

卤水类型判别的简便方法——难溶盐法

姚宁钢

(中国科学院南京地理与湖泊研究所)

提要 依据难溶盐析出的秩序关系,可以简便地通过计算几种离子比例关系的两个系数达到卤水分类中特征值法和 M. Γ. 瓦里亚什科方法相同的结果,同时可以用来估计可能析出的盐的类型。

对于盐湖卤水类型的划分是基于其可能析出的盐类而与矿化度无直接关系。因此,卤水分类的意义在于从卤水的离子组成结构比例推断盐湖可能存在的矿物沉积。

一、难溶盐法卤水分类的原理

在以八种主要离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-) 为主组成的卤水中,能结合生成的难溶盐有三种: CaCO_3 、 CaSO_4 和 MgCO_3 。而难溶盐能否从卤水中析出,与其溶度积和离子活度有关。对于同处于一个多种强电解质混合溶液中的三种难溶盐,其活度系数 (f) 差别很小,据

$$K'_{sp} = K_{sp} \cdot f_{\pm}^2 \quad (1)$$

(式中 K_{sp} 为活度系数为 1 时的溶度积, K'_{sp} 为考虑了活度系数的溶度积)。在 f 恒定的情况下 K'_{sp} 大则 K_{sp} 也大,即在活度系数的影响下,同一卤水系统中溶度积的相对大小不变。因此难溶盐在卤水中析出的秩序仍与纯难溶盐溶液的溶度积序列一致,溶度积低的首先析出,溶度积高的较后析出。三种难溶盐 CaCO_3 、 CaSO_4 和 MgCO_3 的溶度积分别为 4.8×10^{-9} 、 1.2×10^{-6} 和 1.0×10^{-5} 。显然, CaCO_3 首先析出, CaSO_4 次之, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 最后析出。

在离子浓度积均大于溶度积时(过饱和状态),将以何种盐类析出为主是与离子的当量比例有关。在 Ca^{2+} 较少, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 较多的情况下,析出 CaCO_3 后由于 Ca^{2+} 耗尽,而 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 尚富余,必然出现 MgCO_3 析出,而非 CaSO_4 析出;在 Ca^{2+} 较多, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 较贫时,析出 CaCO_3 消耗 CO_3^{2-} ,促使碳酸平衡系统中 HCO_3^- 向 CO_3^{2-} 转移,最后耗尽 HCO_3^- 。于是下一步析出的将是 CaSO_4 ,而不是 MgCO_3 。因此,可以定义比值为:

$$Ka = \frac{N_{\text{Ca}^{2+}} - [N_{\text{CO}_3^{2-}} + N_{\text{HCO}_3^-}]}{N_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (2)$$

当 $Ka < 0$ 时,析出 CaCO_3 后再析出 MgCO_3 ; 当 $Ka > 0$ 时,析出 CaCO_3 后析出 CaSO_4 ; 在 $Ka > 1$ 时,因析出 CaSO_4 而耗尽 SO_4^{2-} ,阴离子富集 Cl^- ,这时卤水为氯化物型。

在 HCO_3^- 极富集的情况下,难溶盐 CaCO_3 和 MgCO_3 析出后,仍有富余的 HCO_3^- ,而阳离子以 K^+ 、 Na^+ 为主,这时的卤水为碳酸盐型。定义比值为:

$$Kb = \frac{[N_{Ca^{2+}} + N_{Mg^{2+}}] - [N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}]}{N_{SO_4^{2-}}} \quad (3)$$

则当 $Kb < 0$ 时即为碳酸盐型。

在 $Ka < 1$ 并且 $Kb > 0$ 的情况下，卤水为硫酸盐型。在 $Ka < 1$ 的情况下， Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 结合析出沉淀物后， SO_4^{2-} 尚有剩余，这样就使得 SO_4^{2-} 富集，形成硫酸盐型卤水。而 Kb 有两种情况：当 $0 < Kb < 1$ 时，卤水中 Mg^{2+} 较少，阳离子以 Na^+ 为主，卤水为硫酸钠亚型；当 $Kb > 1$ 时， Mg^{2+} 较多，卤水为硫酸镁亚型。

通过计算 Ka 和 Kb ，运用上述原理对卤水进行分类，结果与特征值法^[1]和 M. Γ. 瓦里亚什科方法^[2]完全一致。难溶盐法与前两种方法的对应关系见表 1。运用三种方法对不同

