

青海省尕斯库勒盐湖卤水水化学特征初步研究

叶传永, 王志明, 赵世勤, 郝伟林, 林效宾, 韩 军

(核工业北京地质研究院, 北京 100029; 中核集团铀资源勘查与评价技术重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 通过尕斯库勒盐湖3种卤水(盐田卤水、晶间卤水和湖表卤水)的水化学成分、化学类型、相图研究,初步揭示了该湖不同类型卤水的水化学特征。研究表明,3种卤水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 均比柴达木盆地盐湖平均值高,尤以盐田卤水为高,然而 K^+ 、 Na^+ 相对较低。微量离子均匀性:晶间卤水>湖表卤水>盐田卤水;主要离子均匀性:湖表卤水>晶间卤水>盐田卤水。卤水划分为硫酸镁亚型和氯化物型两类,没有发现硫酸钠亚型和碳酸盐型。其中,盐田卤水全部为氯化物型;晶间卤水既有硫酸镁亚型也有氯化物型,硫酸镁亚型占41.67%,氯化物型占58.33%;湖表卤水大部分为氯化物型。总体而言,卤水变质程度较深,其中盐田卤水变质最深,湖表卤水次之,晶间卤水变质程度较浅。盐田卤水、晶间卤水、湖表卤水在 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 五元体系介稳相图中的位置差别较大,表明各类卤水在演化阶段上存在较大差别。

关键词: 尕斯库勒盐湖; 卤水; 水化学成分; 水化学类型; 介稳相图

中图分类号: P641.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)01-0014-11

1 引 言

盐湖中不仅储有大量的石盐、芒硝、天然碱等固体蒸发盐类沉积,而且还赋存有丰富的天然卤水。这类卤水不仅反映出盐湖演化的整个过程和成岩作用的程度,而且这些卤水本身也含有丰富的金属和非金属元素,具有很高的经济价值,是盐湖资源的重要组成部分^[1-2]。半个多世纪以来,中国学者对遍布中国各地盐湖的卤水化学成分和类型进行了较为详细的研究^[1-8],如内蒙古^[9-11]、新疆^[12-16]、西藏^[17-20]、青海^[21-28]等地的盐湖以及分散盐湖等^[29-32]。

尕斯库勒盐湖已经开展了较多研究^[33-34]。前人在该盐湖的研究对象主要是针对某一种类型卤水,没有将不同类型卤水分开研究。因此,本文通过3种卤水(盐田卤水、晶间卤水和湖

表卤水)的化学成分、化学类型、相图研究,初步揭示尕斯库勒盐湖不同类型卤水的水化学特征,对于了解该区盐湖的形成演化、成盐规律、资源的开发利用和微量元素富集机理都具有重要的现实意义。

2 研究区概况

尕斯库勒盐湖,又名尕斯湖,位于青海省海西蒙古族藏族自治州茫崖行委境内,地理坐标为37°57′~38°11′N,91°40′~90°10′E(图1)。湖北岸315国道距湖区仅5 km,东北距花土沟镇20 km,交通较为方便。该湖盐类矿物由石盐、水石盐、钾石盐、光卤石、水氯镁石、芒硝、无水芒硝、钙芒硝、石膏、杂卤石、白钠镁矾、泻利盐、六水泻盐、四水泻盐等沉积矿物组成。湖盆为新生代构造拗陷盆地,盆地内第四纪沉积厚度达500 m,含盐岩系厚达300 m。早更新

收稿日期: 2012-12-19; 修回日期: 2013-01-09

基金项目: 核能开发科技技术研究项目“含铀盐湖铀富集条件和资源评价与开发技术研究”

作者简介: 叶传永(1984-),男,博士研究生,主要研究方向为水文地质矿产普查与勘探。E-mail: chuanyongye@163.com。

世中期开始出现石膏沉积,早更新世晚期相继出现石盐沉积,随后形成碎屑和盐类沉积互层,晚更新世-全新世以盐类沉积为主,表层石盐厚达 20 m。

该湖盆为封闭内流盆地,常年接受西部源自库木库勒盆地的阿拉尔河和托斯克雅河的补给。盐湖形似北西-南东向延伸的梨状,湖表卤水面积 103 km²,水深平均为 0.65 m,湖面海拔为 2 853 m。盐湖东南部为干盐滩,面积

140 km²。该湖为固液并存的特大型石盐盐湖矿床,湖表卤水和晶间卤水十分丰富,富含 K 和 Li,很有开发利用前景^[7]。目前位于干盐滩东部的晶鑫钾肥厂正在开采 K₂SO₄。湖区为典型的内陆干旱气候,表现为干燥多风、降雨稀少、蒸发强烈、昼夜温差大的特征。湖盆内年降水量 13.4 mm,年蒸发量为 2 929.6 mm,是年降水量的 220 倍左右,最大风速可达 40 m/s,风向主要为北西和北北西向。



图1 尕斯库勒盐湖湖表卤水、干盐滩、晶鑫钾肥厂位置图

Fig.1 Location of superficial brine, salina and Jingxin Potassium Plant in Gas Hure Salt Lake

3 采样与分析

3.1 采样

本文研究的卤水包括 2010 年和 2011 年采集的湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水。湖表卤水是指图 1 中现代盐湖表面的卤水;晶间卤水指的是现代盐湖表面东南部干盐滩的卤水;盐田卤水指的是干盐滩东部晶鑫钾肥厂内各盐田采集的卤水。其中 2011 年晶间卤水通过浅层取样岩芯钻机(美国绍尔单人背包式 STS-2)在干盐滩上钻取约 2 m 深度获取。

