

中国地质科学院研究报告 0041

黄海海水等温蒸发时 的析盐序列及微量 元素分布规律

矿床地质研究所

1983年

黄海海水等温蒸发时的析盐序列 及微量元素分布规律

1979—1982年

编写单位：地质部矿床地质研究所

沉积矿产研究室外生地球化学组

参加人：陈郁华、丁芳

编写人：陈郁华

室主任：郑直

所长：陈毓川

地质部矿床地质研究所

1982年2月

《黄海海水等温蒸发时的析盐序列及微量元素分布规律》的审查意见

(一) 黄海海水等温蒸发实验在国内尚无人做过, 对于盐矿成因的研究和海水的综合利用均有一定的参考价值。

(二) 做了大量的实验和元素的化学分析, 数据比较完整, 对了解海水浓缩过程微量元素的地球化学演变有比较重要的意义。

(三) 和苏联学者对黑海海水的实验研究相比, 有下列一些新的成果:

(1) 海水浓缩早期阶段获得的是文石, 而不是苏联学者所分析的方解石。文石作为一种不稳定矿物, 它的出现是更加符合实际的。

(2) 在钾石盐析出阶段及其后的固相析出物中, 硫酸镁盐均为泻利盐, 而非前人所分析的六水泻盐 (鉴于六水泻盐的结晶水很容易发生变化, 对这一结论应该更慎重些)。

矿床地质研究所

沉积矿产研究室学术小组

郑 直

郑绵平 刘 群 吕达人

1982. 2. 6

前 言

世界上大多数盐类矿床，特别是钾盐矿床，多属于海相成因。因此，做为盐类物质来源的海水，早就引起了人们的注意。为了探讨盐类沉积的机理和盐类矿床的成因，从十九世纪中叶，就开始了对海洋水的实验研究，一直到现在，仍然不断的有人从事这方面的工作。

根据已见到的文献记载，1849年乌希格里奥^[1] (J. Usiglio) 为解决地中海盐场海水的结晶序列，第一次对地中海之水，进行了等温蒸发实验研究，成功地得到了地中海海水的析盐序列，和矿物组合关系，至今仍有一定意义。1905年范特—荷夫^[2] (J. H. Vant-hoff) 对海水体系的实验研究，使得有可能做出几个温度条件下， K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- — H_2O 五组分体系的平衡图解，并以此解释海水的等温蒸发过程。随后，笛安斯 (J. D'Ans) 在1915年研究了上述五组分体系中的溶解度，并且得出了几个温度条件下，海水中盐类的结晶序列。1927年库尔纳科夫^[4] (H. C. Курнаков) 等，对以海水为补给的萨基盐场卤水，开始进行海水结晶作用的研究，他们发现，天然条件下海水蒸发时的析盐序列，与范特—荷夫的图解有所不同，并且认为，这是由于海水天然蒸发过程中，介稳状态占主要地位的缘故，据此，他们提出了“太阳图”即介稳相图的概念。1948年瓦利亚什科^[5] (М. Г. Валяшко)，为了验证海水等温蒸发过程中的某些问题，进行了黑海水的等温蒸发实验。在成盐过程中微量元素地球化学方面，1966年热列伯曹娃^[6] (И. К. Жеребцова) 等，在黑海水和锡瓦什海湾卤水等温蒸发过程中，进行了几种微量元素分布规律的研究。在此之前，也曾有人^[7, 14] 对个别微量元素进行过工作。

上述的研究工作，都是以某些内陆海或边缘海海水为物料来源的。在地球的历史进程中，自寒武纪以来，虽然经历了几个大的成盐时期，但一般仍然认为，海水的含盐量，是一个近似的恒定值。尽管如此，由于内陆海和边缘海所处的地理位置，其组分与大洋水不尽相同 (表1)。海水组成上的差异，在盐类矿物的析出序列，特别是微量元素的分布方面，都会有一定的影响。

在以往海水实验的研究中，多偏重于析盐序列和矿物组合，近期虽然对微量元素问题给予了注意，却又忽视了矿物组合关系。我国的海水制盐事业具有悠久的历史，但并没有对海水蒸发析盐的全过程，特别是其中微量元素的分布变化规律进行研究。为了全面地了解海水析盐过程及其微量元素分布变化规律，探讨海相盐矿床的沉积机理，我们采取了黄海的天然海水，进行室内等温蒸发实验，在我国首次对海洋水成盐过程实验研究，其中包括黄海水的析盐阶段、矿物组合、几种微量元素地球化学方面做了较详细的工作。

目 录

前 言

一、黄海水等温蒸发实验.....	(1)
1. 黄海水水样的采取.....	(1)
2. 实验研究的方法和步骤.....	(2)
3. 样品的分析和鉴定.....	(2)
二、黄海水的化学成分及其析盐序列.....	(5)
1. 黄海水的化学成分.....	(5)
2. 25℃等温蒸发时的析盐序列.....	(5)
3. 黄海水组分点在相图上的位置及其结晶线路.....	(9)
三、黄海水的微量元素组成及其变化规律.....	(10)
1. 概述.....	(10)
2. 黄海水的微量元素组成及其变化规律.....	(11)
结论.....	(14)
参考文献.....	(15)

一、黄海水等温蒸发实验

1. 黄海水水样的采取

实验用的海水，取自于山东省胶州湾以外的黄海，为了尽力地减少可能的污染，具体的取样地点，与海岸的距离不小于 10 公里，并且海岸上的居民点极为稀少。水样直接取自于海表面，样品清彻透明。为了保证蒸发实验的实际需要，所取的样品量不少于 100 公升。

