

莱州湾沿岸地下卤水的化学组成

宁劲松, 于志刚, 江雪艳

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 2002 年 9 月采集了莱州湾沿岸地下卤水样品。分析结果表明, 这些卤水来源于海水, 但两者间已有了一定的差别。在卤水形成及以后的变化过程中, 水-围岩间发生了明显的物质交换作用, 其中对 K^+ 的影响最大, 进而推出海水与粘土的交换是 K^+ 从海洋输出的重要形式。

关键词: 莱州湾; 地下卤水; 海水; 粘土; 物质交换

中图分类号: P736.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2005)11-0013-05

我国莱州湾沿岸蕴藏着丰富的地下卤水, 它属于第四纪滨海相地下卤水。多次的研究证明^[1-5], 卤水来源于海水, 但浓度却远高于海水, 有的浓度高达海水的 6 倍多。地下卤水的形成过程是由其所处的地理环境决定, 莱州湾周围坡度平缓, 滩涂广阔, 这里频繁发生的风暴潮和每日的涨落潮可以影响很大的区域范围; 华北地区在第四纪期间长期处于干旱状态, 这种独特的自然地理环境为地下卤水的发育创造了良好的条件。

地下卤水保持了海水的某些基本性质, 各主要离子的氯度比值与正常海水中各主要离子的氯度比值可以进行比较。卤水形成后, 以间隙水的形式赋存于含水层内, 由于长期处于封闭状态, 不能与大气交换, 因此处于一种还原状态。这时的液相与固相长期接触, 出现了相互作用和物质交换等过程^[6-9]。由此看来, 地下卤水与海洋中的沉积物间隙水有相似的存在环境, 可以把地下卤水作为研究对象模拟沉积物间隙水中发生的物理、化学过程。因此, 对卤水进行深入的研究, 有着重要的科学意义。韩有松等人^[1-5]已从地质角度对地下卤水进行了广泛的研究。作者首次系统地化学方面研究第四纪地下卤水, 实验发现, 地下卤水与周围粘土的离子交换过程中, 对 Ca^{2+} 、 K^+ 影响较大, 尤其是对 K^+ 。

1 取样与分析

2002 年 9 月在山东莱州湾沿岸寒亭、岔河和羊口 3 个盐场共采集 12 个地下卤水样品, 采样站位布设见图 1。样品用盐酸处理过的聚乙烯瓶盛装, 密封保存。尽快对卤水的主要成分进行化学分析, HCO_3^- 采用酸碱滴定法, Cl^- 采用银量法, K^+ 、 Na^+ 采用原子吸收光度法, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 采用 EDTA 络合滴定法^[10], 分析结果见表 1 (其中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 浓度以 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 计)。

2 结果与讨论

2.1 地下卤水来源于海水, 但两者间存在差异

从表 1 中可以发现, 地下卤水同海水相比较, 都含有相同的化学组分, 且各元素的氯度比值相近, 按舒卡列夫分类, 为 Cl-Na 型水。又根据康兴伦等人^[12]的研究, 在含地下卤水的沙层中, 普遍发现了海相腹足类生物及有孔虫化石, 它们属潮间带和滨岸浅水环

收稿日期: 2004-04-01; 修回日期: 2004-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40276026); 教育部重点科技项目[教科司 (2000) 156-00079]

作者简介: 宁劲松 (1979-), 男, 山东青岛人, 硕士, 从事海洋地球化学研究, 电话: 0532-2032046, E-mail: njs124@ouc.edu.cn

