

盐湖中盐类矿物沉积过程中 氯同位素效应的初步研究^①

肖应凯 刘卫国 张崇耿

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 采用 Cs_2Cl^+ 离子正热电离质谱测定氯同位素的方法, 初步研究了盐湖卤水中盐类矿物结晶过程中的氯同位素分馏。研究表明, 在自然条件下, 盐类矿物自盐湖卤水中结晶时, ^{37}Cl 优先进入固相, 这是造成盐湖卤水中氯同位素组成变化的重要因素。但在实验室条件下, 盐类矿物自盐湖卤水中快速结晶时, 则有相反的氯同位素分馏发生, 即 ^{35}Cl 优先进入固相, 本文初步讨论了这种绝然相反的氯同位素分馏的机理。

关键词 氯 同位素效应 盐类沉积

天然氯有两种稳定同位素, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 。自五十年代以来, 国外一些学者对氯同位素地球化学进行过一些研究, 但由于测量精度的限制, 早期的实验结果表明, 自然界中氯同位素组成相当稳定^[1,2]。随着测定方法的改进, 自然界氯同位素组成的变化逐渐被证实。R. Kufmann^[3]采用 CH_3Cl 气体质谱法将测量精度提高到 0.24‰, 发现自然界氯同位素组成的变化范围可达 21‰, 且盐类沉积物中富集 ^{37}Cl 。Vengosh 等人^[4]采用负热电离质谱法(精度为 2‰)测定死海、盐湖卤水及温泉水的氯同位素组成, 发现在蒸发析盐过程中, ^{37}Cl 优先进入固相, 但直到目前, 氯同位素的研究还不够深入, 对卤水中盐类矿物结晶过程中的氯同位素效应的研究甚少。

最近我们实验室建立了基于测量 Cs_2Cl_2^+ 离子的高精度正热电离质谱测定氯同位素的方法, 精度可达 0.30‰^[5], 采用此方法对海水、盐湖卤水、晶间卤水和结晶盐以及卤水在不同析盐阶段的氯同位素分馏进行了系统研究, 对析盐过程中的氯同位素分馏机理进行了初步探讨。

样品处理及同位素分析过程

样品处理及同位素分析方法参见文献^[5]。卤水及用水溶解后的盐类矿物溶液经 Ba-H 型混合阳离子交换树脂床分离, 含有氯的溶液用 Cs_2CO_3 饱和溶液中和至 $\text{pH} = 3$ 左右。取适量溶液(约含 10μg 氯)涂于事先用 100μg 80%乙醇/20%水的石墨悬浮液覆盖的钽带上, 在 1.1A 电流下蒸干后装入质谱计。测量时采用峰跳扫分别记录 m/q 301 和 303 峰强度, 并以此计算 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值。用采自于 28°29'93"N, 126°53'36"E 的海水为标准, 此海水六次涂样测定的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值为 $0.31926 \pm 0.00005(2\sigma)$, 相对精度为 0.015%, 样品的 $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$ 值按下式计算:

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

① 国家自然科学基金资助项目

式中(³⁷Cl/³⁵Cl)海水值为 0. 31926±0. 00005.

结果和讨论

1 卤水与盐类结晶物间的氯同位素分馏

此项研究所采用的样品来自察尔汗达布逊湖卤水及其周围的晶间卤水与自然结晶析出的石盐和光卤石晶体,它们的氯同位素组成列于表 1. 表面湖水及晶间卤水的 δ³⁷Cl 值变化范围为 -1. 03‰~+0. 81‰,平均值为 +0. 04‰,与海水的 δ³⁷Cl 值相差甚小. 经大量的研究表明^[6],察尔汗地区盐湖属陆相成因,这说明自然界氯同位素组成相当稳定,这与氯同位素具有小的分馏有关.

表 1 卤水与盐类矿物的氯同位素组成*

样品产地	样品类型	pH 值	采样温度	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl 值	δ ³⁷ Cl‰	分馏系数
达布逊湖	湖表卤水	6. 8	16. 0℃	0. 31946	+0. 62	1. 0009
	结晶石盐			0. 31975	+1. 53	
IX ₁₋₂₋₄ 井	晶间卤水	6. 0	16. 4℃	0. 31926	0. 00	1. 0005
	结晶光卤石			0. 31943	+0. 53	
OI ₂₋₃₋₃ 井	晶间卤水	5. 6	14. 0℃	0. 31919	-0. 22	1. 0045
	结晶石盐			0. 32062	+4. 25	
	结晶光卤石			0. 31957	+0. 97	
I ₆₋₃₋₂ 井	晶间卤水	5. 8	16. 0℃	0. 31952	+0. 81	1. 0003
	结晶石盐			0. 31960	+1. 06	
	结晶光卤石			0. 31998	+2. 25	
OI ₃₋₃₋₆ 井	晶间卤水	5. 6	13. 0℃	0. 31893	-1. 03	1. 0012
	结晶光卤石			0. 31931	+0. 16	