所取水样的化学成分，与其他海域相比（表 1）可以看出，它的化学成分较接近于大洋水。

表 1 大洋水及部分海水的化学成分

名 称	总盐量 (‰)	化 学 成 分 (‰)						
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
大 洋	34.37	0.38	10.56	0.40	1.27	0.14	2.65	18.98
黄 海	31.24	0.33	9.65	0.37	1.16	0.13	2.37	17.11
地中海	37.65	0.26	11.70	0.45	1.32	0.07	2.93	20.48
黑 海	18.67	0.19	5.74	0.23	0.67	0.21	1.44	10.2
死 海	247.43	5.36	31.77	13.51	29.83	0.19	0.48	162.49
亚速海	10.32	—	3.12	0.18	0.40	0.21	0.84	5.55
咸 海	7.81	0.10	1.95	0.41	0.46	0.17	2.96	3.01

续表 1

名 称	化 学 成 分 (‰)					
	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺	B ³⁺	资料来源
大 洋	0.065	0.00018*	0.00012*	0.008	0.0045	[7]
黄 海	0.06	0.00016	0.00011	0.008	0.0042	本文
地中海	0.43	—	—	—	—	据[5]资料换算
黑 海	0.035	0.0001	0.00006	0.0037	0.0025	[6]
死 海	3.80	—	—	—	—	[8]
亚速海	0.02	—	—	—	—	[9]
咸 海	0.0013	—	—	—	—	[10]

* 据“ОКЕАНОЛОГИЯ” ТОМ 1, ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА, 1979. 单位: 毫克/升

2. 实验研究的方法和步骤

黄海水的实验研究工作,是在一个大气压 25°C 条件下进行的,海水放在恒温箱内,进行静态等温蒸发。随着水分的损耗和盐类矿物的析出,不断地将结晶固相与剩余液相分离,直到共结点为止。

为了保证实验工作得到足够的共结液相,蒸发所需的原始海水的体积相当大,如果全部过程都在 25°C 条件下进行,所需时间甚长。为了缩短实验的时间,而又保证固相结晶条件与实验温度相等,我们把大量的海水,置于一个大的恒温槽中,在较高的温度下,进行予浓缩,直至碳酸盐矿物大量析出为止,这样大致可以减少三分之二的体积。然后,再将经过初步浓缩的海水,放在 25°C 的恒温箱内,进行等温蒸发。在上述水样处理前,海水浓缩第一阶段,即碳酸盐阶段的实验,是取另一部分原始海水,在 25°C 条件下另行等温蒸发获得的。

这个实验,大约持续了一年左右,在这段时间内,我们采取了定时与定阶段的取样,以便进行分析鉴定。液相样品,采用带有棉花头的定量移液管取出;结晶固相则是在固、液相分离以后,用滤纸吸干,以最大限度地减少固相周围吸着的液体。

3. 样品的分析与鉴定

每当一种新矿物开始出现,和该种矿物大量结晶的时候,都要取液相和固相样品,并且对所取的样品进行化学分析和鉴定。

原始海水和液相样品的化学成分,根据被测离子的情况,采用了不同的分析方法。 HCO_3^- 采用甲基红碱度测定法; SO_4^{2-} 采用硫酸钡重量法,其含量低者用比浊法; Cl^- 是以铬酸钾为指示剂,用 0.1N AgNO_3 滴定的银量法; Br^- 用 NaClO 法进行测定; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是用 EDTA 容量法,先测出其含量,再测定 Ca^{2+} 的含量; K^+ 用四苯硼酸钠重量法测定; B^{3+} 采用胭脂红光度法测定。 Na^+ 则是在主要离子分析的基础上,以差减法求得。 Na^+ 和 K^+ 含量低的样品,则采用火焰光度法测定^[23]。 Li^+ 、 Rb^+ 、 Sr^{2+} 三个微量元素,是利用国产 GGX-I 型原子吸收光谱仪测得的。卤水的比重,是取一定量的液体,用比重瓶法测定的。海水等温蒸发时,不同浓缩阶段卤水成分的分析结果*,列在表 2。

为了确定吸着卤水对结晶固相化学成分的影响,在卤水浓缩到石盐沉积阶段时,往卤水中加入大约 0.1% 的碘酸钠。在取样后进行化学分析时,以淀粉溶液为指示剂,用光度法分别测定固、液相的 I^- 。固相分析样品,是将结晶体均匀取样 20 克左右,风干后,研细混匀进行缩分的,其化学分析方法与液相相同,表 3 列出了纯固相的化学成分分析结果。

结晶固相矿物成分的确定,一般是在偏光显微镜下,用油浸法完成的。对于第一阶段结晶的碳酸盐矿物,由于晶体颗粒过于细小,油浸法不能完成,则采用红外吸收光谱法进行鉴定。矿物的鉴定工作,至少 24 小时一次,为了及时发现新析出的矿物,其取样鉴定的次数,往往随卤水浓缩程度的升高而增加。

