

稳定氯同位素在水环境地球科学中的研究进展

刘丛强, 郎赞超

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, 贵阳 550002

关键词: 稳定氯同位素; 水环境科学; 污染物

氯元素广泛分布于地表水体和沉积物中, 并在地表圈层之间进行迁移和转化等生物地球化学循环。氯元素有两种稳定同位素: ^{35}Cl 和 ^{37}Cl , 其相对含量分别为 $^{35}\text{Cl} = 75.153\%$ 和 $^{37}\text{Cl} = 24.147\%$ 。氯离子在地表环境中通常没有价态变化, 既不发生引起键能明显变化的氧化还原反应, 也不明显参与生物作用, 因此氯离子不会因元素迁移形态转变而改变同位素组成。但是, 自然界中氯同位素 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 间存在较大的相对质量差, 氯在蒸发结晶、离子扩散、渗透和对流混合等水体迁移过程中 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的运移速度因其质量差而有所不同, 致使氯同位素发生分馏^[1]。在蒸发沉积作用过程中, 因 ^{37}Cl 相对 ^{35}Cl 有较大的键结合能, 而优先进入固相(盐类沉积物)中。相对于其它轻稳定同位素(H、O、C)而言, 稳定氯同位素的分馏并不明显, 自然界中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 为 $-14\% \sim 16\%$, 但大气圈、水圈和岩石圈的氯同位素组成大多集中在 $-2\% \sim 2\%$ 。近年来, 氯同位素测定方法的改进大大提高了测试精度和准确度, 使得氯同位素得以广泛应用于对蒸发盐、地下水体的演化、海水入侵、矿床形成过程中的成矿流体作用、氯代有机溶剂的分馏机理、人工合成与自然降解的有机物示踪等方面的研究^[2~10]。

1 水体的氯同位素地球化学研究

海洋对于全球变化具有广泛的影响, 全球海水的稳定氯同位素组成非常一致, 因此国际上将标准平均海水氯定为稳定氯同位素组成统一的标准。根据最新研究结果^[11], 不同纬度、不同区域的海水温

度亦不同, 其氯同位素组成略有差异, 并具有一定的区域特征。此外, 海水中的氯元素可随海盐颗粒物(海相气溶胶)或挥发性物质(如氯甲烷等)进入大气圈并进行长距离的传输。Volpe 等^[12]测定的海洋上空气溶胶样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值($1\% \sim 2.5\%$)也比地表水和地下水的数值高, 指出海水中的盐分随海浪、气泡等进入大气层后, 与大气层中非海盐的 H_2SO_4 或 HNO_3 作用生成 HCl (贫 ^{37}Cl)而被蒸发, 造成海洋气溶胶中 Cl 含量减少和 ^{37}Cl 的富集。

地下水尤其是盆地卤水和油田水的氯同位素地球化学的研究在国际上是一个热点。Desaulniers 等^[13]研究了加拿大安大略第四纪冰川沉积物中地下水的氯同位素分布, 指出地下水随埋深、盐度增加而亏损 ^{37}Cl ; 附近的基岩可能是 Cl^- 离子的主要来源; 随深度增加而导致同位素变化的原因可能是全新世时期地下水向上对流、冰川压力引起的流动, 以及向上扩散作用的结果, 并根据数学方程模拟出的氯同位素扩散分馏机制计算出扩散时间为 15 ka。Kaufmann 等^[3]研究了美国密歇根盆地深层地下水的混合作用。取自该盆地奥陶系深层地下水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值较小, 为 $-1.2\% \sim -0.75\%$; 取自安大略盆地边缘的地下水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 $-0.5\% \sim 0.05\%$ 。密西西比系深层地下水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值较大($0.0\% \sim 0.1\%$)。对得克萨斯州和路易斯安娜州东部的深部油田水的氯同位素组成研究发现, $\delta^{37}\text{Cl}$ 与氯含量成正比关系(氯含量为 $4.0 \sim 95 \text{ g/L}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 $-1.24\% \sim 0.58\%$)。研究证明, 氯同位素在示踪地下水迁移和评价核废料处理^[7,9]、盆地卤水来源和

收稿日期: 2006-04-20 收到

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向资助项目(KZCX3-SW-140); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划资助项目; 中国科学院地球化学研究所领域前沿资助项目