所有卤水样品取样时,水样尽量清澈。水样现场分装后,运往实验室,做水化学水筒分析、离子含量分析。

3.2 分析方法

水筒分析 依据地下水水质检验方法 DZ/

T0064.51-93,用 DIONEX-500 离子色谱仪测定 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻;依据 DZ/T0064.28-93,用 DIONEX-500 离子色谱仪测定 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺;CO₃²⁻、HCO₃⁻用滴定法测试。

微量离子 将水样用定性滤纸过滤,准确移取过滤后水样 50 mL 于 150 mL 锥形瓶中,加入少量乙酸氨,用硝酸(2 mol/L)调节 pH 值为 5.3,加入预先处理好的 Chelex-100 螯合树脂,贴封口膜放振荡器震荡 15 h 后取出,转入分离装置,待无液体流出后,用硝酸(2 mol/L)少量多次淋取树脂至 20 mL,加水至 50 mL 用 HR-ICP-MS(Element II)测试。

材料 Chelex-100 螯合树脂;盐酸(MOS 级);硝酸(MOS 级);氢氧化钠(AR);乙酸氨(AR)。

所有分析项目均在核工业北京地质研究院分析测试中心完成。

4 盐湖卤水化学组成分布特征

尕斯库勒盐湖卤水主要为湖表卤水和晶间卤水,碎屑沉积层孔隙卤水很少。湖表卤水因直接出露地表而受大气降水、风力作用和蒸发作用等自然因素影响明显,其水位、矿化度和化学成分等往往会产生明显的周期性(季节性或年度性)变化,具有不稳定性。晶间卤水因埋藏于地下而受外界自然条件影响较小,其水量、矿化度和化学成分变化不大,较湖表卤水稳定。湖表卤水和晶间卤水一般是无色、无嗅,具有咸辣味,透明度较好的盐溶液,矿化度较高。盐田卤水是钾肥厂通过引卤渠把湖表卤水和晶间卤水抽到预先修好的盐田中晒制钾肥的卤水。因此,湖表卤水和晶间卤水是天然的卤水,而盐田卤水是受到人为干预的卤水。

4.1 盐湖卤水的化学组成

研究表明,我国现代内陆盐湖卤水中,赋含有 50 多种化学组分,其中, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 含量最大,是盐湖卤水的基本化学成分,直接影响和控制着盐湖盐类矿物的沉积。尕斯库勒盐湖 3 种卤水的主要阴阳离子和部分微量元素组成以及与柴达木盆地盐湖平均值^[6]的比值列于表 1,因为 CO_3^{2-} 含量很低,或者没有达到检出限,而未列入表内。

3 种卤水化学成分的含量,盐田卤水 > 晶间卤水 > 湖表卤水。主要离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 均比柴达木盆地盐湖平均值高,尤以盐田卤水为高,然而 K^+ 、 Na^+ 相对较低。微量离子中,尕斯库勒盐湖的 Mn、Co、Ni 比柴达木盆地盐湖高,Cu 相当,其余微量元素均比柴达木盆地盐湖平均值低。

表 1 尕斯库勒盐湖卤水主要离子和部分微量元素含量及与柴达木盆地盐湖平均值的比值
Table 1 Main ions and trace elements' content in Gas Hure Salt Lake and comparison with Qaidam Basin

组分 卤水类型	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cr
盐田卤水	330 887	40 222	785	25 147	2 264	77 269	46 781	10. 89
晶间卤水	235 647	42 630	584	40 130	3 245	57 500	13 930	9. 35
湖表卤水	218 642	35 212	644	16 000	499	64 065	17 825	6. 13
盐田卤水 柴达木盆地盐湖	1. 62	1. 80	6. 16	0. 37	0. 38	2. 20	11. 03	0. 41
晶间卤水 柴达木盆地盐湖	1. 15	1. 91	4. 58	0. 59	0. 54	1. 64	3. 28	0. 35
湖表卤水 柴达木盆地盐湖	1. 07	1. 58	5. 05	0. 23	0. 08	1. 82	4. 20	0. 23

组分 卤水类型	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
盐田卤水	281. 72	210. 95	3. 29	13. 70	27. 81	1. 43	2. 32	53. 24
晶间卤水	654. 51	98. 48	1. 91	16. 26	15. 73	1. 45	15. 51	41. 64
湖表卤水	307. 87	188. 30	1. 16	14. 53	29. 33	1. 32	23. 03	27. 39
盐田卤水 柴达木盆地盐湖	2. 53	0. 91	6. 58	1. 15	1. 31	—	0. 10	0. 03
晶间卤水 柴达木盆地盐湖	5. 88	0. 43	3. 82	1. 37	0. 74	—	0. 64	0. 02
湖表卤水 柴达木盆地盐湖	2. 76	0. 82	2. 31	1. 22	1. 38	—	0. 94	0. 01

注: 此表中主要阴阳离子单位为 mg/L, 微量离子单位为 $\mu g/L$

表 2 尕斯库勒盐湖卤水阴阳离子当量比

Table 2 Anion-cation equivalence ratio in Gas Hure Salt Lake

卤水类型	离子当量比 $n\text{Cl}^-:n\text{SO}_4^{2-}:n\text{HCO}_3^-$ $n\text{Na}^+:n\text{Mg}^{2+}:n\text{Ca}^{2+}:n\text{K}^+$	
盐田卤水	726:65:1	19:110:40:1
晶间卤水	694:93:1	21:57:8:1
湖表卤水	585:70:1	55:413:70:1

