

79-84

南极洲万达盐湖水中方解石饱和指数的垂直变化及其控制因素^①

于 昇 松

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

W. J. Green

(美国俄亥俄州迈阿密大学)

n / P 572. 61
Green W J

提要 南极洲万达盐湖为饱和方解石湖水, 计算出的方解石饱和指数随水深增加而变化。在 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 活度值均一的上部氧化环境湖水中, pH 及溶解氧 (DO) 是控制该变化的主要因素, 在下部还原环境湖水中, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 的活度对方解石的饱和指数 SI 的变化起主要作用。这充分揭示了湖底部近代沉积物中分布较多方解石矿物的原因。

关键词 方解石, 离子活度积, 溶解氧, 南极洲

盐湖, 饱和指数

一、湖泊概况

万达盐湖 (Vanda Salt Lake) 位于南极横断山脉的赖特谷 (Wright Valley, 77°32' S, 161°31' E)。湖呈东、西方向延伸, 北、南两侧分别与阿斯加德 (Asgard) 和奥林巴斯 (Olympus) 山峰的高岩墙相接。现代万达盐湖长 5.6km, 宽 1.5km, 湖西部凹陷处的最大水深达 68.8m, 湖水面终年被厚 4m 的冰层覆盖, 冰面海拔 123m。

该湖是一典型的双季回水湖。湖水分两层, 54m 水深以上是淡水, 其下为卤水。

发源于下赖特冰川的阿尼克斯河 (Onyx River), 每年 12 月中旬至翌年 2 月上旬 (计 6 周), 从盆地东缘注水入湖, 流长 28km, 年迳流量 $2 \times 10^6 \text{m}^3$ 。此外, 下部湖水还得到邻区塘璜池 (Don Juan Pond) 的 CaCl_2 型高 Ca^{2+} 浓度的卤水补给。

二、样品的采集及测试方法

1986 年 12 月 19 日我们赴南极使用定深取样器在湖西部的最大水深处凿冰采集了湖水样, 河水样是在距湖 1km 的河上所设的三角堰处采集的 (图 1)。

样品的测试: 水温用 YSI, S-C-T 导电仪、溶解氧用 YSI57DO 仪、pH 用 Orion 339A 离子分析仪测定, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子用 EDTA 滴定法测定, Na^+ 、 K^+ 离子用火焰光度计测定, Cl^- 、 HCO_3^- 离子用滴定法, SO_4^{2-} 离子用比浊法测定。各单项分析测定及阴、

① 致谢: 美国科学基金会 (NSF) 为本研究工作提供了资助, 图件由胡金泉清绘。

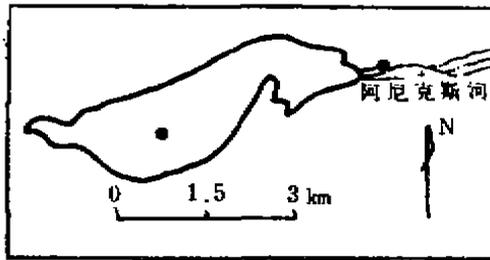


图1 在万达湖中的取样位置

Fig. 1 Sampling Locations on Vanda Lake

阳离子当量平衡的精度为±2%以内。

三、湖水化学特征

万达盐湖水化学类型 CaCl_2 型。水中主要离子含量： $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+$ ， $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ ，且湖水中这些离子含量皆随水深的增加而增加（表1）。水温：0—15m 为 $0\text{C}—2.5\text{C}$ ；15—40m 为 $2.5\text{C}—4\text{C}$ ；40m—湖底为 $4\text{C}—21\text{C}$ 。总含盐量：上部淡水 $0.547—27.23\text{g/L}$ ，下部卤水 $46.27—123.96\text{g/L}$ ，阿尼克斯河水 0.052g/L 。溶解氧：上部淡水 $524—728\mu\text{mol/L}$ ，56m 水深处 $311\mu\text{mol/L}$ ，57m 处 $18\mu\text{mol/L}$ ，其下至湖底，溶氧消失。pH 值：上部淡水 $8.20—6.60$ ，下部卤水 $6.60—5.65$ ，阿尼克斯河水 7.20 。60m 湖水深处开始出现 H_2S 气体，62m 处为 $105\mu\text{mol/L}$ ，63m 处 $245.8\mu\text{mol/L}$ ，64m 处 $469.5\mu\text{mol/L}$ ，65m 处 $726.8\mu\text{mol/L}$ ，68.5m 处达 $1012\mu\text{mol/L}$ 。