* 采样时间为 1991 年 9 月 22 日

海水中氯同位素组成已为 R. Kaufmann^[3]和 Vengosh^[4]分别采用 CH₃Cl 气体质谱法和 Cl⁻负离子质谱法测定,测得的³⁷Cl/³⁵Cl 值分别为 0. 324 和 0. 3152±0. 0006,相差达 2. 8%,这显然是仪器及测定方法所带来的误差所至. 本研究测定 Cs₂Cl⁺离子,质谱峰简单,没有同质异位素峰干扰,而且具有相当大的质量数,测定中的分馏效应会大大降低,因此用本法测定的³⁷Cl/³⁵Cl 比值比较精确,十分接近 Shield 等人^[7]所报导的 VBS SRM 975 样品的绝对³⁷Cl/³⁵Cl 比值(0. 31977).

石盐、光卤石等盐类矿物富集³⁷Cl 已为一些研究所证实^[3,4]. Hoering 等^[2]测定了下式平衡反应中的氯同位素分馏系数为 1. 0002±0. 0003:



本研究所测得的自然界晶间卤水与结晶石盐及光卤石间的氯同位素分馏系数 α 的范围分别为 1. 0003~1. 0045 和 1. 005~1. 0014,平均值分别为 1. 0019 和 1. 0010. 分馏系数 α 定义为:

α = (³⁷Cl/³⁵Cl)_固 / (³⁷Cl/³⁵Cl)_液

平均值表明石盐和光卤石在富集³⁷Cl 效果上存在小差别,且都比 Hoering 测的值高^[2],这种差别可能是因 Hoering 实验中未完全达到同位素平衡所至. 本研究所采集的石盐,光卤石晶体是在自然条件下缓慢结晶析出的,有充分的时间与周围溶液达到同位素平衡.

2 人工蒸发池中卤水与盐类结晶体间的氯同位素分馏

察尔汗达布逊湖水与其周围晶间卤水均富含钾,以这些卤水为原料,利用太阳能蒸发,根

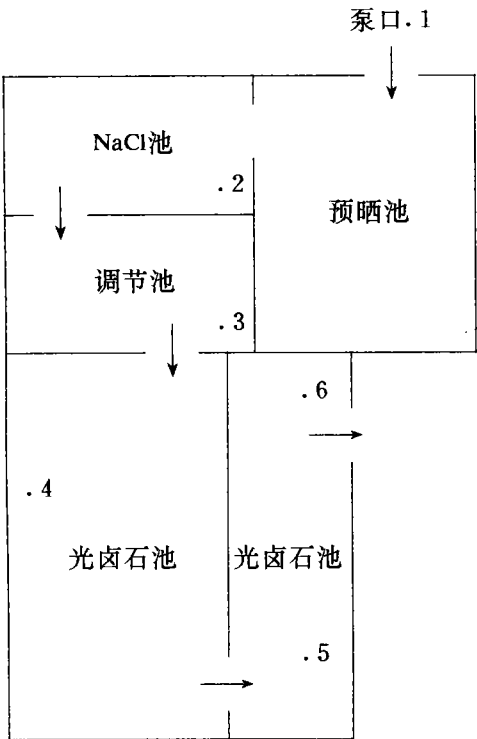


图1 人工池流程示意图
→表示卤水流动方向

据相图的析盐条件可获得供生产钾肥的光卤石原料矿. 其流程见图 1. 卤水从泵口抽入预晒池, 逐渐分离析出石盐、光卤石和水氯镁石, 这些过程是分五个人工池分别进行的. 我们采集了各个阶段的卤水及盐类析出物样品. 采样位置见图 1, 其化学组成列于表 2. 从表 2 可见, 从泵入的卤水原料到最后水氯镁石析出的不同采样点, 卤水及其析出固相的化学组成呈规律性变化. 液相中 NaCl 含量由 102g/L 减少到 4. 97g/L, MgCl₂ 由 193. 9g/L 增加到 451. 5g/L, 而 KCl 含量有一个由低到高再变低的过程. 在析出的固体中, 开始主要成分是 NaCl, 伴有少量的 MgCl₂ 和 KCl, 这是钾石盐析出点, 随后 MgCl₂ 和 KCl 大量析出, 进入光卤石析出点, 最后的析出物以含 MgCl₂ 为主. 表 3 列出了表 2 所列样品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值及其液固相间的氯同位素分馏系数 α . 表 3 表明, 人工池中在不同的蒸发阶段, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值在逐渐降低, 这是因为 ^{37}Cl 优先进入固相所至. 这从每一采样点采集的液、固相间的氯同位素分馏系数得到证实, 液相和固相间的氯同位素分馏系数变化范围为 1. 0008~1. 0022, 平