第一作者简介: 刘丛强(1955-), 男, 研究员, 博士, 环境地球化学专业。

演化^[5,14]以及盆地流体迁移^[15]等方面发挥着重要作用。

中国对氯同位素地球化学的研究起步并不晚,并在氯同位素测试方法和对盐湖物质的氯同位素研究方面有世界代表性的研究成果。肖应凯等^[16]调查了柴达木盆地的泉水和油田水的氯同位素组成,发现油田水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(为 $-1.18\text{‰}\sim-0.04\text{‰}$)低于该区地表河水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值($0.74\text{‰}\sim2.22\text{‰}$),大柴旦热泉水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值则高达 $+2.94\text{‰}$,不同来源地下水的氯同位素组成差异较大,地下水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值与水体的氯含量成反比,与pH值成正比,并影响盐湖卤水中的氯同位素组成^[17]。刘存富等^[18]借助稳定氯同位素示踪某地淡水和咸水的物质来源。孙爱德等^[19]建立了低氯含量水样品的氯同位素分析方法,对南海西江雨水、唐古拉山雪水、厦门雨水等淡水进行了测定,发现不同地区地下水或泉水的氯同位素组成变化范围小,降水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(约 1.5‰)均高于地表、地下水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(约 0.4‰)。肖应凯等^[20]测定了降雨的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 4.48‰ ,其它淡水(如河水、泉水、冰雪融化水等)的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 $2\text{‰}\sim3\text{‰}$ 。

2 稳定氯同位素在污染物科学研究中的应用前景

氯同位素研究在地下水、油田卤水等水文学研究中得到广泛应用,对地下水污染物质的示踪研究并不多。氯的用途很广,主要用于制造漂白粉和高效漂白剂,年产量超万吨。纺织造纸工业及消毒行业都需用大量的含氯物质,全球有机氯产品(农药、塑料、石油制品等)的产量也是巨大的。此外,一些产品的制造或合成过程中也需要消耗大量的氯,火山爆发、生物燃烧、酸沉降等都将导致氯化物在自然界中传输和转化。大气圈层中 CH_3Cl 、 Cl_2 、 HCl 和 ClO 等是污染大气的主要物质,多由生物燃烧和工业生产排放所致,如氯碱厂液氯生产排出的废气中,就含 $20\%\sim50\%$ 的氯气;提取金属钛时排出的废气中也含有 $12\%\sim35\%$ 的氯;煤燃烧也会产生大量含氯气体。

自然界中氯多以离子键化合物存在, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 在含氯化合物中无价态和结构上的差异,简单的地球化学行为使其产生相对较小的同位素分馏^[21]。另一方面,在氯代有机物中氯的同位素与水体氯离子之间有明显的同位素平衡分馏。Schauble等^[22]研究表明,相对于共存的水溶性 Cl^- 和气相 HCl (温度 400°C 以内)而言,氯代有机物相对富集

^{37}Cl 。一般常温下有机物和 HCl 间的分馏为 $4.1\text{‰}\sim5.8\text{‰}$,而有机物和盐水间的分馏可达 $5.8\text{‰}\sim8.5\text{‰}$ 。此外,有机氯化物可通过化学反应最终转化为无机氯:在富氧的地下水中,氯代有机物(CH_2Cl_2)有如下反应: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cl}_{\text{aq}}^- + 2\text{H}_{\text{aq}}^+$ 。氯离子比有机物(CHCl_3 和 C_2HCl_3)富集轻同位素, 22°C 时 CH_2Cl_2 与卤水之间的平衡分馏可达 $6\text{‰}\sim7\text{‰}$ 。因此,稳定氯同位素可在研究氯代有机物反应机理和生物地球化学方面发挥一定的作用,并可用来检测地下水系统中氯代有机污染物的修复^[23,24]。

喀斯特环境具有特殊的双层水文地质结构(表层岩溶带和地下管道流),地表土壤覆盖层很薄,氯离子在含水层介质中因扩散和渗透产生的同位素分馏不会很大。除了氯代有机质的氧化降解或与水中氯离子的同位素交换平衡导致水体中的同位素变化以外,地表水和地下水的氯同位素组成变化主要反映了不同来源的物质经不同过程的混合。因此,氯同位素应用于地下水系统中不同来源的氯及相关化学物质的示踪则有其他元素不具备的优点。应用Wu和Satake^[25]对氯同位素比值分析和测试的方法,我们尝试研究了贵阳市不同水体中的游离氯的稳定同位素,发现大气降水的稳定氯同位素组成明显不同于地表水和地下水的地球化学特征,且与目前发表的雨水数据有差异,约为 -3‰ 。Volpe等^[12]、孙爱德等^[19]测定的城市雨水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为正值,认为是海盐与大气中硫酸和硝酸反应导致气溶胶中富集 ^{37}Cl 的结果,所测定的雨水中的氯离子则主要来自气溶胶。贵阳市大气降水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值很可能反映了大气污染或酸雨作用的某种特征。就目前的研究结果而言,贵阳市地下水的氯同位素组成完全可以反映大气输入污染物的信息。因此,稳定氯同位素比值的较大变化不但为研究地下水污染物来源、不同水体混合过程等提供了科学依据和有力手段,将是污染物示踪研究的一个有效工具。