表1 万达湖水中的温度、溶解氧、pH 和主要离子浓度随水深的变化

Tab. 1 Temperature, dissolved O_2 , pH and major ion concentration in Vanda Lake

湖水深 (m)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶解氧 ($\mu\text{mol/L}$)	pH	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}
				(mmol/L)						
5	2.5	536	7.82	0.93	2.2	0.96	2.68	0.44	8.26	0.085
15	2.5	560	8.00	0.97	2.7	1.15	3.17	0.52	10.04	0.204
25	3.0	721	8.12	1.05	3.9	1.64	4.02	0.63	13.91	0.229
35	4.0	728	8.20	1.10	4.0	1.73	4.12	0.63	14.39	0.235
45	7.0	689	7.95	1.28	8.1	3.62	6.35	0.94	29.34	0.325
51	8.5	592	7.18	1.44	68	33.03	35.8	3.55	23.188	0.874
54	12.5	524	6.60	1.60	181	74.87	67.0	5.73	496.5	1.62
57		18	6.30	2.35	300	123.0	110.1	8.85	846.26	3.08
60	17.0	0	5.90	3.52	439	213.5	183.2	12.79	1390.7	4.83
65	20.5	0	5.70	4.24	600	304.8	261.1	16.11	1900.2	7.70
68.5	21.0	0	5.65	4.57	650	357.5	313.3	19.95	2268.0	8.33
阿尼克斯河			7.20	0.295	0.119	0.061	0.212	0.033	0.212	0.045

四、湖水中方解石饱和指数的计算及其垂直变化

在万达湖水中，方解石 (CaCO_3) 的饱和指数 (SI) 指在一定温度、压力下，组成该矿物的离子活度积 (IAP) 与该矿物的热力学溶度积 (K_c) 间的比值。即：

$$SI = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_c} = \frac{IAP}{K_c}$$

式中， SI 为方解石饱和指数， K_c 为方解石的热力学溶度积， $a_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为分别为湖水中溶解的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 离子活度值， IAP 为方解石的离子活度积。根据公式：

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_2 \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H^+}} \quad (K_2 = 5.6 \times 10^{-11}), \text{ 可计算出水中的 } a_{CO_3^{2-}}.$$

当 $SI \geq 1$ 时，湖水对方解石是饱和的，方解石有可能从湖水中沉淀析出；当 $SI < 1$ 时，湖水对方解石不饱和，方解石一般不能从湖水中沉淀析出。

万达湖整个水体的 SI 皆大于 1，为饱和方解石湖水（表 2）。

表 2 万达湖水中方解石饱和指数值随水深的变化
Tab. 2 Calcite saturation indices in Vanda Lakewater.

湖水深 (m)	Ca ²⁺ (mmol/L)			HCO ₃ ⁻ (mmol/L)			pH	SI
	r	[c]	a	r	[c]	a		
5	0.644	2.2	1.417	0.896	0.93	0.833	7.82	1.02
15	0.620	2.7	1.674	0.888	0.97	0.861	8.00	1.89
25	0.580	3.9	2.262	0.873	1.05	0.917	8.12	3.59
35	0.576	4.0	2.304	0.871	1.10	0.958	8.20	4.59
45	0.192	8.1	3.985	0.837	1.28	1.07	7.95	4.99
51	0.281	68	19.110	0.714	1.44	1.03	7.18	3.91
54	0.219	181	45.07	0.672	1.60	1.08	6.50	2.54
60	0.294	439	129.07	0.622	3.52	2.19	5.90	2.95
65	0.360	600	216	0.609	4.24	2.58	5.70	3.67
68.5	0.415	650	269.75	0.604	4.57	2.76	5.65	4.37
K ₁	4.9 × 10 ⁻⁵							

注：r 为活度系数，[c] 为浓度，a 为活度。

万达湖水中方解石饱和指数 (SI) 值随水深的增加而呈规律性的变化，可分三区：上部淡水层中，45m 水深以上，SI 值随水深增加而增大；45—54m 水深，SI 值随水深增加而减小；在下部还原环境的卤水层中，SI 值又随水深增加而增大(图 2)。