* 本文样品的化学分析,由丁芳承担, Li、Rb、Sr 由陈永志测定。

表 2 黄海水不同浓缩阶段卤水的化学成分

浓 缩 阶 段	比 重	总盐量 (g/l)	g/l										mg/l			
			‰										‰			
			K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺	B ³⁺		
YW 天然海水	1.0024	32.00	0.34 0.33	9.89 9.56	0.38 0.37	1.19 1.16	0.13 0.13	2.42 2.37	17.53 17.11	61 0.06	0.17 0.00016	0.11 0.00011	7.8 0.0076	4.3 0.004		
I 文石沉积	1.0687	103.1	0.10 0.09	32.19 30.12	1.13 1.06	3.82 3.57	0.14 0.13	7.96 7.45	56.53 52.90	200.16 0.19	0.55 0.00051	0.38 0.00036	22.55 0.021	17.08 0.016		
II ₁ 石膏开始沉积	1.1000	148.4	1.40 1.27	45.70 41.54	1.50 1.37	5.62 5.1	0.20 0.18	11.55 10.50	82.05 74.59	281.79 0.20	0.97 0.00088	0.5 0.00054	32.89 0.03	17.08 0.016		
II ₂ 石膏沉积	1.1620	237.8	2.60 2.24	69.97 60.23	0.77 0.66	9.36 8.05	0.15 0.13	15.23 13.11	137.53 118.35	480.81 0.41	1.38 0.0012	0.83 0.00071	47.92 0.041	45.62 0.039		
III ₁ 石盐开始沉积	1.2124	348.9	3.00 2.47	111.2 91.75	0.49 0.41	12.39 10.22	0.07 0.06	37.09 30.59	183.59 151.43	651.80 0.54	1.63 0.0013	1.18 0.00097	55 0.045	46.87 0.039		
III ₂ 石盐沉积	1.2186	312.85	9.00 7.39	99.58 81.72	0.47 0.39	13.84 11.36	0.13 0.11	20.25 16.62	187.89 154.18	149.00 0.61	1.85 0.0015	1.35 0.0011	59.85 0.049	51.25 0.042		
IV ₁ 泻利盐开始沉积	1.2297	340.95	14.50 11.79	82.82 67.35	0.29 0.24	22.66 18.43	0.07 0.06	32.35 26.31	183.59 149.30	1178.00 0.96	3 0.0024	2.7 0.0022	56.33 0.046	107.5 0.087		
IV ₂ 泻利盐沉积	1.2894	396.76	16.20 12.56	42.21 32.74	0.25 0.14	59.08 45.82	—	84.50 65.53	189.03 146.60	2958.75 2.29	8.13 0.0063	5.88 0.0046	26.25 0.02	203.13 0.16		
V 钾石盐沉积	1.3376	459.20	25.00 18.96	11.95 8.93	0.20 0.15	90.40 67.58	—	74.00 55.32	248.05 185.45	5691.00 4.25	16.25 0.012	7 0.0052	— —	431.25 0.32		
VI 光卤石沉积	1.3962	532.34	1.14 0.82	1.77 1.27	0.10 0.07	129.02 92.41	—	43.10 30.37	339.18 242.93	10504.7 7.52	35.71 0.026	— —	— —	809.5 0.58		
VII 水氯镁石沉积	1.4057	539.16	0.73 0.52	1.77 1.26	—	130.15 92.59	—	50.40 35.85	334.91 238.25	11614.2 8.26	45.24 0.032	— —	— —	1071.83 0.76		

表 3 沉积固相的化学成分

浓缩阶段	纯固相化学成分(%)											
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺	B ³⁺
Ⅲ ₂	—	38.57	0.199	—	—	0.38	59.49	0.011	—	0.000032	0.0035	—
Ⅳ ₂	0.035	38.26	0.099	0.007	—	0.16	58.83	0.033	—	0.00003	0.0062	—
V	3.608	7.86	0.047	6.401	0.06	17.59	21.61	0.051	—	0.0020	0.0066	—
Ⅵ	6.293	3.33	0.02	9.097	—	16.09	25.47	0.208	—	0.00036	0.0003	0.0020
Ⅶ	0.065	0.06	—	8.511	0.14	0.16	24.49	0.417	—	—	0.00004	0.00036

表 5 黄海水等温蒸发时结晶路线作图指数

浓缩阶段	液相化学成分(‰)										M/2K ⁺ + Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = 100M		
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	2K	Mg	SO ₄			
YW	0.33	9.56	0.37	1.16	0.13	2.36	17.11	5.5	62.8	31.6			
IV ₂	12.56	32.74	0.19	49.82	—	65.53	146.60	5.9	69.0	25.0			
V	18.96	8.93	0.15	67.58	—	55.32	185.45	7.2	83.2	16.8			
VI	0.82	1.27	0.07	92.41	—	30.87	242.93	0.25	92.2	7.6			
VII	0.52	1.26	—	92.59	—	35.85	238.25	0.20	91.1	8.7			
OW	0.38	10.56	0.40	1.27	0.14	2.56	18.98	5.8	62.2	31.3			

二、黄海水的化学成分及其析盐序列

1. 黄海水的化学成分

海洋水中所含化学元素的种类十分丰富, 根据有关资料的统计, 不少于70—80种。他们的含量多寡甚为悬殊, 其总盐量接近于千分之三十五。虽然海水所含元素的种类繁多, 但与成盐作用有关的离子只有六种, 它们是 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。这六种离子的总合在海水总盐量中占绝对优势, 它们的比例关系很少发生变化。除此以外, 就是与盐类沉积有关的微量元素, 他们多是卤族、碱金属和碱土金属, 如溴、锂、铷、铯、锶等。

我们曾对十二种与成盐作用有关的化学元素进行了分析, 根据分析结果计算, 黄海水的总盐量为千分之三十一. 二四。从表1所列数据的比较可以看出, 常量元素中含量低于大洋水较多的是钠和氯, 这说明它虽与广海毗邻, 但毕竟靠近大陆, 难以完全避免陆地水的影响。其他的少量和微量元素的含量, 则十分接近大洋水。