参考文献:

- [1] Philips F M, Bentley H W. Isotopic fractionation during ion filtration: I. Theory[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 683-695.
- [2] Kaufmann R S, Long A, Bentley H, Davis S. Natural chlorine isotope variations[J]. *Nature*, 1984, 309: 338-340.
- [3] Kaufmann R S, Frapce S K, MaNutt R, Eastoe C. Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters [J]. *Applied Geochemistry*, 1993, 8: 403-407.
- [4] Xiao Y K, Liu W G, Zhou Y M, Sun D P. Isotopic composi-

- tions of chlorine in brine and saline minerals[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(5): 406—409.
- [5] 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[J]. Chem. Geol., 2001, 176:343—360.
- [6] Jendrzewski N, Eggenkamp H G M, Coleman M L. Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems[J]. App. Geochem., 2001, 16:1021—1031.
- [7] Sie P M J, Frapce S K. Evaluation of the groundwaters from the Stripa mine using stable chlorine isotopes[J]. Chemical Geology, 2002, 182: 565—582.
- [8] Numata M, Nakamura N, Koshikawa H, Terashima Y. Chlorine stable isotope measurements of chlorinated aliphatic hydrocarbons by thermal ionization mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 455: 1—9.
- [9] Edmunds W M, Guendouz A H, Mamou A, Moulla A, Shand P, Zouari K. Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators[J]. Applied Geochemistry, 2003, 18: 805—822.
- [10] Shouakar-Stash O, Frapce S K, Drimmie R J. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents[J]. Contaminant Hydrology, 2003, 60: 211—228.
- [11] Shirodkar P V, Xiao Y K, Sarkar A, Dalal S G, Chivas A R. Influence of air-sea fluxes on chlorine isotopic composition of ocean water: Implications for constancy in $\delta^{37}\text{Cl}$ —A statistical inference[J]. Environment International, 2006, 32: 235—239.
- [12] Volpe C, Wahlen M, Pszenny A A P, Spivack A J. Chlorine isotopic composition of marine aerosols: Implications for the release of reactive chlorine and HCl cycling rates[J]. Geophys. Res. Lett., 1998, 25(20): 3831—3834.
- [13] Desaulniers D E, Kanfmann R S, Cherry J A, Bentley H W. ^{37}Cl - ^{35}Cl variation in diffusion-controlled groundwater system [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50:1757—1764.
- [14] Eastoe C J, Long A, Knauth L P. Stable chlorine isotopes in the Palo Duro Basin, Texas: Evidence for preservation of Permian evaporite brines[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(9): 1375—1382.
- [15] Duanea M J, Al-Zamela A, Eastoe C J. Stable isotope (chlorine, hydrogen and oxygen), geochemical and field evidence for continental fluid flow vectors in the Al-Khiran sabkha (Kuwait) [J]. Journal of African Earth Sciences, 2004, 40 (1-2): 49—60.
- [16] 肖应凯,刘卫国.盐湖卤水及盐类矿物的氯同位素组成[J].科学通报,1996,41(22):2067—2070.
- [17] Liu W G, Xiao Y K, Wang. Z, *et al.* Chlorine isotopic geochemistry of salt lakes in the Qaidam Basin, China [J]. Chemical Geology, 1997, 136: 271—279.
- [18] 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.
- [19] 孙爱德,肖应凯,王庆忠,张崇耿,魏海珍,廖步勇,李世珍.水样中低含量氯的分离与同位素质谱法测定[J].分析化学,2004,10(32):1362—1364.
- [20] 肖应凯,金琳.大柴达木湖的氯同位素组成[J].科学通报,1994,39(14):1319—1322.
- [21] 刘卫国,彭子成,肖应凯.硼、氯同位素测定方法及地球化学研究进展[J].地球科学进展,1998,13(6):547—554.
- [22] Schauble E A, Rossman G R, Taylor J R H P. Theoretical estimates of equilibrium chlorine-isotope fractionations [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, 67: 3267—3281.
- [23] Sturchio N C, Clausen J L, Heraty L J, Huang L, Holt B D, Abrajano T A. Stable chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 3037—3042.
- [24] Heraty L, Fuller M E, Huang L, Abrajano T, Sturchio N C. Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane [J]. Org. Geochem., 1999, 25: 793—799.
- [25] Wu J H and Satake H. Purification of CH_3Cl from CH_3I using cold trap with sealed 2,2,4-trimethylpentane for $\delta^{37}\text{Cl}$ measurement [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 555: 41—46.