境的种属,因此,可以认为莱州湾沿岸的地下卤水是来源于海水。
与海水有着密切关系的高矿化度地下水,即地下卤水

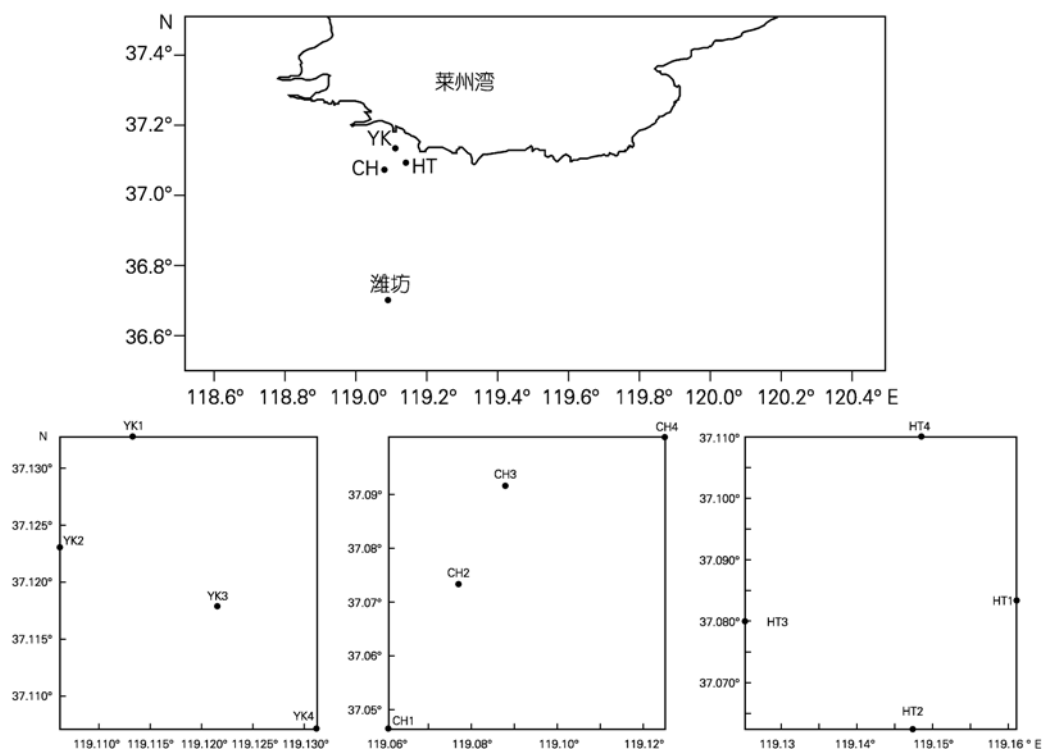


图 1 采样站点分布

Fig.1 Locations of the brine samples

YK: 羊口盐场; CH: 岔河盐场; HT: 寒亭盐场

YK: Yangkou salt field; CH: Chahe salt field; HT: Hanting salt field

地下卤水与海水虽然有诸多相同之处,但是两者间也存在明显的差异。前已指出,各组分的氯度比值与海水接近,但也程度不同的存在差别。显然,卤水在形成和以后的演变过程中发生了某些变化。

2.2 浓缩蒸发对地下卤水中离子浓度的影响

本研究区域具有广阔的沙质浅滩,风暴潮及每日的涨落潮使大量的海水滞存于沙层中,这些海水通过蒸发浓缩 - 渗透聚集 - 掩盖埋藏过程形成了现在的卤水。海水是碳酸钙的饱和溶液,在海水的浓缩蒸发过程中,首先析出文石和方解石沉淀,使得 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度同时降低,因此表 1 中各样品的 HCO_3^- 氯度比值普遍小于一般海水。大部分样品的 HCO_3^-

的氯度比值都相当于大洋海水的 $1/2$,某些低浓度的卤水氯度比值要高一些。根据 Mccaffrey^[13]的实验结果可知,1L 海水的体积浓缩至 $1/2$ 时,可析出碳酸钙 0.064 2 g,约相当于海水碳酸钙总量 $1/2$,以后由于离子浓度的提高和 pH 的降低,碳酸钙析出变慢。当海水浓缩到 4 倍以上时,就会析出石膏沉淀,使得 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度同时降低。根据表 1 中数据计算可知,除羊口 3、4 号样品外,其他 10 个样品的浓缩倍数均超过 5 倍,既析出文石和方解石沉淀,又析出石膏沉淀。由表 1 也可看出,羊口 3 号、4 号样品由于浓缩倍数的不同, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 氯度比值明显大于其他样品,说明它们损失的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 少。