2. 25°C 等温蒸发时的析盐序列

在海水析盐的研究方面, 除了早期发表的乌希格里奥的研究论文, 给出了完整析盐序列以外, 其他人的研究, 往往忽略了海水早期浓缩阶段的产物。我们在黄海水等温蒸发的实验研究中, 全面地了解了海水析盐情况, 根据研究的结果, 把黄海水析盐的全过程划分为七个阶段, 每个阶段有着不同的矿物组合关系。以表4所示。

表4 不同浓缩阶段固相的矿物组成及液相体积变化

浓 缩 阶 段	矿 物 组 合	液相体积变化	
		为原始体积数	%
YW 原始海水	—	1	100
I 文石沉积	文石	1/3	33.2
II ₁ 石膏开始沉积	石膏 + 文石	1/5	20
II ₂ 石膏沉积	石膏	1/10	10
III ₁ 石盐开始沉积	石膏 + 石盐(少)	1/12	8.3
III ₂ 石盐沉积	石盐 + 石膏(少)	1/20	5
IV ₁ 泻利盐开始沉积	石盐 + 泻利盐(少)	1/23	4.3
IV ₂ 泻利盐沉积	石盐 + 泻利盐	1/85	1.2
V 钾石盐沉积	石盐(少) + 泻利盐 + 钾石盐	1/171	0.58
VI 光卤石沉积	石盐(少) + 泻利盐 + 光卤石	1/240	0.42
VII 水氯镁石沉积	石盐(少) + 泻利盐(少) + 光卤石 + 水氯镁石	1/600	0.17

正常海水浓缩时，其体积的变化往往反映了矿物的沉积阶段。当碳酸盐沉积时，卤水体积是原始海水的 1/3；而硫酸钙沉积时，则为原始海水沉积的 1/5 等等。表 4 同时列出了不同浓缩阶段卤水体积的变化情况。

浓缩海水化学组成的变化，本质地反应出盐类矿物析出的情况。根据表 2 的分析结果，将不同阶段常量元素和微量元素的变化情况，分别以图 1、2 表示。从图中可以看出，随着卤水的不断浓缩和盐类矿物的析出，化学元素呈现出有规律地变化。

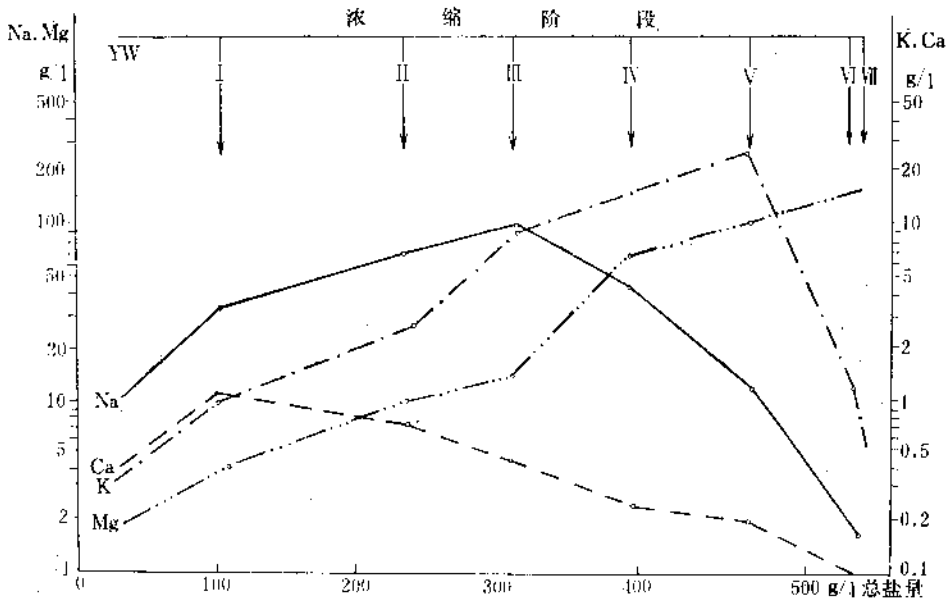


图 1 黄海水等温蒸发时 Na、K、Ca、Mg 含量变化曲线
(图中 YW 为原始海水 I、II、III……代表浓缩阶段)

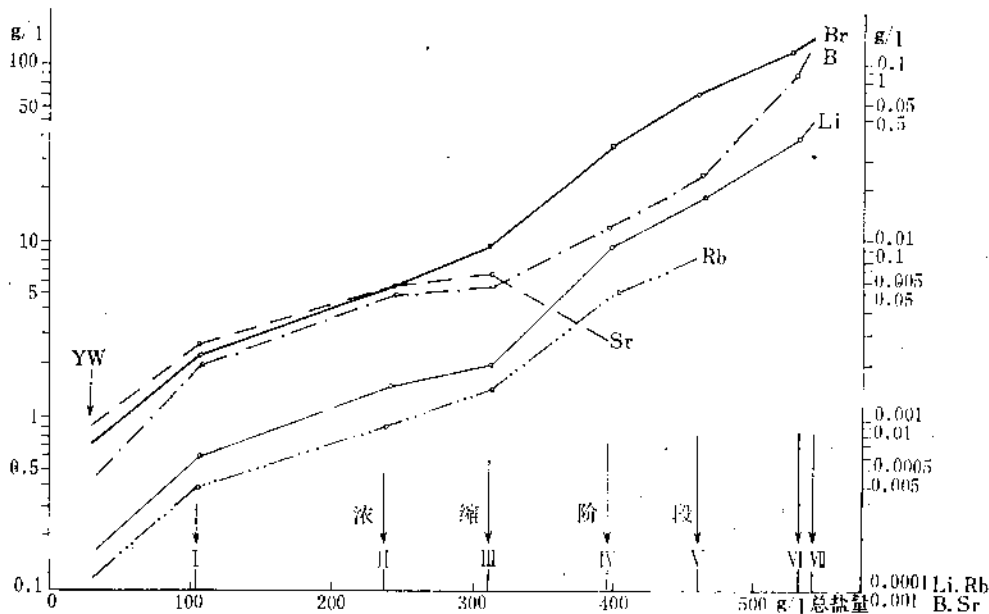


图 2 黄海水等温蒸发时微量元素含量变化曲线 (图中 I、II、III……代表浓缩阶段)