表 2 人工池卤水及盐类析出物化学组成*

采样点+	池名	样品类型	pH	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	MgSO ₄
1	泵口	卤水	6. 7	3. 33	—	193. 9	28. 66	102. 00	2. 27
2	氯化钠池	卤水	6. 3	5. 16	—	257. 6	36. 67	53. 97	0. 23
		氯化钠	—	1. 70	0. 11	0. 63	0. 53	94. 52	—
3	调节池	卤水	6. 2	5. 16	—	285. 1	37. 85	38. 69	0. 15
		石盐	—	0. 30	0. 12	0. 94	0. 63	94. 25	—
4	光卤石池	卤水	5. 7	3. 33	—	395. 4	5. 09	9. 29	3. 71
		光卤石	—	5. 63	1. 48	19. 34	15. 67	26. 61	—
5	光卤石池	卤水	5. 6	7. 76	28. 98	389. 3	2. 97	9. 59	—
		光卤石	—	0. 68	0. 38	26. 58	19. 26	18. 08	—
6	尾池	卤水	5. 2	1. 66	—	451. 5	1. 11	4. 97	7. 35
		水氯镁石	—	0. 09	0. 32	40. 95	0. 16	0. 44	—

* 化学组成单位, 卤水为 g/L, 固体为质量百分含量.
+ 采样位置见图 1.

均值为 1. 0015, 与晶间卤水和共存盐类结晶物间氯同位素分馏相差无几, 说明此人工池的析盐条件与晶间卤水的相似. Vengosh^[4]等人在 1989 年曾以 Cl⁻ 离子质谱法对以上不同时间采集

的同类样品的氯同位素组成进行过研究,他们的结果也列于表 3. 从总体来说,和我们的结论是一致的,即氯化物沉积富集³⁷Cl,但是我们的结果表明石盐及光卤石对³⁷Cl 的富集没有很大的差别,而 Vengosh 的结果表明,光卤石与共存卤水相比富集³⁷Cl 达 24‰,表现出最大的富集³⁷Cl 的能力. 表 3 还列出了以人工池所产的光卤石为原料生产的 KCl 产品的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,与卤水原料的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值没有区别,这说明在 KCl 生产工艺中没有明显的氯同位素分馏发生,这一结论似乎能提示我们,一般的氯化物化工产品中,氯同位素组成是相当稳定的.

表 3 人工池卤水及沉积固相中的氯同位素组成

采样点	样品类型	pH	卤水温度 ℃	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl	$\delta^{37}\text{Cl}\text{‰}$		分馏系数 α	
					本研究	Vengosh ^[4]	本研究	Vengosh ^[4]
1	卤水	6.7	13.0	0.31925	-0.03	-3.5	—	—
2	卤水	6.3	17.6	0.31894	-1.00	—	—	—
	石盐			0.31961	+1.10	+2.7	1.0021	—
3	卤水	6.2	15.5	0.31900	-0.82	-7.2	—	—
	钾石盐			0.31925	-0.03	+3.6	1.008	1.0108
4	卤水	5.7	18.2	0.31869	-1.79	-2.0	—	—
	光卤石			0.31938	+0.37	-4.9	1.0022	0.9971
5	卤水	5.6	25.2	0.31883	-1.35	-0.6	—	—
	光卤石			0.31928	+0.06	+2.47	1.0014	1.0253
6	卤水	5.1	20.8	0.31885	-1.28	+9.1	—	—
	水氯镁石			0.31917	-0.28	—	1.0010	—
7	氯化钾产品			0.31925	-0.03	—	—	—

* 采样位置见图 1.

3 氯化物快速结晶过程中氯同位素的分馏

布洛茨基^[8]早已指出,盐类晶体与溶液间同位素交换主要是以不断进行的再结晶过程实现的,在这个过程中,不仅晶体的表面,而且它的内部都在不断的更新着. 按照这一理论,卤水在析盐过程中,氯同位素分馏主要发生在晶体形成后的再结晶过程中,而在晶体析出的开始并不产生氯同位素效应. 为了探讨结晶过程中氯同位素分馏的机理,我们对本实验所研究的晶间卤水进行了快速蒸发结晶实验,卤水及快速蒸发结晶的晶体的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值列于表 4,分馏系数范围为 0.9978~0.9997,平均值为 0.9986 ± 0.0009 ,与自然界环境下结晶的情况恰恰相反,³⁵Cl 优先进入固相.