表 1 山东莱州湾沿岸地下卤水分析结果

Tab. 1 Analytical result of underground brines along Laizhou Bay

样品	浓度 (g / L)						
	氯度比值						
	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
寒亭 1#	100.0	1.184	0.916	55.61	8.58	13.42	0.354
		0.01184	0.00916	0.5561	0.0858	0.1342	0.00354
寒亭 2#	109.4	1.450	0.924	60.93	8.65	13.55	0.376
		0.01325	0.00845	0.5570	0.0790	0.1238	0.00344
寒亭 3#	93.14	1.045	0.877	50.19	8.34	13.14	0.423
		0.01122	0.00942	0.5389	0.0895	0.1411	0.00454
寒亭 4#	111.2	1.466	0.685	61.22	10.08	13.89	0.302
		0.01299	0.00616	0.5502	0.0906	0.1248	0.00271
岔河 1#	77.24	0.905	0.736	42.37	8.47	12.18	0.393
		0.01172	0.00953	0.5485	0.1096	0.1577	0.00509
岔河 2#	98.81	1.144	0.919	56.11	8.16	13.04	0.392
		0.01158	0.00930	0.5679	0.0826	0.1320	0.00397
岔河 3#	105.8	1.324	0.787	60.60	8.61	13.53	0.321
		0.01251	0.00744	0.5727	0.0814	0.1279	0.00303
岔河 4#	111.3	1.372	0.842	60.61	9.06	13.80	0.296
		0.01232	0.00756	0.5444	0.0813	0.1239	0.00266
羊口 1#	106.1	1.414	0.813	55.07	9.74	14.12	0.438
		0.01332	0.00766	0.5191	0.0918	0.1331	0.00413
羊口 2#	111.3	1.410	0.765	56.41	10.42	14.27	0.520
		0.01267	0.00688	0.5070	0.0936	0.1282	0.00467
羊口 3#	72.41	0.676	0.906	41.49	7.14	12.44	0.420
		0.00934	0.01251	0.5730	0.0985	0.1718	0.00580
羊口 4#	68.63	0.587	0.904	38.78	6.99	12.26	0.412
		0.00856	0.01317	0.5651	0.1019	0.1786	0.00600
正常海水 ^[11]	19.35	0.399	0.412	10.76	1.294	2.712	0.145
		0.02060	0.02130	0.5561	0.0668	0.1400	0.00749

2.3 离子交换对地下卤水中离子浓度的影响

卤水长期埋藏于地下,在与含水层中粘土的长期接触中,发生了明显的阳离子交换作用。表 2 是 Russell^[14]的研究结果,他对里阿梅卡河和相邻的班达拉斯湾海洋粘土进行了分析,发现,陆地粘土进入海洋之后, Ca²⁺与 K⁺、Na⁺、Mg²⁺在粘土上几乎等当量地进行交换。

本文作者也发现了类似的现象。寒亭 2 号、4 号,

岔河 4 号和羊口 2 号是 4 个浓度较高的样品。它们的平均 Cl⁻浓度为 110.8 g/L 相当于海水浓缩了 5.7 倍。根据 Mccaffrey^[13]的实验结果可知,海水蒸发浓缩到这样的程度,已有大量的 Ca²⁺成为固体析出,此时海水蒸发后形成的卤水中 Ca²⁺为 0.650 g/L。但作者测得这 4 个样品的平均 Ca²⁺浓度为 0.804 g/L,后者比前者增加了 0.154 g/L,这证明了卤水与粘土的离子交换使 Ca²⁺的浓度增加。