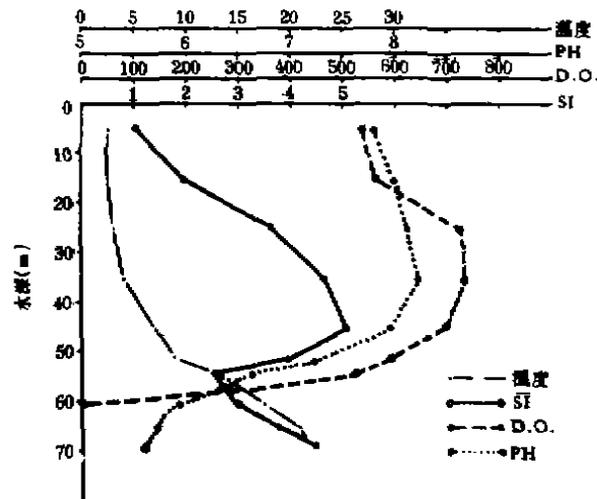
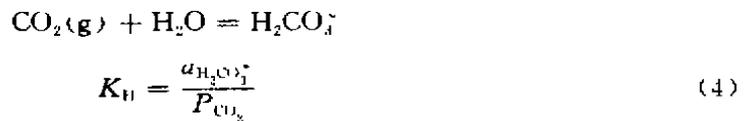
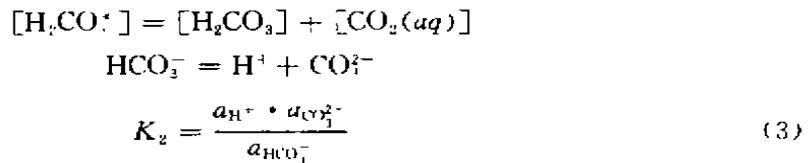
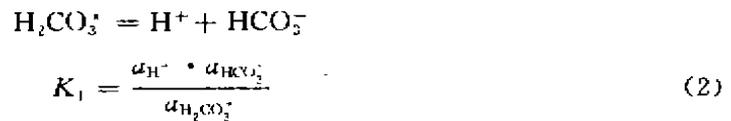


图 2 万达湖水中方解石饱和指数随水深的变化

Fig. 2 The variation of saturation indices for calcite with water depth in Vanda Lake.

五、万达湖水中方解石饱和指数的控制因素讨论

用下列关于天然水中碳酸盐的系列化学反应方程式 (1) - (4)^[3], 研究它们在水中的行为, 并以此来讨论万达湖水中方解石饱和指数的因素。



$$SI = \frac{IAP}{K_c} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_2}{K_c \cdot K_1 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}, \propto \frac{1}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (5)$$

由 (3) 可知

$$SI = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_c} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{K_c \cdot a_{\text{H}^+}}, a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$SI = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{K_c} \cdot 10^{\text{pH}} \quad (6)$$

由我们推导出的公式 (6) 知, 方解石饱和指数 SI 值与水体的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子活度值及 pH 值呈正比; 从所获测试数据的统计结果表明, SI 值还与水体中的溶解氧含量呈正比 (图 3)。这一结论对万达盐湖来说, 只适用于上部氧化环境的淡水层。

在万达湖的上部氧化环境的淡水层中 (尤其 45m 水深以上), 由于水体中的 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度的垂直变化幅度极小且分布均匀, 这样公式 (6) 可变为: $\text{Log}SI = \text{Const.} + \text{pH}$, 明显看出 $\text{Log}SI$ 与 pH 成正比 (图 4)。

这说明, 在上部氧化环境的湖水中, pH 及溶解氧是控制方解石饱和指数的主要因素。

下部还原环境卤水不同于上部淡水, 它是湖泊发展演化早期的产物, 是由邻区塘璜池 (Don Juan Pond) CaCl_2 型高 Ca^{2+} 浓度的卤水补给形成的。卤水中的 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 离子活度值随水深的变化十分大, 分布极不均匀, 由公式 (6) 知, $\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{K_c}$ 项不能粗略地视为常数, 因此, 决定方解石饱和指数 SI 值是由 pH 、溶解氧、及 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子综合作用决定的, 而 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 活度值又是控制 SI 值的主要因素。