总体而言,尕斯库勒盐湖卤水中离子含量与柴达木盆地盐湖平均值相差不大,但又有区别,显示出独特的化学组分系列和不同的水文地球化学形成条件。虽然主要阴阳离子含量高,但是在各种卤水中,其含量浓度和当量浓度差别极为悬殊(表 2), Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 占绝对优势。

4.2 盐湖化学组分分布特征

因受诸多因素控制,盐湖卤水中各种元素(在卤水中呈各种离子状态)的含量分布特征各不相同,现用均匀性和是否服从正态分布来衡量它的分布特征。

为了定量地研究其均匀程度,采用数理统计学中变异系数 C_v 予以表征。

$$C_v = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}}{\bar{x}}。$$

式中, C_v 为变异系数; $\bar{x}$ 为某种元素浓度的算术平均值; x_i 为某种元素的一个分析数

值; n 为分析的样品数。某种元素的 C_v 值越大,表明它在盐湖卤水中分布的变化幅度就越大,其分布呈不均匀性;反之, C_v 值越小,则表明它在卤水中分布的变化幅度越小,即分布比较均匀。

元素是否服从正态分布,也是元素分布主要特征之一。可利用数理统计方法中的偏态、峰态检验法予以判别各种组分浓度的频率分布直方图以及近似的频率分布函数曲线判断元素在卤水中的分布是否符合正态分布规律。

$$\text{均方差: } S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}，$$

$$\text{偏态系数: } C_s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{nS^3}，$$

$$\text{峰态系数: } C_e = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{nS^4} - 3，$$

式中各符号同变异系数 C_v 公式。

$C_s < 0$ 为负向偏离, $C_s > 0$ 为正向偏离; $C_e < 0$ 为低峰态, $C_e > 0$ 为高峰态。标准正态分布则 $C_s = 0$, $C_e = 0$ 。实际上允许有一定的差别,仍可认为属于正态分布。

1) 微量元素分布特征 根据以上公式所计算的尕斯库勒盐湖不同类型水部分微量离子的变异系数(C_v)、偏差系数(C_s)和峰态系数(C_e)列于表 3。

表 3 卤水部分微量离子变异系数、偏差系数和峰态系数

Table 3 Trace elements coefficient of variation, coefficient of skewness and kurtosis in brines

	水类型	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
C_v	盐田卤水	0.30	0.57	0.71	0.45	0.44	0.57	1.21	0.86	0.42
	晶间卤水	0.31	1.20	0.77	0.80	1.23	0.64	0.73	1.57	0.44
	湖表卤水	0.52	0.71	0.85	0.46	0.78	0.94	1.14	0.48	0.43
C_s	盐田卤水	-0.24	-0.10	0.32	-0.61	1.91	1.03	1.59	2.81	1.56
	晶间卤水	1.75	3.50	1.53	1.88	4.75	2.19	0.69	4.11	1.26
	湖表卤水	0.72	1.42	0.57	0.60	1.98	1.37	2.76	-0.60	0.39
C_e	盐田卤水	-1.89	-1.45	-1.42	-0.65	3.92	1.48	1.50	8.15	3.25
	晶间卤水	3.21	13.39	1.63	2.68	26.38	5.96	0.87	20.23	1.54
	湖表卤水	-0.22	3.01	-1.63	0.20	2.77	1.14	8.64	-0.56	-1.38

按 C_v 值由小到大排列,可得出如下序列。

盐田卤水: $\text{Cr} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} = \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Cd}$;

晶间卤水: $\text{Cr} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Pb}$;

湖表卤水: $\text{Zn} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Cd}$ 。

若以 C_v 值等于 0.5 和 1 为界,可以分出 3 组如上虚线所隔的组分。这表明盐田卤水、晶间卤水、湖表卤水 3 种卤水类型中各微量离子变化幅度不同。总体而言, Cr 和 Zn 的 C_v 值较小,而 Cd 和 Pb 的 C_v 值较大,其余 5 种元素

介于两者之间。从总的数值来看大于 1 者不多,可见尔斯库勒盐湖区各种类型卤水中元素的分布是比较均匀的,但其均匀程度又有区别。

湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水的总溶解性固体含量平均值分别为 280.01、325.20、395.71 g/L,呈逐渐增高的趋势,是卤水蒸发浓缩的结果。湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水的 Cr、Fe、Cu 3 个离子的 C_v 值越来越小; Zn 几乎不变;其余 5 个离子的变化没有规律。可见,随着蒸发浓缩的进行, Cr、Fe、Cu 3 个离子在卤水中的分布越来越均匀,而 Zn 基本没有变化,这可能与各个元素的自身化学性质有关系。

