

湖泊硼含量和盐度关系模拟实验研究

唐云凤¹ 伊帆² 吴驰华¹

(1. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059)

2. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要: 古盐度是恢复古环境, 认识气候、环境干湿变化过程的一种重要方法。自然界水体中硼的含量是盐度的线性函数, 而粘土矿物从水体中吸收的硼含量与水体的盐度有关, 以此为依据, 采集尕斯库勒湖湖水进行湖水盐度与硼含量关系的实验研究与探讨, 证明湖相沉积物中粘土的硼含量可用来估算沉积初期湖泊水体的盐度, 硼可作为反映湖泊水体盐度的一个较好的指标。

关键词: 湖水; 粘土; 盐度; 硼含量; 吸附实验

中图分类号: P512.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)02-0014-08

古盐度不仅能恢复古环境, 同时也能从区域盐度变化历史中识别出区域气候变化, 为古气候的重建提供一个有效的指标。其中的一个关键点和难点是古气候要素的定量化复原, 准确的预测需要古气候要素研究从定性走向定量。

在全球变化的研究中, 湖面变化是气候变化对湖泊影响过程的直观体现, 它对自然环境变化具有重要的指示意义, 因而受到广泛地重视。在内陆干旱、半干旱地区, 湖泊尤其是封闭湖泊的盐度取决于流域降水、径流和蒸发量的平衡关系、变化过程。湖水古盐度的定量反演, 可以促进过去全球变化研究由定性走向定量^[1-4]。古盐度的研究方法目前较常用的主要有: 应用古生物、岩矿和古地理资料定性描述水体盐度; 应用常量元素同位素和微量元素地球化学方法定量划分水体盐度; 应用孔隙流体或液相包裹体直接测量盐度; 应用沉积磷酸盐和粘土矿, 通过湖水盐度与湖面变化之间的反向相关, 利用湖水盐度随时间变化定量计算古盐度等^[5-6]。

早在 20 世纪 30 年代, Goldschmid 和 Peter 就提出可以利用微量元素硼作为泥质岩沉积物的古盐度标志, 为古盐度定量计算提供了基础。

以后 Landergren 进一步肯定了这一观点, 并阐明硼和沉积环境古盐度有直接关系, 且沉积岩中硼大多数存在于粘土矿物中。Frederickson 和 Reynold 则证明在现代海水中溶解的硼和盐度存在着相关性^[14]。随后一些学者也证实了水体盐度与沉积物中硼含量有关^[15-17]。对于海洋沉积物中硼含量和盐度关系的研究已经较多, 但对湖泊硼含量和盐度关系的研究还比较少。由于湖泊沉积物和海洋沉积物中的硼含量存在很大的差异, 且湖泊水体的盐度变化是陆地气候变化的直接体现, 它能如实反映陆地的区域气候变化。因此, 对湖泊硼含量与盐度关系的研究对古环境、古气候的恢复也具有十分重要的意义。

目前利用湖泊沉积进行环境演变研究已成为十分活跃的领域, 湖泊沉积具有沉积连续、沉积速率大、分辨率高、信息量丰富、地理覆盖面广的特点。利用湖泊沉积记录重建不同时间尺度的古气候与古环境演变的研究, 也愈来愈受到重视^[7]。

我国地域广阔、自然环境区域分异明显, 湖泊沉积记录的环境演变研究, 对推动全球变化研究具有积极的作用。特别是青海、西藏等地

收稿日期: 2009-12-15 修回日期: 2009-12-31

基金项目: 教育部博士点基金项目 (20060616005) 资助

作者简介: 唐云凤 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为沉积学。

湖泊较多, 青海、西藏湖泊古盐度的研究, 对重建青藏高原的古气候、古环境变化具有极其重要的意义。本文通过采集青海尕斯库勒湖水, 模拟天然湖水环境进行硼的吸附实验, 运用地球化学方法, 对沉积初期湖泊水体盐度和沉积物中硼含量的关系进行研究与探讨。

1 材料、测试与结果

1.1 样品采集与选取

湖水样品于 2008 年 8 月采集于青海省海西蒙古族藏族自治州花土沟镇境内的尕斯库勒湖(见图 1), 地理坐标为北纬 $37^{\circ}57' \sim 38^{\circ}11'$,