下面我们按照海水浓缩阶段，将盐类析出及卤水组分的变化分别叙述如下：

第一阶段碳酸盐沉积。从图1我们可以看出，海水蒸发时，各种化学元素不断在海水中累积。到达第一阶段时，钙离子的数量达到了最高值，从此阶段以后，钙在浓缩卤水中的含量逐渐降低。根据溶解度资料， Ca^{2+} 是以碳酸盐形式沉积。钙的碳酸盐沉积物，究竟以何种矿物存在于海水原生沉积物之中，在已发表的成果中，未曾有人正确地提出。乌希格里奥只提出过以碳酸盐形式沉积，但是没有指出其矿物成分；瓦利亚什科认为是方解石^[5]。为了确定该阶段沉积物的矿物成分，我们对它进行了红外吸收光谱分析*，现将测得的曲线绘于图3。

图3中①为文石的标准红外吸收光谱曲线②是黄海水第一浓缩阶段碳酸盐沉积物测定曲线。

由①、②曲线的对比可以看出，黄海水碳酸盐沉积物的测定曲线与文石红外吸收光谱曲线相同。它们的特征是，在波数 1450cm^{-1} 附近，有一个最强的吸收带；在 $800-900\text{cm}^{-1}$ 之间，有一个强—中等的吸收带；而在 $1790-1820\text{cm}^{-1}$ 与 $1060-1090\text{cm}^{-1}$ 附近，各存在一个弱而明显的弱小

吸收带。除此而外，文石与其他碳酸盐矿物不同的是，在 700cm^{-1} 处，有一中等强度的吸收带，分裂为双重吸收。据此我们可以认为，海水碳酸盐沉积阶段的原生矿物是文石。

实际上，对于文石来说，大部分的表层海水似乎是饱和的。但是，在海洋水并未发现文石的无机沉积作用，也许这一作用产生的规模很小，难以观察得到。黄海水蒸发浓缩过程中，当其体积减少到原始海水三分之一的时候，文石大量沉积。布拉特^[11] (H. Blatt) 认为，过饱和的盐水环境，有利于文石的无机沉积。现代海洋沉积物中，文石矿物常常组成海底的碳酸盐泥。碳酸盐泥的形成和分布是相当广泛的，在高盐度的死海底部沉积物中发现过，现代海洋的浅海及潮汐坪，也都有这类沉积物分布，例如，波斯湾萨布哈、美洲巴哈马台地的现代沉积物中可以找到，然而，它们可能有不同的生成方式。根据一些研究者的意见，富镁的海水环境，有利于文石的沉积，并且阻止了方解石的形成，因此，正常海水浓缩时，不可能有方解石的结晶。

虽然文石在海洋的现代沉积物中很常见，但在古代的碳酸盐沉积物中，却基本上见不到。这是因为文石是低温矿物，在较高温度条件下，它往往转变为方解石；同时与其他碳酸盐矿物相比，文石具有较高的溶解度，常常被溶蚀之故。

第二阶段钙的硫酸盐沉积，是以石膏形式出现的，当卤水浓缩到原始海水体积1/5时，石膏开始沉积，最初沉积的石膏往往含有少量的文石。当卤水继续浓缩到原始水体1/10时，

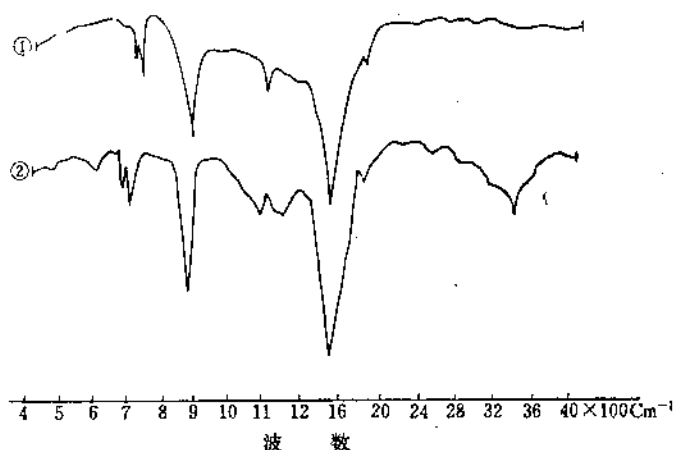


图3 文石红外吸收光谱曲线 (①为文石标准红外吸收光谱曲线，②本文)

* 红外吸收光谱分析由郭立鹤同志承担。

析出石膏的数量,达到了最高点,随后,它的数量显著地减少。结晶物的这种变化,在卤水的组成上亦有反应。

在地表条件下,现代盐类沉积物中,石膏是原生矿物,这种极为普遍存在的情况,几乎是公认的。布拉特^[14]认为,在某些极端的地表条件下,硬石膏也能形成,即是在这种情况下,石膏仍是很常见的。这进一步说明,现代硫酸钙的沉积物,应当是原生石膏的沉积。