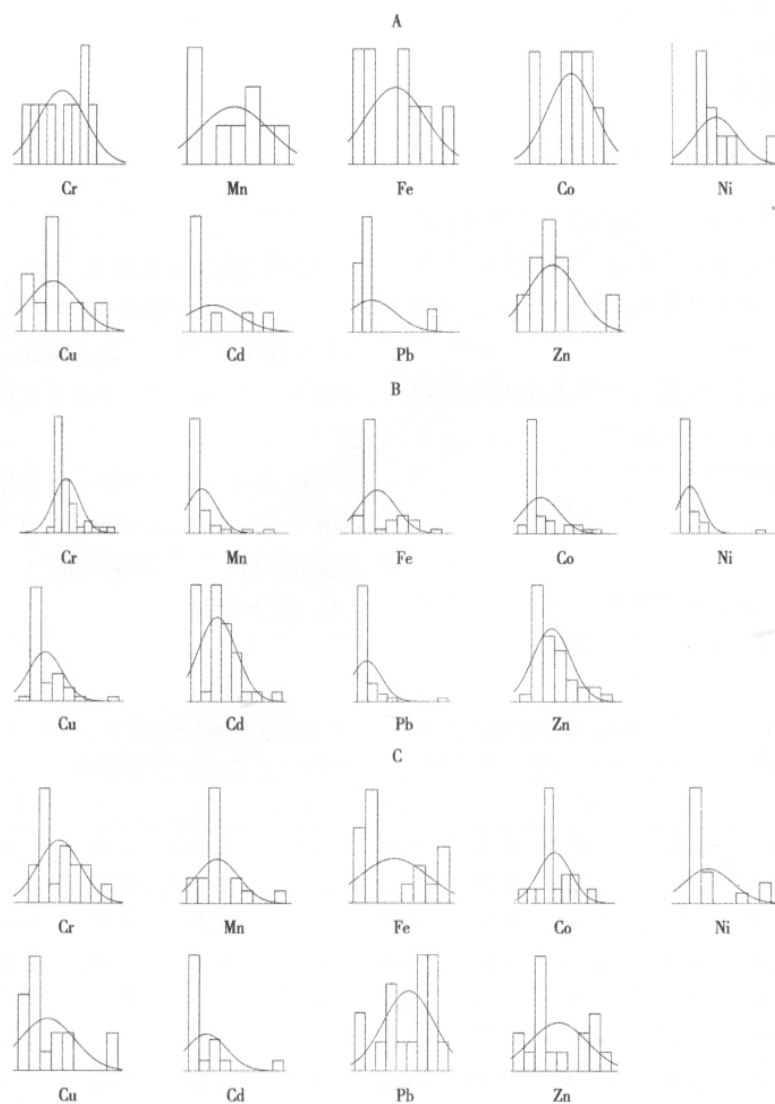


图 2 3 种卤水微量离子浓度频率分布图(A: 盐田卤水; B: 晶间卤水; C: 湖表卤水)

Fig. 2 Trace elements histogram in three types brines

根据湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水分析数据绘制了各种微量离子组分浓度的频率分布直方图以及近似的频率分布函数曲线(图 2)。由于这些图形和曲线相似于常见的正态分布曲线,可根据上面的偏态系数和峰态系数来判断它们是否符合正态分布规律。

根据变异系数、偏差系数和峰态系数确定的尕斯库勒盐湖卤水部分微量离子的分布特征见表 4。从表 4 可见,尕斯库勒盐湖卤水中大多数微量元素呈正态分布,即大多数元素的含量变化符合正态几率函数,含量在算术平均值附近出现的几率最大,离平均值越远出现的几率越小,并且大于和小于平均值的浓度出现几率呈对称分布。那些不呈正态分布的元素可能

与卤水水化学性质、元素本身的化学性质有关系。大多数元素呈正向偏差,盐田卤水只有 Cr 和 Mn 呈负向偏差,晶间卤水全部是正偏,湖表卤水只有 Pb 呈负向偏差。

峰态系数的大小也可以反映元素的均匀程度,一般而言,高峰态元素比低峰态元素分布均匀,峰态系数越大则分布越均匀^[3]。由表 4 可见,晶间卤水中元素全部是高峰态,而盐田卤水和湖表卤水出现一些低峰态元素。

2) 主要离子分布特征 将尕斯库勒盐湖盐田卤水、晶间卤水和湖表卤水主要化学成分的变异系数(C_v)、偏差系数(C_s)和峰态系数(C_e)列于表 5。

表 4 卤水部分微量离子的分布特征简表
Table 4 Trace elements' distribution characteristics

水类型 组分	盐田卤水	晶间卤水	湖表卤水
Cr	正态负偏低峰态	正态正偏高峰态	正态正偏低峰态
Mn	正态负偏低峰态	非正态正偏高峰态	正态正偏高峰态
Fe	正态正偏低峰态	正态正偏高峰态	正态正偏低峰态
Co	正态负偏低峰态	正态正偏高峰态	正态正偏高峰态
Ni	正态正偏高峰态	非正态正偏高峰态	正态正偏高峰态
Cu	正态正偏高峰态	正态正偏高峰态	正态正偏高峰态
Cd	非正态正偏高峰态	正态正偏高峰态	非正态正偏高峰态
Pb	正态正偏高峰态	非正态正偏高峰态	正态负偏低峰态
Zn	正态正偏高峰态	正态正偏高峰态	正态正偏低峰态

表 5 卤水主要化学成分变异系数、偏差系数和峰态系数
Table 5 Main ions' coefficient of variation, coefficient of skewness and kurtosis in brines