东经 $90^{\circ}40' \sim 91^{\circ}10'$ 。是一个以石盐、芒硝沉积为主的盐湖。湖表卤水水化学类型属硫酸镁亚型, 其矿化度为 333.2 g/L , 相对密度 1.2212 , pH 值 $7.56^{[8-9]}$ 。本次实验采集湖中上层澄清水样进行实验。

在各类沉积岩中粘土与页岩中硼的含量较高, 砂岩、灰岩和白云岩等岩石含硼量较低。而在常见的粘土矿物中, 海绿石对硼的吸附能力最强, 伊利石次之, 高岭石最弱, 蒙脱石及绿泥石对硼的吸取量则介于伊利石和高岭石之间。粘土矿物对硼的吸附还与沉积物的粒级大小有关系。周仰康等指出, 小于 $2\mu\text{m}$ 的粘土矿物, 表面积大, 具有较强的吸附硼的能力, 能够较好地反映介质的盐度变化^[19]。

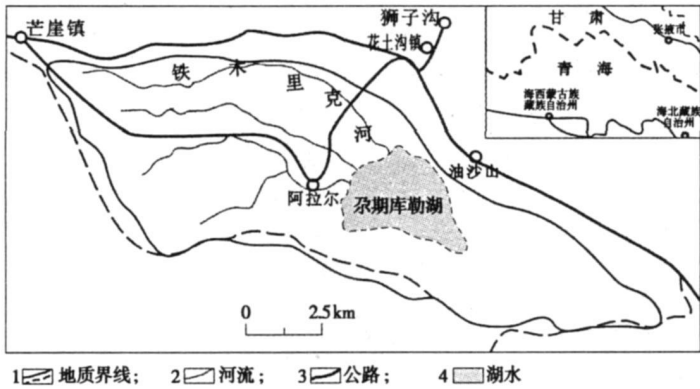


图 1 尕斯库勒湖地质略图
Fig 1 Geological scheme of Gas Hure saline lake

虽然在粘土矿物中海绿石含硼量比伊利石要高, 而且又是较好的指相矿物, 但它在沉积物中的分布比较局限, 不如伊利石分布普遍。因此本次实验选用纯伊利石(过 200 目筛)进行实验, 样品经 X 射线衍射分析检验(图 2), 证明伊利石纯度高, 结晶好。

1.2 分析测试

微量硼的分析方法主要有分光光度法、扫描指示波极谱法、离子选择电极法、光谱法等, 每种方法都有一定的适用范围和对象。硼是易挥发元素, 在化学处理分解样品中极易挥发造成损失。此外在分析过程中很易受到含硼玻璃器皿及试剂的污染, 造成较大的空白, 使检出限

受到影响。近年来, 硼的光谱法分析在避免挥发损失和降低空白方面, 取得了较大的进步, 使其精确度和准确度得到不断的提高, 为古盐度的定量计算提供了更为可靠的依据。本次实验采用封闭酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法^[11-12]对样品进行测定。该方法的检出限为 $2.61\mu\text{g/g}$, 能满足本次实验对样品分析的准确度和精密度的需要。

将采集回来的盐湖水样品用蒸馏水稀释成不同盐度(见表 1)置于三角烧瓶中, 每 250 mL 溶液中加入 5 g 纯伊利石, 密封于阴凉处。每天进行人工震荡, 常温下 (20°C) 使其自然吸附硼 60 d 同时附带样品空白。

将溶液与伊利石分离后, 分别测定其中硼

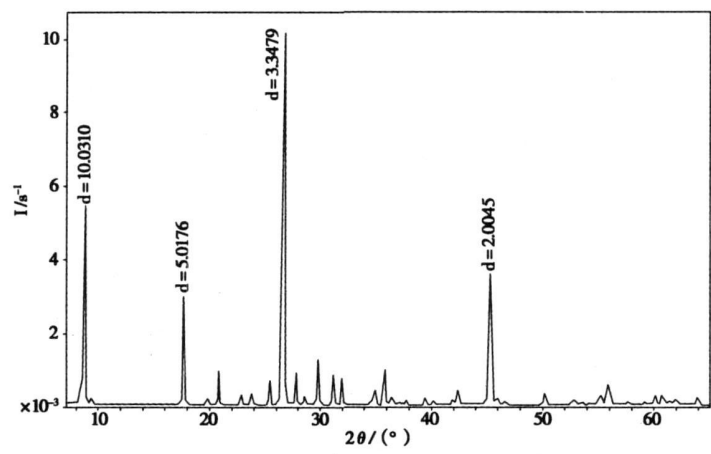


图 2 伊利石的 X射线衍射图谱
Fig 2 XRD pattern of illite

含量及其溶液的盐度。分离后的粘土矿物需用二次蒸馏水清洗数次(7~8次),尽量冲洗掉粘土矿物表面残留的硼。粘土冲洗干净后放入烘箱中低温(60℃)烘干 12 h。溶液和粘土中硼含量均采用电感耦合等离子发射光谱法进行分析和测定。