表 1 卤水类型判别方法对比

Tab. 1 Comparative methods of brine differentiate

方 法	判 别 系 数	碳酸盐型	硫酸钠亚型	硫酸镁亚型	氯化物型
特 征 值 法	$K_I = \frac{Na_2CO_3 + NaHCO_3}{Na_2SO_4}$	n	0	~	~
	$K'_{II} = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}$	∞	n	0	~
	$K''_{II} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$	~	∞	n	0
	$K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}$	~	~	∞	n
M. Γ. 瓦 里 亚 什 科 法	$Kn_1 = \frac{N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}}{N_{Ca^{2+}} + N_{Mg^{2+}}}$	> 1	≤ 1	« 1	« 1
	$Kn_2 = \frac{N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}}{N_{Ca^{2+}} + N_{Mg^{2+}}}$	» 1	≥ 1	≤ 1	< 1
	$Kn_3 = \frac{N_{SO_4^{2-}}}{N_{Ca^{2+}}}$	» 1	» 1	» 1	≤ 1
	$Kn_4 = \frac{N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}}{N_{Ca^{2+}}}$	» 1	< 1 或 > 1	< 1 或 > 1	< 1
难 溶 盐 法	$Ka = \frac{N_{Ca^{2+}} - [N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}]}{N_{SO_4^{2-}}}$	≤ 0	≤ 1	≤ 1	> 1
	$Kb = \frac{[N_{Ca^{2+}} + N_{Mg^{2+}}] - [N_{CO_3^{2-}} + N_{HCO_3^{-}}]}{N_{SO_4^{2-}}}$	≤ 0	> 0 并 ≤ 1	> 1	> 1

注：表中 n 表示大于 0 而小于无限大的值 ($0 < n < \infty$)

类型的盐湖判别结果见表 2。表 2 表明三者结果完全相同。从表 1 看，特征值法由于要求配成盐类的重量，计算最为繁琐；M. Γ. 瓦里亚什科方法运用当量比值，较为方便；难溶盐法由于只计算两个当量比值，方法最为简便。

表 2 三种方法卤水类型判别结果对比

Tab. 2 Comparing the results of brine differentiate with three methods

湖 名	K_I	K'_{II}	K''_{II}	K_{III}	Kn_1	Kn_2	Kn_3	Kn_4	Ka	Kb	卤 水 类 型
美 马 错	0.34	∞	~	~	3.42	8.98	847.5	521.5	-0.57	-0.39	碳 酸 盐 型
黑 石 北 湖	0	1.06	∞	~	0.45	1.49	179.3	78.0	-0.43	0.53	硫 酸 钠 亚 型
干 南 库 勒	0	0.01	∞	~	0.06	1.05	4.34	0.07	0.17	0.95	硫 酸 钠 亚 型
阿 其 克 湖	~	0	5.43	∞	0.17	0.84	23.56	5.97	0.21	1.23	硫 酸 镁 亚 型
阿 亚 克 湖	~	0	0.25	∞	0.02	0.20	4.44	0.51	0.11	5.43	硫 酸 镁 亚 型

表 3 阿其克湖和阿亚克湖水质、卤水水型及沉积物比较

Tab. 3 Comparing the water quality, brine type and deposition between the Lake Aqic and the Lake Ayak

湖 名	矿化度 g	pH	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺	Ka	Kb	卤水类型	沉 积 物
阿其克湖	87.2	8.20	41.8	11.5	1220	210	8.93	303	1170	-0.21	1.23	硫酸镁亚类	水纤菱镁矿
阿亚克湖	174.7	7.68	12.4	2.83	2820	133	30.0	707	2230	0.11	5.43	同上	硬石膏

二、在沉积研究中的意义

用难溶盐法进行卤水分类，不仅具有计算简便的优点，同时还得到了一定的沉积物方面的信息，有助于我们解释某些盐湖存在的特殊的矿物沉积，下面将用理论与实例来说明之。

Ka给我们指出了在硫酸盐型卤水中难溶盐析出的类型。当 $Ka < 0$ 时，析出为 CaCO_3 和 MgCO_3 ，均为碳酸盐沉积；而在 $Ka > 0$ 时， CaCO_3 析出后紧接着的是以 CaSO_4 为主的硫酸盐沉积。

1988年8月，我们在阿尔金山保护区内考察中研究的阿其克湖和阿亚克湖给我们提供了典型的实例。两湖都为硫酸镁亚类盐湖（见表2、3），照例都是以硫酸盐沉积为主。而事实上，前者大量沉积水纤菱镁矿（ $\text{Mg}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），属于碳酸盐沉积；而后者则为硬石膏（ CaSO_4 ），属于硫酸盐沉积。计算Ka，阿其克湖为-0.21，阿亚克湖为0.11。两者虽然都小于1，属于硫酸盐型，但前者 $Ka < 0$ 为碳酸盐沉积，后者 $Ka > 0$ 为硫酸盐沉积，这与我们前面的理论推断一致。

因此，依据难溶盐析出关系定义的Ka和Kb在作卤水分类的同时，还提供了估计或解释盐湖沉积物类型的方法。

综上所述，难溶盐法作卤水分类较之其他二方法有用较少的工作量（计算上）得到较多的信息量（沉积矿物上）的优点。作为一种替代性方法，有其理论意义和实用意义。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院青海盐湖研究所，卤水和盐的分析方法，3-10，科学出版社，1973。
- [2] M. Г. 瓦里亚什科著，范立等译，钾盐矿床形成的地球化学规律，17-18，中国工业出版社，1965。

UNDISSOLVING SALT METHOD — EASY TO DIFFERENTIATE THE BRINE TYPE

Yao Ninggang

(Nanjing Institute of Geograph and Limnology, Academia Sinica)

Abstract

According to sequence of deposition of undissolving salts, two ratios are got to differentiate the brine type, having the same result as the method of feature ratios and the method of Валяшко М. Г., and being also useful to deduce the deposition.