	卤水类型	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TDS
C _s	盐田卤水	2.48	3.49	-0.37	1.47	-0.04	1.33	1.38	0.10	2.51
	晶间卤水	-0.08	6.08	0.50	0.84	0.31	0.16	-0.74	1.08	-0.68
	湖表卤水	-0.22	3.61	-0.46	-1.43	2.18	2.00	-2.01	-2.09	0.38
C _e	盐田卤水	6.63	12.37	-0.25	1.64	-1.61	0.37	1.30	-1.23	6.78
	晶间卤水	5.62	37.57	1.03	3.63	-0.95	-1.05	0.23	-0.41	6.43
	湖表卤水	-0.42	13.00	1.25	6.49	3.26	2.76	2.77	3.00	-1.40
C _v	盐田卤水	0.59	2.75	0.20	1.05	0.70	1.40	1.11	0.90	0.48
	晶间卤水	0.19	4.95	0.50	0.46	0.82	0.84	0.31	1.45	0.16
	湖表卤水	0.12	3.61	0.15	0.19	2.08	1.51	0.31	0.44	0.07

按 C_v 值由小到大排列,可得出如下序列。

盐田卤水: $\text{SO}_4^{2-} < \text{TDS} < \text{Cl}^- < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{HCO}_3^- < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NO}_3^-$;

晶间卤水: $\text{TDS} < \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{NO}_3^-$;

湖表卤水: $\text{TDS} < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{NO}_3^-$ 。

若以 C_v 值等于 0.5 和 1 为界,可以分出 3 组如上虚线所隔的组分。这表明盐田卤水、晶间卤水、湖表卤水 3 种卤水类型中主要离子变化幅度不同,分布不均匀。总体而言,TDS、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的 C_v 值较小,表明它们在卤水中浓

度值基本恒定,变化幅度小,分布均匀,3 种卤水都是如此。而 K^+ 和 NO_3^- 的 C_v 值较大,其余 4 个成分介于两者之间。

从总的数值来看, C_v 值大于 1 的组分较少,可见尕斯库勒盐湖区各种类型卤水中主要离子的分布是比较均匀的。但是与张彭熹等^[3]研究的柴达木盆地某一硫酸镁型湖水丰水期和枯水期相比,尕斯库勒盐湖主要离子分布明显不均匀,可能是最近几年柴达木盆地雨水较多,造成靠近河流补给区和盐湖中心区的矿化度低和主要离子的含量差异变大。

表 6 卤水主要化学成分分布特征简表
Table 6 Main ions' distribution characteristics

水类型 组分	盐田卤水	晶间卤水	湖表卤水
Cl^-	正态正偏高峰态	正态负偏高峰态	正态负偏低峰态
NO_3^-	非正态正偏高峰态	非正态正偏高峰态	非正态正偏高峰态
SO_4^{2-}	正态负偏低峰态	正态正偏高峰态	正态负偏高峰态
HCO_3^-	非正态正偏高峰态	正态正偏高峰态	正态负偏高峰态
Na^+	正态负偏低峰态	正态正偏低峰态	非正态正偏高峰态
K^+	非正态正偏高峰态	正态正偏低峰态	非正态正偏高峰态
Mg^{2+}	非正态正偏高峰态	正态负偏高峰态	正态负偏高峰态
Ca^{2+}	正态正偏低峰态	非正态正偏低峰态	正态负偏高峰态
TDS	正态正偏高峰态	正态负偏高峰态	正态正偏低峰态

结合变异系数(C_v)和峰态系数(C_e)表明尕斯库勒盐湖湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水 3 种卤水主要离子的均匀性是不同的。总体而言,湖表卤水—晶间卤水—盐田卤水,均匀性依次减弱。随着矿化度增大,湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水的 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 和 TDS 成分离子的 C_v 值越来越小; NO_3^- 和 Na^+ 越来越大;其余 4 个成分的变化没有规律。

尕斯库勒盐湖卤水主要离子的分布特征见表 6。从表 6 中可见,盐田卤水呈正态分布的组分有: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、TDS,而 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 呈非正态分布;除了 Na^+ 是负向偏差之外,其余组分都是正偏;高峰态占多数。晶间卤水中除了 NO_3^- 和 Ca^{2+} 呈非正态分布外,其余呈正态分布;除了 Mg^{2+} 是负向偏差

之外,其余组分都是正偏;高峰态占多数。湖表卤水呈正态分布的组分有: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、TDS,而 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 呈非正态分布;呈正向偏差的组分有: NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、TDS,而呈负向偏差的组分是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ;高峰态占多数。除了 NO_3^- 之外,其它组分在 3 种卤水中的分布特征都不一致。总体而言,正态正偏高峰态是尕斯库勒盐湖卤水主要组分分布的主要特征,主要组分在盐湖卤水中的分布相对还是比较均匀的。

5 卤水水化学类型

盐湖水化学类型的划分,多采用瓦里亚特科分类方法,利用盐湖的主要化学组成和相

应的变质系数或由卤水的主要离子当量比确定(表 7)^[1]。

按照该分类方法,尕斯库勒盐湖可划分为硫酸镁亚型和氯化物型两类,而没有发现硫酸钠亚型和碳酸盐型。其中,盐田卤水全部为氯化物型;晶间卤水既有硫酸镁亚型也有氯化物

型,硫酸镁亚型占 41.67%,氯化物型占 58.33%;湖表卤水只有 2 个水样是硫酸镁亚型,其余皆为氯化物型。总体而言,尕斯库勒盐湖卤水变质程度较深,其中盐田卤水变质最深,湖表卤水次之,晶间卤水变质程度较浅。