在天然条件下,石膏形成的两种沉积环境被认为是:已经浓缩到石膏沉积阶段的大型停滞水盆地;另一些是潮汐坪和大陆盐湖。

当海水浓缩到原始体积1/12时,石盐开始沉积,而石盐大量析出,其卤水体积只有原始体积的1/20。从石盐沉积开始,直到卤水浓缩至共结点为止,溶液对于氯化钠来说,始终处于饱和状态,因此在结晶固相中,总是有石盐出现,它与后续沉积的矿物共生,但在各浓缩阶段中,其所占的比例不同。

在以石盐为主的沉积阶段中,石盐几乎总是与石膏共生,这是由于在较大范围内,可以共同沉积的缘故。从理论上说,石膏和石盐一样,从它开始沉积直至卤水共结点为止,出现于后续的各沉积阶段,但实际上在后续阶段中,其含量甚微,因此常被忽略。

继石盐析出后不久,就开始了泻利盐的沉积,从溶液的体积、比重以及总盐量来看(表2、4)变化均不大。然而泻利盐大量析出时,卤水需经过充分浓缩,其体积只有原来的1/85。和石盐一样,泻利盐从析出开始,直到共结点为止,与后续阶段的矿物共生。

原生沉积的泻利盐,由于它的不稳定性,所以在古代盐沉积物中是见不到的。但是在很多浓缩到成盐阶段的现代盐湖中,特别是那些有水湖存在的盐湖中,还是屡见不鲜的。

卤水浓缩到钾石盐析出时,其体积只有原始海水的1/171,亦即0.6%左右。如从表4所见到的,在钾石盐沉积阶段,其共生矿物是钾石盐、石盐与泻利盐。从表2的分析结果可以看出,该阶段卤水含钾高达45克/升,由于钾石盐的析出,卤水含钾急剧地下降,到达光卤石沉积阶段时,卤水含钾只有1克/升左右,卤水化学成分的变化,同样表明了海水等温蒸发时,确实存在着钾石盐的结晶,尽管它结晶的时间比较短。钾石盐不论在现代盐沉积物,或是古代盐矿床中都可以见到。

从钾石盐沉积到光卤石沉积,所经历的时间并不很长,当光卤石沉积时,卤水体积只有原来的1/240。光卤石的析出,在海水蒸发的较后阶段,有比较长的结晶时间,析出的光卤石,除与石盐共生以外,与其共生的镁的硫酸盐矿物,仍是泻利盐。

结晶光卤石的卤水,再继续浓缩就到达共结点,此时卤水的盐度已达539.16克/升,比重为1.4057,而体积只有原始海水的1/600。根据我们实验的资料,黄海水25℃等温蒸发时,其共结矿物是石盐、泻利盐、光卤石和水氯镁石。

综上所述可以看出,在25℃条件下,正常海水浓缩时,其盐矿物的析出序列为:文石、石膏、石盐、泻利盐、钾石盐、光卤石、水氯镁石。根据我们实验研究所获得的结果,整个析盐过程中,所析出的镁的硫酸盐矿物,只有泻利盐一种,而未曾见过其低水化合物。然而库尔纳科夫^[12]在同样的条件下,对以海水为补给的萨莱湖卤水,进行等温蒸发时,曾经得出,从光卤石沉积阶段开始,析出六水泻盐的结论。诚然,泻利盐矿物含有较多的结晶水,即使在常温的表生条件下,它也往往脱水,形成其低水化合物。但在实验条件下,其原生矿物应当是泻利盐。关于这个问题,下面我们还要讨论。

3. 黄海水组分点在相图上的位置及其结晶路线

①关于 25℃ 介稳相图：

海水属于多组分体系，它的研究结果，可以表示在 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 五组分体系的耶涅克投影图上。1938年库尔纳科夫等，根据萨基卤水研究的结果，绘制了海水体系的介稳相图。库尔纳科夫^[12]认为，以海水为来源的萨基卤水浓缩时，继石盐以后析出的固相是泻利盐，卤水继续浓缩时，泻利盐转变成六水泻盐与此同时结晶出光卤石，然后一直到共结点，与水氯镁石共结。在库尔纳科夫绘制的海水体系 25℃ 的部分介稳相图中，包括了泻利盐、六水泻盐、钾石盐、光卤石和水氯镁石五个相区，库尔纳科夫的这一结论，M.Γ. 瓦利亚什科后来予以应用。

实际上，我国学者所进行的， Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 五组分体系的研究工作证实，在 25℃ 时，该五组分体系介稳相图中，并不存在六水泻盐相区^[13]。

如前所述，在黄海水的等温蒸发实验中，我们证实始终没有六水泻盐矿物出现。我们的研究结果，与我国学者进行的介稳相图的研究，结论完全一致。这些研究结果，使我们对库尔纳科夫早期关于海水等温蒸发时，析出六水泻盐结论的正确性，发生怀疑。他们所见到的六水泻盐矿物，可能是准同生作用的产物，也可能萨基卤水的组分，不同于正常海水浓缩的卤水，因而有不同的结晶过程。

②黄海水浓缩时的结晶路线：

根据黄海水各个浓缩阶段液相点组分的计算，各液相点的做图指数列在表 5，图 4 是根据表 5 数据做出的结晶路线图。在图 4 上，YW 是黄海水组分点在相图上的位置，它与大洋