由于实验条件及试验时间限制,粘土矿物间接选取了 15 件进行测定。其中 1 件样品实验过程受到污染,结果不可信而删除。实际测定 14 件粘土矿物。水样实测 28 件。

表 1 溶液盐度及溶液和伊利石中硼含量
Table 1 The solution salinity and boron content in solution and illite

编号	盐度 /‰	pH	溶液中硼 / (mg/L)	粘土中硼 / 10 ⁻⁶	吸附硼 / 10 ⁻⁶
1	0.0	8.28	0.02	26.964	0
2	2.0	8.79	2.50		
3	3.0	8.74	5.56	29.431	2.467
4	3.5	8.77	6.80		
5	4.0	8.67	9.10		
6	4.9	8.68	10.50		
7	5.0	8.50	11.40	32.622	5.658
8	6.2	8.50	14.70		
9	6.2	8.55	14.00	36.426	9.462
10	7.3	8.44	17.60		
11	10.0	8.29	25.00	38.868	11.904
12	10.0	8.30	25.30		
13	11.0	8.22	28.00	41.871	14.906
14	11.8	8.13	31.30	42.221	15.257
15	13.8	8.03	36.10		
16	15.1	7.94	41.70	42.171	15.206
17	16.4	7.85	45.40		
18	16.6	7.87	46.50	41.245	14.280
19	17.8	7.77	50.00		
20	18.1	7.76	50.10	36.126	9.162
21	20.5	7.61	57.10		
22	20.5	7.62	58.00	35.322	8.358
23	21.2	7.55	60.50		
24	23.7	7.40	71.00	42.537	15.573
25	25.4	7.33	74.50		
26	27.5	7.16	81.70	42.064	15.100
27	27.9	7.17	82.90		
28	32.8	6.98	91.20	46.115	19.151

1.3 分析结果

实验分析结果见表 1。盐度为 0.0‰ 时, 加入的伊利石仍含有 2.696×10^{-5} 的硼, 随着盐度的增加, 粘土中硼的含量也随之增加。盐度在 11.8‰ 处时, 硼含量达最大值; 小于 11.8‰ 的硼含量与盐度正相关, 大于 11.8‰ 的硼含量则趋于平稳, 略有上升趋势。而溶液中硼含量与盐度线性正相关。

2 讨 论

2.1 溶液中硼与盐度的关系

根据分析结果得出溶液中硼含量与盐度关系(图 3)。粘土吸附硼后, 溶液中硼含量随着盐度的增加而增加, 二者呈良好线性关系。Frederickson 等^[14]对墨西哥湾及附近环境进行了硼和盐度的关系研究, 表明自然水体中硼和盐度存在线性相关性(图 4)。Couch 通过对北大西洋、太平洋东北部、墨西哥湾等地的研究, 也证明现代海水中的硼含量与水体中的盐度存在线性关系。

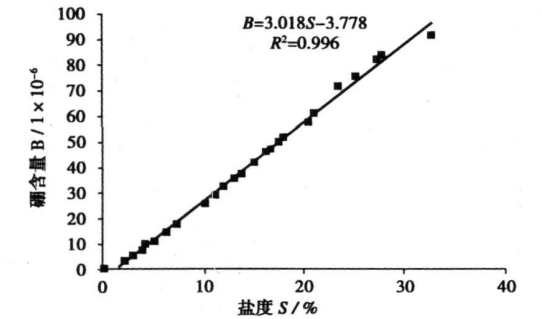


图 3 溶液中硼与盐度的关系
Fig 3 The relationship between boron content and solution salinity

将尕斯库勒湖、墨西哥湾海水中硼和盐度的关系进行对比(图 4), 表明自然水体中硼和盐度虽然存在线性相关性, 但环境不同其曲线斜率也不完全相同。因此, 不同环境下(湖相、海相)硼和盐度的线性关系不能用统一的公式来表达。海洋中硼和盐度的关系式不能反映湖