表 7 盐湖卤水水化学类型分类方法
Table 7 The classification standard of hydrochemical types in brines

分类系数	碳酸盐型	硫酸盐型		氯化物型
		硫酸钠亚型	硫酸镁亚型	
$K_{n1} = \frac{n \text{CO}_3^{2-} + n \text{HCO}_3^-}{n \text{Ca}^{2+} + n \text{Mg}^{2+}}$	>1	≤1	≤1	≤1
$K_{n2} = \frac{n \text{CO}_3^{2-} + n \text{HCO}_3^- + n \text{SO}_4^{2-}}{n \text{Ca}^{2+} + n \text{Mg}^{2+}}$	≥1	≥1	≤1	<1
$K_{n3} = \frac{n \text{SO}_4^{2-}}{n \text{Ca}^{2+}}$	≥1	≥1	≥1	≤1
$K_{n4} = \frac{n \text{CO}_3^{2-} + n \text{HCO}_3^-}{n \text{Ca}^{2+}}$	≥1	<1 或 >1	<1 或 >1	<1

注: n 表示离子当量

6 相图研究

盐湖化学类型取决于盐湖卤水中主要阳离子 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺ 和主要阴离子 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 的富含程度和相互作用,也就是说不同水化学类型的盐湖具有相应的主要离子组成和水盐平衡体系^[1]。根据上面主要化学成分组成,可以看出尕斯库勒盐湖的主要化学平衡体系为: Na⁺、K⁺、Mg²⁺ // Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O。

将尕斯库勒盐湖盐田卤水、晶间卤水、湖表卤水绘于 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ // Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元体系介稳相图(25℃)^[35]中(图 3)。从中可见,该盐湖卤水分布具有以下几个特征。

- 1) 除个别水样外,卤水样品均分布在硫酸镁和水氯镁石结晶区周缘。
- 2) 盐田卤水大部分分布在含镁矿物结晶区,含镁矿物包括白钠镁矾、硫酸镁、水氯镁石和光卤石。
- 3) 水的分布分为两类,一类为 K⁺ 很低的

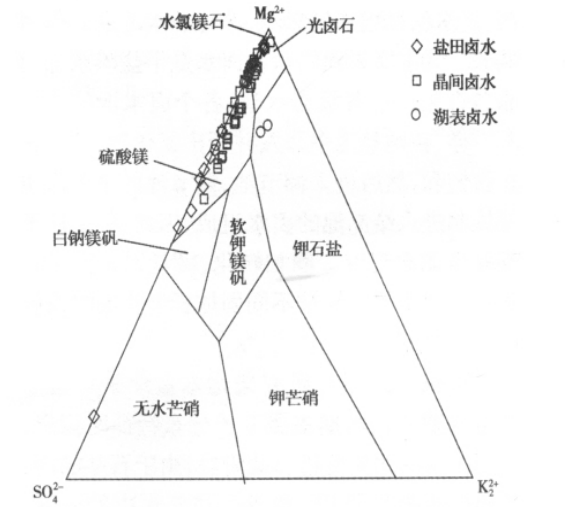


图 3 卤水在 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ // Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元体系介稳相图的分布
Fig. 3 The distribution of all brines in the quinary system metastable phase diagram of Na⁺、K⁺、Mg²⁺ // Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O

卤水,该类卤水刚好都是氯化物型;另一类为 K⁺ 相对较高的卤水,该类卤水刚好都是硫酸镁

亚型。

4) 湖表卤水的分布也有两个区域,分别为位于水氯镁石和硫酸镁共结区以及钾石盐结晶区,二者位置相差较远。

7 讨 论

1) 结合图 1 中盐田卤水、晶间卤水和湖表卤水的分布位置,造成尕斯库勒盐湖晶间卤水中微量元素的分布较均匀,而其它两种类型卤水中微量元素分布均匀性较差的原因可能有 3 个方面。①该盐湖干盐滩面积相对湖表卤水和盐田面积大很多,晶间卤水分布广泛,埋藏于地下而受外界自然条件影响较小,化学成分变化不大,较湖表卤水相对稳定。②湖表卤水因直接出露地表而受大气降水、风力作用和蒸发作用等自然因素影响明显,具有不稳定性,而且本文的湖表卤水样品是在 7、8 月份采集的,属于全年的主要蒸发季节,虽然该时间段降水也多,但降水总量尚不及蒸发量的 4%~5%,因此这段时间补给作用弱,蒸发作用强,风力搅拌作用弱,卤水粘度增加的影响,使得湖水的混合作用减弱。③本文采集的盐田卤水是干盐滩东部的晶鑫钾肥厂内各级卤水池,各个卤水池的功能不一样,在钠盐池中蒸发并析出氯化钠,晒至光卤石饱和,然后进入调节池,调节池的主要作用是控制进入结晶池的卤水组成,因此,每个池子都有可能出现液-固相转化,微量元素由于自身化学性质的差异被不同固体析出相吸附或解析,造成分布不均匀。

2) 张彭熹等^[3]研究柴达木盆地某一盐湖的丰水期和枯水期主要离子分布特征时指出,盐湖卤水演化到自析石盐阶段,由于石盐的固-液相平衡调节了 Cl^- 和 Na^+ 在卤水中的浓度,出现了 Cl^- 和 Na^+ 均匀分布的特征。但是由变异系数、峰态系数和偏差系数可知,尕斯库勒盐湖的 Cl^- 分布均匀,而 Na^+ 分布不均匀,与张彭熹等^[3]研究的结果不一致,可能与盐湖的水化学类型有关。因为张彭熹等^[3]研究的盐湖卤水类型是硫酸镁亚型,而尕斯库勒盐湖的卤水不全是硫酸镁亚型,还有相当部分卤水属于氯化物型,造成氯化物型卤水 Na^+ 分布不均匀。