表 4 卤水快速结晶过程中的氯同位素分馏

样品产地	样品类型	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl 值	$\delta^{37}\text{Cl}\text{‰}$	分馏系数 α
达布逊湖	卤水	0.31946	-1.00	—
	盐类结晶	0.31975	-1.32	0.9997
IX ₁₋₂₋₄ 井	卤水	0.31926	+0.32	—
	盐类结晶	0.31943	-1.69	0.9980
OI ₂₋₃₋₃ 井	卤水	0.31919	+0.12	—
	盐类结晶	0.32062	-2.07	0.9978
I ₆₋₃₋₂ 井	卤水	0.31952	+0.16	—
	盐类结晶	0.31898	-0.88	0.9990

造成这种绝然相反的同位素分馏现象可用以下的分馏模式来解释:当卤水蒸发达到饱和时,盐

类晶体(如 NaCl 、 MgCl_2)将要析出,即溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 或 Mg^{++} 和 Cl^- 离子结合生成 NaCl 或 MgCl_2 晶体,但是在结合生成 NaCl 或 MgCl_2 晶体之前首先要完成 Na^+ 、 Mg^{++} 和 Cl^- 离子的脱水过程. 溶液理论指出,溶液中任何离子均以水合离子的形式存在,尽管水合离子的键能很弱,但是同一元素不同同位素的水合离子键能是有差别的,由于质量效应,轻同位素的水合离子键能较弱,即在脱水中容易脱水,造成了脱水过程中的同位素效应. 由于只有脱水后的离子才能结合形成晶体,所以水合离子的脱水将控制着结晶过程. 故脱水时的同位素效应将成为结晶过程中同位素分馏的主要控制因素. 任何盐类的结晶,如果没有结构及化合价的变化,都应是固相富集轻同位素. 但是如果结晶速度很慢,有再结晶过程发生,则分馏情况会大不一样. 所谓再结晶,就是晶体的溶解和结晶同时存在,在晶体的溶解中,由于同一元素不同同位素间化合物键能的差别,即轻同位素键能较弱,造成了轻同位素优先被溶解而进入溶液,与结晶时的同位素效应恰恰相反. 在晶体形成以后的再结晶过程中,晶体的溶解和再结晶同时存在,即两种相反的同位素分馏过程同时存在,因两种研究实测表明,天然析出的氯化物富集 ^{37}Cl ,所以我们可以得出结论,石盐或光卤石在溶解时的氯同位素分馏要强于结晶时的氯同位素分馏,只有这样,两种相反的效应补偿以后, ^{37}Cl 才能优先富集在固相. 表 1 和表 3 所列结果是石盐和光卤石结晶和溶解时综合同位素效应,而表 4 只反映结晶时的同位素分馏. 如果我们取表 1 所列石盐的平均分馏系数为 1.0019,表 4 的平均分馏系数为 0.9986,通过简单计算,则得出石盐溶解时的氯同位分馏系数为 1.0033. 此结论有待于今后做更深入的研究加以证实.

参 考 文 献

- 1 Owen H. R. and Schaeffer O. A. , J. Amer. chem. Soc. , 1955, 77: 898
- 2 Heoring T. C. and Parker P. L. , Geochim. et al. , Comochim. Acta, 1961, 23: 186
- 3 Kaufmann R. et al. , Nature, 1984, 309: 338
- 4 Vengosh A. , Chivas A. aud McCullech M. , Chem. Geol. , 1989, 79: 333
- 5 Xiao Y. K. and Zhang C. G. , Int. J. Mass spectrom. Ion Processess, 1992, 116: 183
- 6 张彭熹等,柴达木盆地盐湖,科学出版社,1987,32
- 7 Shield W. S. , et al. , J. Amer. Chem. Soc. , 1962, 84: 1519
- 8 布洛茨基 A. N. , 同位素化学,科学出版社,1956,284

The Preliminary Investigation on Chlorine Isotopic Fractionation During the Crystallization of Saline Minerals in Salt Lake

Xiao Yinkai, Liu Weiguo, Zhang Chonggeng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

A preliminary investigation on isotopic fractionation of chlorine in brine during crystallization of saline minerals has been studied by the procedure based on the measurement of Cs_2Cl^+ ion using thermal ionization mass spectrometry. The results show that the ^{37}Cl preferentially enters into the solid phase during the incorporation of dissolved chlorine into the chloride salts in the nature. This is important factor causing the isotopic variations of chlorine in brine. A converse chlorine isotopic fractionation during the quick crystallization of chloride salts in the laboratory has been observed and the mechanism for this isotopic fractionation of chlorine has been discussed.

Keywords Chlorine, Isotopic fractionation, Brine, Saline minerals