泊中硼和盐度的关系。且不同区域不同气候、条件下的湖泊之间, 其硼和盐度的关系也可能不一样。

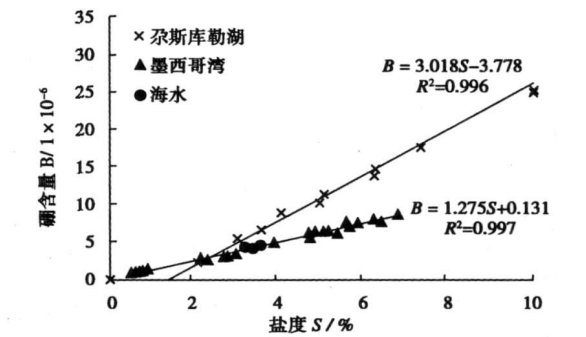


图 4 湖泊海洋等环境中硼与盐度的关系
Fig 4 The relationship between boron content and salinity in lakes or seas

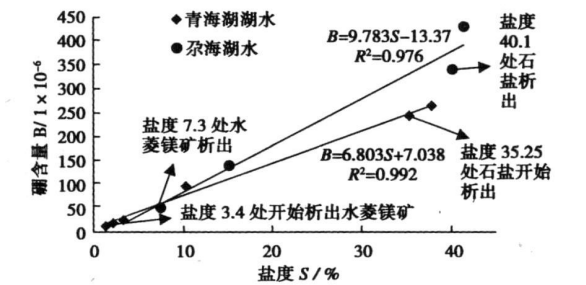


图 5 青海湖湖水硼与盐度的关系
Fig 5 The relationship between boron content and salinity in Qinghai Lake

用青海湖湖水及尕海湖水进行天然蒸发实验^[18], 在一定的盐度下有水菱镁矿和石盐析出, 其液相中硼与盐度仍保持良好的线性关系(图 5)。硼在水溶液中, 特别是含 Cl^- 、 OH^- 、 Na^+ 等组分的溶液中, 是一个很活跃的元素, 可长期停留在水溶液中。湖水天然蒸发实验(图 5)及本次实验(表 1、图 3)在一定程度上反映出湖泊水体的演化过程, 表明在湖泊水体中硼可随着湖水的蒸发浓缩而富集, 也可因为河流、雨水的补给而稀释。因此, 硼的含量变化可以反映古盐湖卤水演化和浓缩过程。

2.2 粘土中硼与盐度的关系

一些研究者认为硼被粘土矿物吸附, 很可能是硼进入矿物晶格内部取代了硅和铝^[14-16]

随后 Couch 等进一步证实硼的吸附过程不可逆,且硼被粘土矿物吸附分为两步,快速吸附固定在粘土矿物晶格表面,再缓慢进入矿物四面体结构内部。

实验分析结果(表 1)表明,粘土中硼含量总体上是随着溶液盐度的增加而增加, Couch 等的实验也都得到了类似的结果。 Couch 认为,盐类可促使硼酸离解。在硼的吸附过程中,盐类可促进硼在溶液中以硼酸离子的形式存在而进行反应。因此盐类物质的存在有利于粘土对硼的吸附。

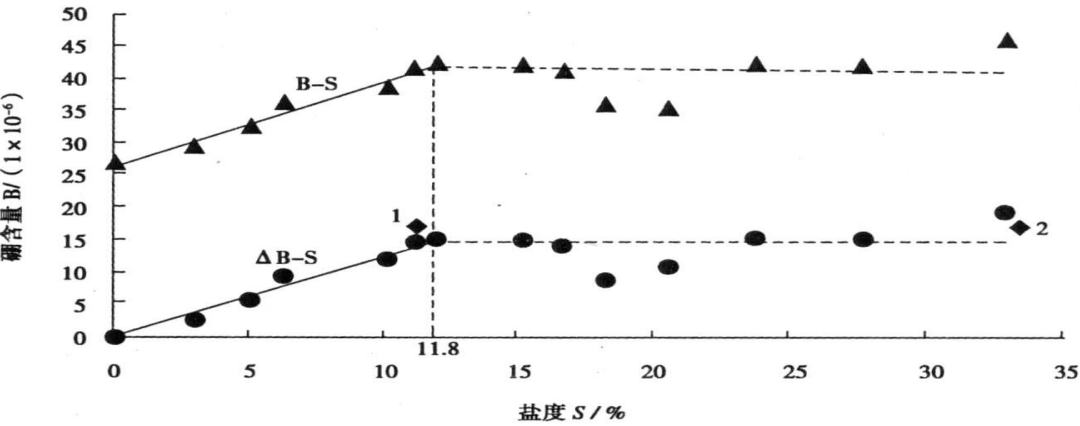
粘土中总硼 (B) 含量及粘土中吸附硼 (ΔB) 含量与盐度的关系见图 6。盐度在 11.8‰ 以下硼含量与盐度呈良好的线性正相关,到达 11.8‰ 处,粘土中硼含量达最大值,在大于 11.8‰ 后硼值则趋于平稳。这可能是由于当盐度到达 11.8‰ 后伊利石对硼的吸附在常温常压下基本达饱和,随着盐度的增加吸附硼的值变化很小。