3) 尕斯库勒盐湖 3 种卤水水化学类型的差异与各自所在区域原始的卤水组成、沉积物盐类矿物组合以及卤水中各元素的溶解度不同等多种因素有关,而后期地表水(主要是湖表水)对不同区域的补给差异也是较为重要的因素之一。晶间卤水之所以有两种不同的水化学类型,与盐湖整体分布分不开。硫酸镁亚型晶间卤水分布在干盐滩东部,虽然靠近晶鑫钾肥厂的盐田卤水,但是盐田卤水与晶间卤水分离,二者没有水力联系,而且该区域盐层薄,远离盐类沉积中心,故该区域的卤水变质程度浅。氯化物型晶间卤水分布在干盐滩西部,该区域盐层厚,靠近湖表卤水,晶间卤水和湖表卤水之间有水力联系,深受湖表卤水的影响,因此该区的卤水水化学类型与湖表卤水一致,即呈氯化物型。

4) 湖表卤水在化学平衡体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 中的位置明显差别,主要是因为位于软钾镁矾结晶区左边的两个水样是 2011 年在该盐湖南面靠近岸边约 5 m 取的,位于光卤石结晶区附近的水样是 2010 年按照网格在盐湖内部取的。2011 年的两个水样的 Mg^{2+} 含量偏低, SO_4^{2-} 较高,水化学类型为硫酸镁亚型,而 2010 年水样的 Mg^{2+} 含量较高, SO_4^{2-} 较低,水化学类型为氯化物型。2011 年在湖边采取的卤水受岸边降雨冲刷带入的悬浮物和颗粒物影响比较大,而湖里卤水远离湖岸,造成二者在物质成分和水化学类型上有一定差异。

8 主要结论

1) 尕斯库勒盐湖微量离子的均匀性:晶间卤水 > 湖表卤水 > 盐田卤水;主要离子的均匀性:湖表卤水 > 晶间卤水 > 盐田卤水。

2) 尕斯库勒盐湖卤水可划分为硫酸镁亚型和氯化物型两类,而没有发现硫酸钠亚型和碳酸盐型。

3) 尕斯库勒盐湖盐田卤水、晶间卤水、湖表卤水在 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系介稳相图中的位置各异,表明各类卤水在演化阶段上存在较大差别。

参考文献:

- [1] 郑喜玉,张明刚,等. 内蒙古盐湖[M]. 北京: 科学出版社,1992: 58-75.
- [2] 郑绵平. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 2001, 20(2): 181-189.
- [3] 张彭熹. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社,1987: 1-13.
- [4] 郑绵平,向军,魏新俊,等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 科学技术出版社,1989: 1-431.
- [5] 陈克造. 中国盐湖的基本特征[J]. 第四纪研究,1992(3): 193-202.
- [6] 郑喜玉,李秉孝,高章洪,等. 新疆盐湖[M]. 北京: 科学出版社,1995: 69-98.
- [7] 郑喜玉,张明刚,徐昶,等. 中国盐湖志[M]. 北京: 科学出版社,2002: 3-28.
- [8] Zheng M P, Liu X F. Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China [J]. Aquat Geochem, 2009(15): 293-320.
- [9] 刘振敏. 腾格里沙漠地区水化学特征[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(1): 41-48.
- [10] 李博昀,刘振敏,徐少康,等. 腾格里沙漠地区盐湖卤水水化学特征[J]. 化工矿产地质, 2002, 24(1): 33-38.
- [11] 李博昀,刘振敏,徐少康,等. 腾格里沙漠地区盐湖钾盐资源特征[J]. 盐湖研究, 2002, 10(3): 18-23.
- [12] 郑喜玉,刘建华. 新疆盐湖卤水成分及其成因[J]. 地理学报, 1996, 16(2): 115-123.
- [13] 马万栋,马海州. 塔里木盆地西部卤水地球化学特征及成钾远景预测[J]. 沉积学报, 2006, 24(1): 96-106.
- [14] 马万栋,孙国芳. 塔里木盆地西部盐矿点卤水地球化学特征及成钾预测[J]. 中国地质, 2007, 34(4): 636-641.
- [15] 谭红兵,马万栋,马海州,等. 塔里木盆地西部古盐矿点卤水水化学特征与找钾研究[J]. 地球化学, 2004, 33(2): 152-158.
- [16] 刘成林,焦鹏程,王弼力,等. 新疆罗布泊第四纪盐湖上升卤水流体及其成钾意义[J]. 矿床地质, 2003, 22(4): 386-392.
- [17] 陈克造,杨绍修,郑喜玉. 青藏高原的盐湖[J]. 地理学报, 1981, 36(1): 13-21.
- [18] 郑绵平,刘文高,向军,等. 论西藏的盐湖[J]. 地质学报, 1983(2): 184-194.
- [19] 乜贞,卜令忠,郑绵平,等. 西藏扎布耶碳酸盐型盐湖卤水相化学研究[J]. 地质学报, 2010, 84(4): 587-592.
- [20] 王海雷,郑绵平. 青藏高原湖泊水化学与盐度的相关性初步研究[J]. 地质学报, 2010, 84(10): 1517-1522.
- [21] 谭红兵,曹成东,李廷伟,等. 柴达木盆地西部古近系和新近系油田卤水资源水化学特征及化学演化[J]. 地理学报, 2007, 9(3): 313-320.
- [22] 高东林,马海州,张西营,等. 西台吉乃尔盐湖地下卤水的赋存特征[J]. 盐湖研究, 2006, 14(2): 1-6.
- [23] 张西营,马海州,高东林,等. 柴达木盆地西台吉乃尔盐湖矿区卤水水化学特征[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 12-20.
- [24] 张西营,马海州,高东林,等. 采卤初期西台吉乃尔盐湖矿区卤水中钾、锂、硼水化学动态变化[J]. 湖泊科学, 2007, 19(6): 727-734.
- [25] 柳大纲,陈敬清,张长美. 柴达木盆地盐湖类型和水化学特征[J]. 盐湖研究, 1996, 4(3-4): 9-19.
- [26] 刘勇平,周敬,韩凤清,等. 青海可可西里东部盐湖水化学及沉积特征初步研究[J]. 盐湖研究, 2009, 17(3): 10-16.
- [27] Lowenstein T K, Risacher F. Closed basin brine evolution and the influence of Ca-Cl inflow waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile [J]. Aquat Geochem, 2009(15): 71-94.
- [28] Lowenstein T K, Spencer R J, Zhang P X. Origin of ancient potash evaporates: Clues from the modern nonmarine Qaidam basin of Western China [J]. Science, 1989(245): 1090-1092.
- [29] 李亚文,蔡克勤,韩蔚田. 四川盆地三叠系蒸发岩的变质作用与富钾卤水的成因[J]. 现代地质, 1998, 12(2): 222-228.
- [30] 林耀庭,何金权,王田丁,等. 四川盆地中三叠统程度盐盆富钾卤水地球化学特征及其勘查开发前景研究[J]. 化工矿产地质, 2002, 24(2): 72-84.
- [31] 林耀庭,姚有成,康正华,等. 四川宣达盐盆富钾富矿卤水地球化学特征及资源意义研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 8-18.
- [32] 高世扬. 运城盐湖制盐工艺过程及其制盐史的研究[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3-4): 1-15.
- [33] 王丽娜,许建新,闵秀云,等. 尕斯库勒盐湖卤水模拟自然蒸发试验研究[J]. 盐湖研究, 2011, 19(3): 26-30.
- [34] 樊启顺,马海州,谭红兵,等. 柴达木盆地西部卤水水化学特征与找钾研究[J]. 地球学报, 2007, 28(5): 446-455.
- [35] 金作美,肖显志,梁式梅. $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+})$, $(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$ H_2O 五元体系介稳相图平衡研究[J]. 化学学报, 1980, 38(4): 313-321.

(下转第 37 页)

nesium chloride hexhydrate purification by recrystallization has been revealed and analyzed. The researches showed that the validation of recrystallization in chemical reagent purification is not absolute. Though the content of impurity in most chemical reagent is very low, the kinds of reagent and impurities are still a crucial factor in the recrystallization process. For $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chemical reagent in which NaCl is as the major impurity, the recrystallization method is valid only if the content of impurity is lower than a critical value. Otherwise, the purity of the product of recrystallization will be even worse.

Key words: Phase diagram simulation; Magnesium chloride; Purification by recrystallization

(上接第 23 页)

Priliminary Study of the Hydrochemical Characteristics of Brines in the Gas Hure Salt Lake ,Qinghai Province

YE Chuan-yong^{1 2} ,WANG Zhi-ming^{1 2} ,ZHAO Shi-qin^{1 2} ,HAO Wei-lin^{1 2} ,LIN Xiao-bin^{1 2} ,HAN Jun^{1 2}

(*Beijing Research Institute of Uranium Geology ,Beijing ,100029 ,China;*

*CNNC Key Laboratory of Uranium Resources Exploration and Evalution Technology ,
Beijing ,100029 , China)*

Abstract: Based on the hydrochemical composition, hydrochemical type and metastable phase diagram, this paper priliminary discussed the hydrochemical characteristics of three types brines(salt-bond brine, intercrystalline brine and superficial brine) in the Gas Hure Salt Lake. The average contents of Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- existed in three types brines were all higher than those in Qaidam Basin's brines, while salt-bond brine higer than intercrystalline brine and superficial brine. However, K^+ and Na^+ were reversely. The trace elements' uniformity, intercrystalline brine > superficial brine > salt-bond brine; the major ions' uniformity, superficial brine > intercrystalline brine > salt-bond brine. The results showed that the brines belongs to chloride type and magnesium sulphate subtype, none of sodium sulphate subtype and carbonate type. Among all of the brines, salt-bond brine belong to chloride type; intercrystalline brine belong to chloride type and magnesium sulphate subtype, magnesium sulphate subtype account for 41.7% and chloride type account for 58.33%; most of the superficial brine belong to chloride type. In a word, brines underwent relatively deep metamorphose, salt-bond brine > superficial brine > intercrystalline brine. The location of three types brines in quinary system metastable phase diagram of Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O were quite differently. There existed a great difference at the evolution stages.

Key words: Gas Hure salt lake; Brines; Hydrochemical composition; Hydrochemical type; Metastable phase diagram