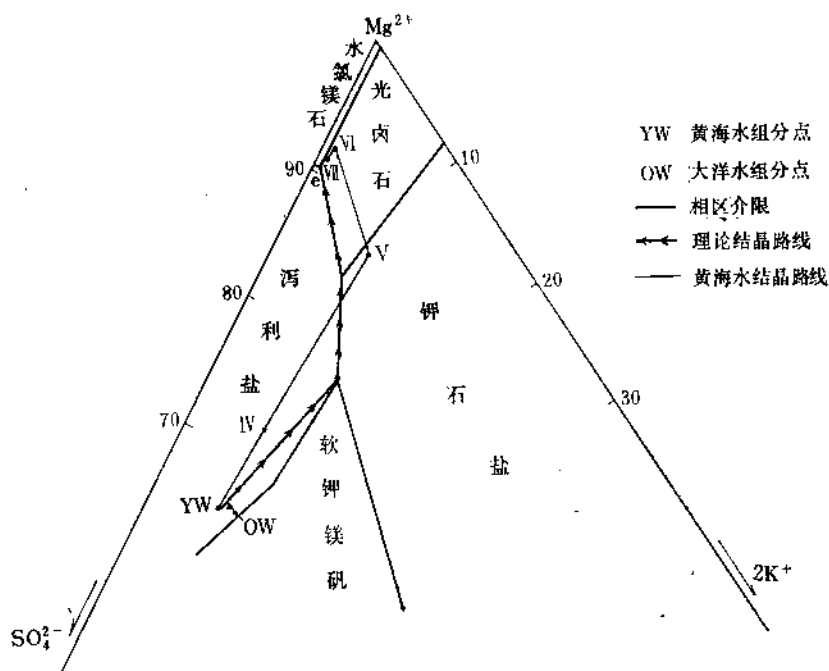


图 4 $t=25^{\circ}\text{C}$ 时黄海水等温蒸发结晶路线 (25℃ 五组分体系界稳图根据[13]资料绘制)

水(OW)的位置十分接近。应当说明的是,OW点的位置,是根据表1引用的大洋水的化学成分实际计算确定的,它与一些文献中^[4,5]沿用的洋水位置不同, Mg^{2+} 的指数显然低于后者,因此,在耶涅克相图上的位置就不同。

从图4可以看出,黄海水的组分点,投影在25℃五组分体系介稳相图上,位于泻利盐相区内。结晶泻利盐的卤水,再继续浓缩时,按照直线法则,将到达泻利盐—钾石盐边界线,并沿着这条共结线,经过泻利盐—光卤石边界线,向着富镁的方向前进,最后到达共结点e(沿图4箭头所示方向前进)。

由于介稳条件下的等温蒸发过程,存在着快速蒸发及过饱和现象,卤水的实际结晶途径往往偏离上述的结晶路线。正如图所示,被浓缩的黄海水,析出泻利盐以后,卤水到达钾石盐—泻利盐边界时,并不沿它们的共结线前进,而是穿过边界线,进入钾石盐相区,沉积钾石盐。然后进入光卤石相区,在析出光卤石以后,到达共结点,最后结晶水氯镁石。介稳平衡条件下,结晶路线偏离相图共结线的情况,库尔纳科夫在研究萨基湖卤水时,也曾指出,“实际上,结晶途径具有某一宽度的点线流形式”。瓦利亚什科^[6]也认为:“研究任何天然作用时,必然会见到点的分散”。实际结晶途径与图解上共结线偏离的情况,在我国柴达木盆地,盐湖水蒸发实验过程中,也曾出现过^[15]。因此,可以认为是自然界普遍存在的现象。

三、黄海水的微量元素组成 及其变化规律

1、概 述

海水中微量元素的种类很多,但与盐类沉积和成盐作用有关的微量元素只有几种。有的虽与成盐作用关系密切,但由于分析技术困难,至今尚未进行研究。

从以往的资料来看,在海水等温蒸发过程中,有关微量元素的研究还是很不够的。如前所述,1966年热列伯曹娃等在黑海水等温蒸发实验时,只研究了几种微量元素的地球化学行为。在海水成盐过程中,各种微量元素分布规律很不相同,不同的研究者都进行过分类。伯赖施^[7](O. Briatsch)将成盐过程中的微量元素,根据它们的行为,划分为四组。

在我们的实验工作中,对 Br^- 、 Rb^+ 、 Li^+ 、 Sr^{2+} 、 B^{3+} 五种与盐结晶关系密切的元素,进行了分析研究,黄海水及其各浓缩阶段微量元素含量的变化,已在表2中列出。

在盐沉积微量元素地球化学的研究中,被称之为地球化学系数的某些元素的比值及其变化规律的研究,具有特殊的作用。我们将黄海水浓缩过程中,某些元素地球化学系数的变化列于表6。

表 6

黄海水浓缩时元素地球化学系数的变化

浓缩阶段	$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{K} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{K}}{\text{Br}}$	$\frac{\text{Rb} \cdot 10^4}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{B} \cdot 10^4}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{Li} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{Rb} \cdot 10^3}{\text{K}}$	$\frac{\text{Sr} \cdot 10^3}{\text{Ca}}$
YW	3.48	19.4	5.57	0.06	2.45	0.009	0.32	20.52
I	3.54	17.69	4.99	0.07	3.02	0.010	0.34	19.88
II ₁	3.43	17.06	4.97	0.06	2.08	0.011	0.36	21.87
II ₂	3.50	18.91	5.41	0.06	3.32	0.010	0.32	62.31
III ₁	3.55	16.34	4.60	0.06	2.55	0.009	0.39	112.02
III ₂	3.99	47.90	12.02	0.07	2.73	0.010	0.15	126.01
IV ₁	6.42	78.98	12.31	0.15	5.86	0.016	0.19	194.50
IV ₂	15.65	85.70	5.48	0.31	10.75	0.043	0.36	195.00
V	22.94	106.78	4.38	0.28	17.39	0.066	0.28	—
VI	30.97	2.67	0.08	—	23.87	0.105	—	—
VII	34.68	2.18	0.06	—	22.17	0.135	—	—