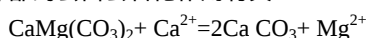
表 2 标准里阿梅卡河粘土和平均表层海洋粘土的比较^[14]

Tab.2 Comparison between standard Rio Ameca clay and average surface marine clay

元素	河流粘土 (mmol/L)	海洋粘土 (mmol/L)	差值 (mmol/L)
Na	0.191	0.271	+0.080
K	0.321	0.430	+0.109
Ca	0.260	0.112	-0.148
Mg	0.718	0.760	+0.042
总量	1.490	1.573	+0.083

同样根据 Mccaffrey^[13]的实验结果, 海水浓缩 5.7 倍, 蒸发后形成的卤水尚无 K^+ 析出, 这时 K^+ 的浓度为 2.348 g/L, 但本文测得这 4 个样品的平均 K^+ 浓度为 1.374 g/L, 离子交换作用使每 L 卤水减少 K^+ 0.974 g/L。一般海水 K^+ 氯度比值为 0.020 6, 而本文各样品的 K^+ 氯度比值一般在 0.011 ~ 0.013 之间, 羊口 4 号样品低至 0.008 56。由于卤水与粘土的离子交换作用, 卤水中的 K^+ 普遍亏损, 而且亏损幅度较大。 K^+ 在溶液中惰性很强, 能参加的反应不多。 K^+ 在海水中的溶解度很高, 生物活动也不可能对它造成显著的影响。因此断定, 与粘土的离子交换是海水中的 K^+ 输出的主要渠道。

Mg^{2+} 的氯度比值则明显高于一般海水, 这除了卤水与粘土发生离子交换有关外, 还可能与白云石在地下深部的去白云石化作用有关^[15]:



该反应使得白云石中 Mg^{2+} 溶出, 两种作用对 Mg^{2+} 的影响刚好相反, 看来在卤水中, 去白云石化的作用更强一些, Mg^{2+} 的输入超过输出, 故地下卤水中的 Mg^{2+} 的氯度比值升高。

前面指出, 由于卤水与粘土的离子交换, K^+ 浓度减少 0.974 g/L, Ca^{2+} 浓度增加 0.154 g/L。显然, 两者不是等量关系, 按 K^+ 的减少 Ca^{2+} 的增加幅度还应该更大一些。由此可以推测, 尚有其它的过程消耗 Ca^{2+} 。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的数据都表明, 卤水与围岩间很可能有较强的去白云石化过程存在, 这种过程在导致 Ca^{2+} 浓度降低的同时, 使 Mg^{2+} 浓度升高。

2.4 异常值

从表 1 可以发现, 除羊口 3、4 号卤水样品外其他卤水样品中同一离子的氯度比值较接近, 这可能与卤水样品中粘土含量差异有关。采自羊口 3、4 号的

卤水样品混浊不清, 经静止陈放后, 底部除有可移动的悬浮泥沙外, 另有一层棕黄色沉淀物粘附于容器的底部, 这证明了这两个点的样品中粘土含量较高, 因此, 粘土含量的差别引起了离子交换程度的差别, 由于羊口 3、4 号卤水有较强的离子交换, 使得卤水中 K^+ 的氯度比值小于其他卤水样品, Ca^{2+} 氯度比值大于其他卤水样品。卤水长期埋藏于地下, 处于缺氧状态, SO_4^{2-} 被还原, 所以地下卤水中的 SO_4^{2-} 的氯度比值普遍低于海水, 但是羊口 3、4 号卤水样品的 SO_4^{2-} 氯度比值不仅高于其他样品, 还高于正常海水, 显然有新的 SO_4^{2-} 源, 这一异常现象还需要进行深入的研究。

