验过程中的地球化学行径[J]. *地球学报*, 1994(1/2): 157-167. (SONG Hebin, LI Yawen. Indoor evaporation experiment on water of South China [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1994 (1/2): 157-167. (in Chinese))
- [24] 李亚文, 韩蔚田. 南海海水 25°C 等温蒸发实验研究[J]. *地质科学*, 1995, 30(3): 233-239. (LI Yawen, HAN Weitian. Experimental study of 25°C isothermal evaporation of sea water from the South China Sea [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1995, 30(3): 233-239. (in Chinese))
- [25] KOEHLER G, KYSER T K. The significance of hydrogen and oxygen stable isotopic fractionations between carnallite and brine at low temperature: Experimental and empirical results[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(4): 2721-2726.
- [26] MATSUBAYA O, SAKAI H. Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of gypsum from the Kroko type mineralization[J]. *Geochemical Journal*, 1973, 7(3): 153-165.
- [27] HALAS S, KROUSE H R. Isotopic abundances of water of crystallization of gypsum from the Miocene evaporite formation, Carpathian Foredeep, Poland[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(2): 293-296.
- [28] DAVID A H, ALEXANDRA V T, CAMILLA J W, et al. Late Glacial temperature and precipitation changes in the lowland Neotropics by tandem measurement of $\delta^{18}\text{O}$ in biogenic carbonate and gypsum hydration water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 352-368.
- [29] NISHRI A, HERBERT H J, JOCKWER N, et al. The geochemistry of brines and minerals from the Asse Salt Mine, Germany [J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3(3): 317-332.
- [30] 肖云. 察尔汗盐湖表层卤水及沉积物中各类水体的 H、O 同位素研究[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 1995, 34(2): 249-255. (XIAO Yun. Oxygen and hydrogen isotope research of different waters in Qarhan Salt Lake and lake sediments [J]. *Journal of Xiamen University: Natural Science*, 1995, 34(2): 249-255. (in Chinese))
- [31] 肖云. 天然光卤石 ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中结晶水的氧同位素效应研究[J]. *同位素*, 1995, 8(3): 129-132. (XIAO Yun. The oxygen isotopic effect of crystalline water in natural carnallite ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [J]. *Isotopes*, 1995, 8(3): 129-132. (in Chinese))
- [32] PLAYA E, RECIO C, MITCHELL J. Extraction of gypsum hydration water for oxygen isotopic analysis by the guanidine hydrochloride reaction method[J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(1/2): 89-96.