Couch 的吸附试验^[19]表明,粘土对硼的吸附量取决于溶液中硼的含量、盐度、温度和吸附

时间。在自然环境中盐度和水体中硼含量存在一定的相关性,且因区域不同水体盐度和硼含量的关系式也不相同,因而粘土对硼的吸附量还受水体盐度和硼含量之间关系的影响。

Couch 的吸附实验中(图 6 中 1、2), 温度和吸附的时间一定,溶液盐度低而硼含量较高与溶液盐度高而硼含量较低时的吸附硼的值相同。对于不同的水体盐度和硼含量的关系,吸附硼的值可能一样,因而分区域研究水体盐度和硼含量的关系尤为重要。

粘土对硼的吸附还受 pH 值大小的影响。 Keren^[5] 的实验中表明,在一定的条件下粘土对硼的吸附在碱性环境下 (pH 接近 9.0~9.7) 达最大值。这是由于粘土对 $B(OH)_4^-$ 的吸附能力比对 $B(OH)_3$ 吸附能力强。本次实验 pH 值随着吸附硼的值增大而减小,溶液由碱性逐渐转变为中性,表明随着吸附硼的值的增大,溶液中 OH^- 离子不断减少,阻碍了硼与之结合形成更加易被粘土吸附的 $B(OH)_4^-$ 。因此,随着溶液中 pH 值的减小,粘土对硼的吸附也就受到限制。



- 1. 1.0 mol $CaCl_2$ (盐度为 11.1‰), 0.1 mol HBO_3 (B 为 1.080×10^{-6}), 60℃, 30 d ΔB 为 17×10^{-6}
- 2. 3.0 mol $CaCl_2$ (盐度为 33.3‰), 0.001 mol HBO_3 (B 为 10.8×10^{-6}), 60℃, 30 d ΔB 为 17×10^{-6}

图 6 总硼、吸附硼与盐度的关系
Fig 6 The relationship among total boron, absorption boron and salinity

综上所述,粘土对硼的吸附量除了受溶液中硼的含量、pH 值、盐度、温度和吸附时间影响外,还取决于溶液中硼含量与盐度的关系。

由于吸附硼的值受多个因素影响,因此本次实验盐度大于 11.8‰ 以后的数据需要进一

步的测试来论证。盐度小于 11.8‰ 以下的实验数据表明在一定的条件(盐度 11.8‰)下,硼的吸附值主要取决于溶液盐度和它的硼含量。本次试验采集的尕斯库勒湖湖水中硼含量约为 1.07×10^{-4} ,湖水盐度相对较高,湖水盐度和硼

含量的这种关系也就限制了湖泊中粘土对硼的吸附值大小。由于实验条件及时间限制, 此次实验主要讨论了盐度在 11.8‰ 以下的实验数据。

在实验分析结果中 (表 1、图 6) 盐度为 0.0‰ 时, 粘土中仍含有 2.696×10^{-5} 的硼, 这是实验所用粘土中硼的背景值, 这意味着即使在盐度较低的淡水沉积物中也可能含有较高的硼。这些硼估计是从以前的沉积旋回中继承下来的, 是由物源区决定的。因此, 利用微量元素硼定量计算古盐度时, 需考虑硼的环境背景值。尽管各个地区的地质背景和物质来源不同, 硼含量差别也较大, 但在同一个地区它的变化却主要受盐度影响。就整个含盐系 (或 级旋回) 而言, 硼的含量变化代表了古盐湖卤水演化和浓缩过程^[19]。在实际应用中可以根据区域不同, 采用各区域硼的环境背景值进行校正计算, 能更准确的反应该区域的古盐度变化。