2、黄海水的微量元素组成及其变化规律

溴

成盐过程中，对于溴的地球化学行为，研究的较为成熟。早在本世纪初，博依克^[7] (Boeck, 1908) 在这方面的研究，成为后来这方面一系列工作的基础。他定量地阐明了，溴在结晶固相与溶液间的分布情况，以及在盐沉积时的变化规律。其后，也有些人^[14] 做过这方面的工作。

众所周知，在海水浓缩过程中，由于溴和氯离子某些相似的地球化学性质，它总是以离子互换的形式，部分地取代氯离子，而进入到固体盐中。其取代数量，随溶液浓度的升高而增加。除此以外，溴还可以进入到液相包体里，也能为粘土等细粒物质所吸附。尽管如此，大量的溴仍然累积在母液当中，直至浓缩的最后阶段，它不以溴酸盐的形式析出。

黄海水的含溴量为 61 毫克/升，这和戈尔德比尔格 (E. Goldberg) 认为的，在标准氯度时，大洋水含溴 0.0065—0.00655% 相差不多。日本学者菅原健 (K. Sugawara) 根据中国海、印度洋 70 个样品的分析结果，得出大洋水的溴氯系数值为 3.42—3.45。我们得到黄海水的这一系数值为 3.48。

黄海水浓缩过程中，溴含量和溴氯系数，都呈现出有规律地变化。从图 2 可以看出，随着卤水浓度的增加，卤水中的溴含量几乎呈直线上升，石盐沉积阶段卤水含溴为 0.75 克/升，钾石盐阶段已达 5.96 克/升；而到达共结点时，卤水含溴接近 12 克/升。与上述浓缩阶段相应的固体盐中，溴含量分别为 0.011%、0.051%、0.42%。从分析的数据我们可以算出，在液相中，钾石盐阶段比石盐阶段含量增加了 7.5 倍，卤水到达共结点时，比石盐阶段增加了 16 倍；而固体盐中，溴含量相互增加的倍数是 5 倍和 38 倍。这些数字表明，随着卤

水中溴含量的增加，以离子互换形式进入到固体盐中的溴，其增长的速度，大大地高于卤水。

溴的地球化学行为表明，它是盐类沉积阶段的一个指示元素。在盐矿床的研究方面，对于沉积韵律的划分，含盐地层的对比等，得到了广泛应用。

铷

海水蒸发析盐过程中，铷的地球化学行为，与溴有某些相似，铷也是以离子互换的形式，进入到固体盐的矿物晶格，并且同样没有单独的铷矿物形成。在海水蒸发过程中，铷也是在海水中富集，只不过是它只能到达一定阶段，而不是象溴那样，一直达到共结点。

海洋水中铷的含量，从已发表的资料来看相差不多，日本海水学会志 1968 年^[10]发表的资料为 0.12 毫克/升；斯梅尔斯^[17] (Smals, 1955) 用不同的分析方法，测得大西洋水的含铷量是 0.12 毫克/升；根据戈尔德施密特^[18]的资料，海水含铷为 0.2 毫克/千克。我们测得黄海水的含铷量为 0.11 毫克/升。

铷的离子半径和负电性与钾离子相近，当有钾矿物析出时，它以离子互换的形式取代钾，而进入到固体盐中。从图 2 可以看出，黄海水蒸发过程的前期，铷在水溶液中逐步累积，这种累积进入钾石盐阶段，达到了最高峰。在固相出现钾石盐以前，沉积物含铷量极低，随着钾石盐的析出，铷就部分地取代钾，因而固体盐中铷的含量显著地增加（表 3）。从实验结果看出，到达钾石盐阶段的卤水和沉积物，具有较高的铷含量。当卤水浓缩到光卤石沉积阶段时，卤水中铷的含量急剧地下降，因含量太低以致用我们的方法不能发现它，表明几乎全部的铷，都被取代到光卤石矿物中去了，它有可能形成 $K(Rb)Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 类质同晶盐。

成盐过程中铷的地球化学性质，有可能使它研究钾石盐和光卤石的成因特征方面，发挥作用。

锂

海洋水中锂的含量大约是 0.1—0.2 毫克/升，根据戈尔德施密特^[18]的资料，海水含锂是 0.1 毫克/升；日本海水学会志的资料是 0.17 毫克/升。我们测定黄海水的含锂量为 0.165 毫克/升。

黄海水各浓缩阶段锂含量变化的情况列在表 2，表 3 是相应阶段固体盐中锂的分析结果。从所列资料可以看出，海水浓缩时，各阶段的沉积物均不含锂，随着海水的蒸发，它越来越多地累积在卤水当中，到达共结点时，每升卤水含锂达 45.24 毫克，共结卤水中锂含量的多寡，完全取决于原始水的含量。黄海水达到共结点时，锂含量为原始海水的 260 多倍，在我们所研究的几种微量元素中，锂的浓缩倍数最高。

海水蒸发时，锂在溶液当中的累积，并不与浓缩程度成线性比例关系，这种情况我们可以从锂氯系数的变化看出，根据表 6 所列数据，在泻利盐沉积阶段以前，锂氯系数值基本上稳定在 0.01 左右，表明海水浓缩前期，卤水中锂的增加与盐度的升高是成比例的，在此阶段以后，该系数值强烈增加，到达水氯镁石阶段，此系数值达 0.135，证明正常海水浓缩后期，锂富集的速度高于盐度的增加。

纯固相的化学分析结果表明，它们是不含锂的，说明锂离子与盐矿物的关系是“疏远”。