3 结论

(1) 莱州湾沿岸地下卤水与海水有着相同的化学组成, 主要离子含量与海水中离子含量排序相同。按舒卡列夫分类, 为 Cl-Na 型水, 与海水属于同一类型。

(2) 地下卤水中各主要组分的氯度比值与海水的相应值比较都有一定的变化, 说明卤水在形成和赋存的过程中发生了一系列变化, 包括浓缩蒸发、离子交换等。由于卤水形成过程中 $CaSO_4$ 沉淀的生成, 导致 SO_4^{2-} 的消耗。 HCO_3^- 氯度比值低于正常海水可以归因于浓缩蒸发时生成 $CaCO_3$ 沉淀。

(3) 对地下卤水中阳离子浓度影响较大的是离子交换作用, 卤水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 与粘土中的 Ca^{2+} 发生交换, 使得水体中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 浓度降低, Ca^{2+} 浓度升高, 另外卤水形成时 $CaCO_3$ 沉淀的生成也使 Ca^{2+} 浓度降低, 去白云化作用可增加 Mg^{2+} 浓度。相对于其他阳离子, 影响 K^+ 浓度的只有离子交换作用。通过计算可以看出, 离子交换是 K^+ 从海洋输出的主要途径。

参考文献:

- [1] 王绍鸿. 莱州湾西岸晚第四纪海相地层及其沉积环境的初步研究[J]. 海洋与湖沼, 1979, 10(1): 9-23.
- [2] 韩有松, 吴洪发. 莱州湾滨海平原地下卤水成因初探[J]. 地质评论, 1982, 28(2): 126-131.
- [3] 韩有松, 孟广兰. 渤海莱州湾滨海平原晚第四纪地质事件与古环境[J]. 海洋科学集刊, 1994, 35: 87-95.
- [4] 王珍岩, 韩有松. 第四纪滨海相地下卤水的研究[J]. 海洋科学, 1998, 1: 22-24.
- [5] 王珍岩, 孟广兰. 渤海莱州湾南岸第四纪地下卤水演化的地

- 球化学模拟[J].海洋地质与第四纪地质, 2003, 23 (1): 49–53.
- [6] Jay L B. ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri[J]. *Earth and Planetary Science Letter*, 1990, 101: 296–312.
- [7] Thomson J. Implication for sedimentation changes on the Iberian margin over the last two glacial/interglacial transitions from ^{230}Th systematics[J].*Earth and Planetary Science Letter*, 1999, 165: 225–270.
- [8] Casas I. The role of pE, pH, and carbonate on the solubility of UO_2 and uraninite under nominally reducing conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(13): 2223–2231.
- [9] Luo Shangde. In situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): Decay-series disequilibrium studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (5): 867–881.
- [10] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法 (第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [11] Holland H D. The Chemistry of the atmosphere and oceans[M]. New York: John Wiley & Sons May, 1978.
- [12] 康兴伦, 程作联. 山东渤海沿岸地下卤水的成分研究[J]. 海洋通报, 1990, 9(6): 25–29.
- [13] McCaffrey M A. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1987, 57 (5): 928–937.
- [14] Kenneth L R. Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals, Rio Ameca, Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 34: 893–907.
- [15] 张永祥, 薛禹群. 莱州湾南岸晚更新世后地层中沉积海水的特征及形成环境[J]. 海洋学报, 1996, 18(6): 61–68.

Chemical composition of underground brine in shore along Laizhou Bay

NING Jin – song, YU Zhi – gang, JIANG Xue – yan

(Ocean University of China College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao 266003, China)

Received: Apr., 1, 2004

Key words: Laizhou Bay; underground brine; chemical composition; clay; matter exchange

Abstract: The chemical composition of underground brine samples in the coast area of Laizhou Bay was analyzed. The results suggest that the underground brines in this area originated from seawater. However, some differences were found among them. There were obvious water-rock interactions between underground brines and surrounding rock after the formation of brines. K^+ is the most affected ion by water-rock interaction. Therefore, the exchange of K^+ between seawater and clay is the important transport form of K^+ from the seawater.

(本文编辑:张培新)