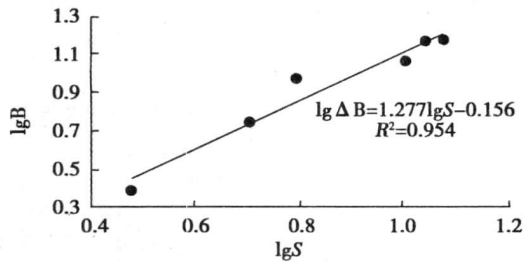


图 7 吸附硼与盐度的对数关系

Fig 7 The logarithmic relationship between boron content and salinity

柴达木盆地内气候干旱, 多风少雨, 具有高原荒漠的气候特征。盆地内的湖泊也都具有自身的特点。尕斯库勒湖湖水的盐度较高而硼含量却相对较低, 这类盐湖在柴达木盆地及其它地区都存在, 如巴龙马海湖、茶卡盐湖、希里沟盐湖等。对尕斯库勒湖地区硼和盐度的关系研究则反映了这一类湖泊的特征。

根据本次实验数据可推算出吸附硼与盐度的关系式 (图 7), 由此得出佛伦德奇吸收方程 $\lg B = C_1 \lg S + C_2$ 。式中 C_1 为 1.277, C_2 为 -0.156 则吸附硼与盐度的关系式为 $\lg B = 1.277 \lg S - 0.156$ 式中 ΔB 为去掉粘土中硼的背景值后硼的吸附值 (单位为 10^{-6}), S 为盐度

(%)。本次实验讨论的是盐度在 11.8‰ 以下的实验数据, 主要反映了盐度在 0.0‰ ~ 11.8‰ 之间的湖相沉积物中粘土硼含量和盐度的关系。

3 小 结

溶液中硼含量随着盐度的增加而增加, 两者呈良好线性关系, 且不同环境下 (湖相、海相) 硼和盐度的线性关系也不相同; 粘土从溶液中吸附的硼随着盐度的增加而增加, 二者存在一定的相关性; 吸附硼的值还受到溶液中硼含量和盐度关系的制约; 沉积物中的硼有从以前的沉积旋回中继承下来的部分, 利用微量元素硼定量计算古盐度时, 需考虑硼的环境背景值。

由于硼元素与盐度的相关性, 在一定程度上反映了沉积水体盐度, 并且在各种地球化学分析方法中, 硼元素是比较容易确定的一种元素, 虽然一般在湖相沉积物中硼含量比较低, 但在同一个地区它的含量变化仍然可以反映其沉积时的水体盐度。因而, 湖相沉积物中粘土的硼含量也可以作为反映湖泊水体盐度的一个较好指标。

本实验得出吸附硼与盐度关系式为 $\lg B = 1.277 \lg S - 0.156$ 适用盐度范围为 0.0‰ ~ 11.8‰。它反映了尕斯库勒湖这一类湖水盐度较高而硼含量相对较低的湖泊及其沉积物的特征。

4 注意问题

根据本次实验及前人总结经验对利用硼元素反映古盐度需注意以下问题^[5, 13, 20-21]:

- 1) 实验室为理想环境, 实验结果可反映沉积初期水体盐度和沉积物中硼含量的关系, 而不能反映成岩变化后的情况。
- 2) 粘土矿物对硼的吸附能力各不相同, 且自然环境中矿物也不可能是单一存在的, 因而分析时必须考虑矿物的成分和其成岩作用。一般认为伊利石吸附硼的能力是蒙脱石或绿泥石的 2 倍, 是高岭石的 4 倍。因此, 实际计算时必

须考虑其矿物学成分。Walker提出了“相当硼”的概念,利用伊利石粘土岩的理论,用 K_2O 浓度与样品的实测 K_2O 含量之比值对样品的硼含量进行校正。Couch提出“校正硼”,考虑了伊利石、蒙脱石和高岭石对硼的吸附作用的影响,利用不同粘土矿物的含量及其对硼吸收强度的差异性来校正实测样品中硼含量。

3)由以前风化期间形成的粘土矿物堆积而成的沉积物可能含有与前期环境而不是同期环境相平衡的硼,即实际应用中需考虑沉积物的地质背景。

4)硼的吸附与矿物的粒级有关。矿物越细,硼含量就越高,因此分析样品时必须考虑矿物的粒度情况。

5)存在的有机物质在某种程度上可成为粘土颗粒的外衣,从而妨碍了硼的正常掺杂,这在富含有机物的泥岩中尤为重要。

参考文献:

[1] 曾承,安芷生,刘卫国,等. 湖泊沉积物记录的湖水古盐度定量研究进展[J]. 盐湖研究, 2007, 15(4): 13—19.