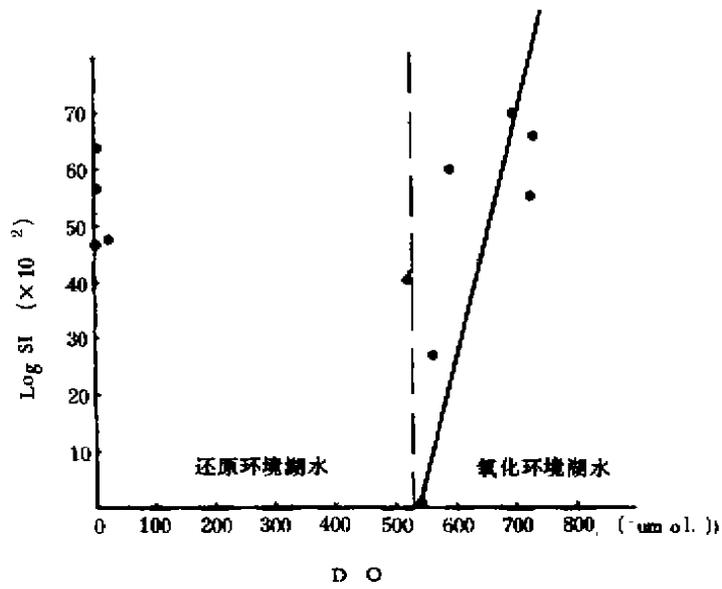


图3 方解石饱和指数与 DO 间关系

Fig. 3 Log *SI* against DO

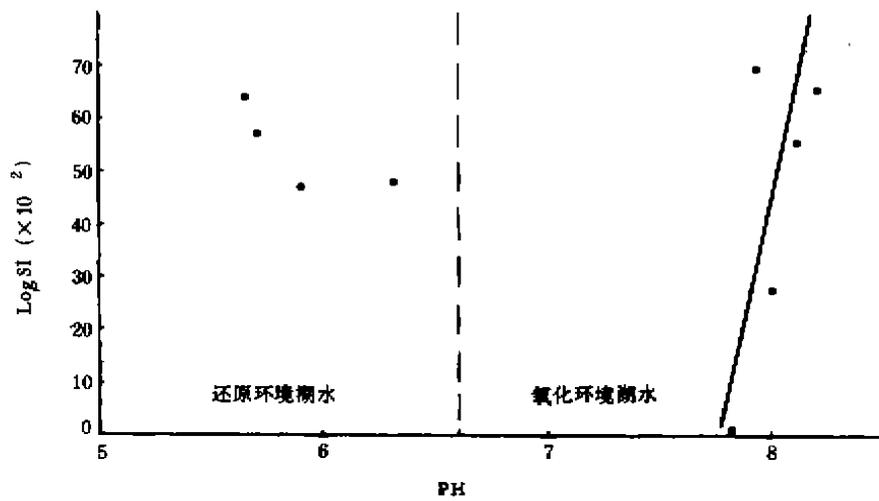


图4 方解石饱和指数与 pH 间关系

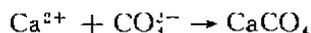
Fig. 4 Log *SI* against pH

六、方解石饱和指数 *SI* 的物理化学解释

方解石饱和指数 *SI* 与自由能 ΔG 间的关系式：

$$\Delta G = -RT \ln SI$$

式中, ΔG 指湖水中1个克分子的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 离子形成1个克分子的 CaCO_3 晶体时所放出的能量。其反应式:



在21℃ (湖底水温), 方解石饱和指数 SI 值达4.37, 这时

$$\Delta G = -1.987 - 293 \ln 4.37$$

$$= -1.987 \times 293 \times 1.48 = -0.86 (\text{Kcal mol}^{-1})$$

这说明, 在这些条件下, 在自由能为负值时, 有利于湖水中方解石的形成。

参 考 文 献

- [1] Green, W. J., Canfield, D. E., and Steinly, B. A., spatial variations in and controls on the calcite saturation index in Acton Lake, Ohio, *Freshwater Biology*, 1985, 15: 525—533.
- [2] W. 斯塔姆, J. J. 序标银, 水化学, 北京, 科学出版社, 1987: 513—542.
- [3] Kelts K. & Hsu K. J., *Freshwater carbonate sedimentation Lakes: Chemistry, Geology, Physics* (Ed. A. Lerman), Springer, New York, 1978: 295—324.
- [4] 于¹⁾松, 柴达木盆地盐湖化学特征, 海洋与湖沼, 1984, 15 (4), 345—349.

VERTICAL VARIATION AND CONTROLLED MECHANISM OF THE SATURATION INDICES FOR CALCITE IN VANDA SALT LAKE WATER, ANTARCTICA

Yu Shengsong

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

W. J. Green

(Miami University, Ohio, America)

Abstract

Vanda Salt Lake in Antarctica is saturated for calcite, and calculated saturation indices for calcite vary with an increase of water depth. pH and dissolved O_2 are major factors to control this variation in upper oxidation lake water with roughly homogeneous system of Ca^{2+} and HCO_3^- activity values calcium and bicarbonate activities are major factors to control while this variation in the lower reduction brine. These reveal the mechanism of calcite mineral formation in the recent sediments of the lake bottom.

key words Calcite, ionic activity product, dissolved oxygen, antarctic continent