[2] 曹建廷,段学军,王苏民. 近 800 a来内蒙古岱海湖水的盐度定量及其气候意义[J]. 地学前缘, 2002, 9(1): 187—192.

[3] 孙占东,姜加虎,王润. 岱海水盐变化原因及影响研究[J]. 干旱区研究, 2006, 23(2): 264—268.

[4] 张振克,王苏民. 中国湖泊沉积记录的环境演变: 研究进展与展望[J]. 地球科学进展, 1999, 12(4): 417—422.

[5] 游海涛,程日辉,刘昌岭. 古盐度复原法综述[J]. 世界地质, 2002, 21(2): 111—117.

[6] 李成风,肖继风. 用微量元素研究胜利油田东营盆地沙河街组的古盐度[J]. 沉积学报, 1988, 6(1): 100—107.

[7] 伊海生,时志强,朱迎堂,等. 利用泥质岩硼含量重建过去湖泊古盐度和湖面变化历史[J]. 湖泊科学, 2009, 21(1): 77—83.

[8] 郑喜玉,张明刚,徐昶,等. 中国盐湖志[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 167.

[9] 张彭熹,等. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 206—208.

[10] 周仰康,何锦文,王子玉. 硼作为古盐度指标的应用[C] //沉积学和有机地球化学学术会议论文选集. 北京: 科学出版社, 1984: 55—57.

[11] 杨红霞,马新荣,李冰,等. 电感耦合等离子体光谱/质谱法测定环境样品中的硼[J]. 岩矿测试, 2004, 23(4): 273—277.

[12] 李冰,马新荣,杨红霞,等. 封闭酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 241—247.

[13] 张湘君. 利用硼作为古环境指标的探讨[J]. 海洋与湖沼, 1987, 18(6): 583—588.

[14] Frederickson A F, Reynolds Jr R C. Geochemical method for determining paleosalinity[C] //Clays and clay minerals proceedings of the eighth national conference, London: Pergamon press, 1960: 203—212.

[15] Keen R, Mezaman U. Boron Adsorption by Clay minerals using a Phenomenological Equation[J]. Clays and Clay Minerals, 1981, 29(3): 198—204.

[16] Couch E L, Grim R E. Boron Fixation by Illites[J]. Clays and Clay Minerals, 1968, 16(3): 249—256.

[17] Bohor B F, Gluskoter H J. Boron in illite as an Indicator of paleosalinity of Illinois coals[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1973, 43(4): 945—956.

[18] 中国科学院兰州分院,中国科学院西部资源环境研究中心. 青海湖近代环境的演化和预测[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 17—27.

[19] 刘群,李银彩,阎东兰,等. 中国中、新生代陆源碎屑—化学岩型盐类沉积[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1987: 57—60.

[20] 杨锐. 微量元素硼的环境意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1993, 13(3): 91—96.

[21] 李进龙,陈东敬. 古盐度定量研究方法综述[J]. 油气地质与采收率, 2003, 10(5): 1—3.

Simulation Experiment of Relationship between the Boron Content and Salinity in the Lake

TANG Yun-feng¹, YI Fan², WU Chi-hua¹

(1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China;

2. College of Materials and Chemistry, Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu, 610059, China)

Abstract: It is an essential method using paleosalinity to reestablish paleoenvironment, paleoclimate and paleoenvironmental evolution. There is a linear relationship between the boron content and salinity in the nature water, and the content of boron absorbed from the nature water by clay mineral is related to water salinity. The paper discusses the relationship between the boron content and salinity in the water of Gas Hure saline lake. It is concluded that the boron content of clay minerals in sediment can be used to evaluate the lake salinity at initial depositing stage.

Key words: Lake water; Clay; Salinity; Boron content; Adsorption experiment