

卡拉博加兹海湾卤水中矿物的形成过程

V. P. 丹尼洛夫

(俄罗斯科学院库尔纳科夫普通和无机化学研究所,莫斯科)

高世扬

(中国科学院盐湖研究所,西宁 810008)

摘要 本文是俄罗斯科学院库尔纳科夫普通和无机化学研究所天然盐化学和工艺学研究室多年来对卡拉博加兹海湾的研究结果。他们对该海湾的地理环境、气候条件、里海海水对湾内卤水的补给与相互作用等进行了研究,给出海湾成盐化学模式,尤其是1980年在把里海与卡拉博加兹海湾连接峡口堵塞后,引起海湾完全干涸,导致环境灾害,这是一件值得盐湖化学家们借鉴的教训。

卡拉博加兹海湾,因为这是一个海水盐类沉积的功能性模式,并使之有可能对盐类沉积和卤水形成过程的动态学进行研究。对研究天然盐的化学家们来说,显然是很有兴趣的。

我们实验室—俄罗斯科学院库尔纳科夫普通和无机化学研究所,天然盐化学和工艺学实验室曾对卡拉博加兹海湾作过多年工作,本文概述了我们研究的某些结果,同时指出在这一工作期间所测定的卡拉博加兹海湾中成盐过程的特点。

卡拉博加兹海湾位于里海的东海岸,面积有一万八千平方公里。海湾的周围是卡拉库姆沙漠,海湾与里海之间有一条长10km,宽100~300m狭窄的海沟相联结(图1)。海水以每秒1~3m的速度流进海湾,这一结果的解释是由于海湾内表面水强力蒸发的原因所致(每年1000~1300mm)。在1980年以前海水的流入量是5~6km³/年,还取决于里海的海平面(图2),而且在不同的年份流入量也不同。

4~5千年内由于里海海平面降低,使海湾多次干涸,在海平面升高之后,卡拉博加兹海湾与里海重新相通,同时海湾内再次为卤水和盐类充满。由于这些过程,卡拉博加兹海湾存在一个具有成盐结构的,深度为40~45m的盆地。

除了表面卤水之外,卡拉博加兹海

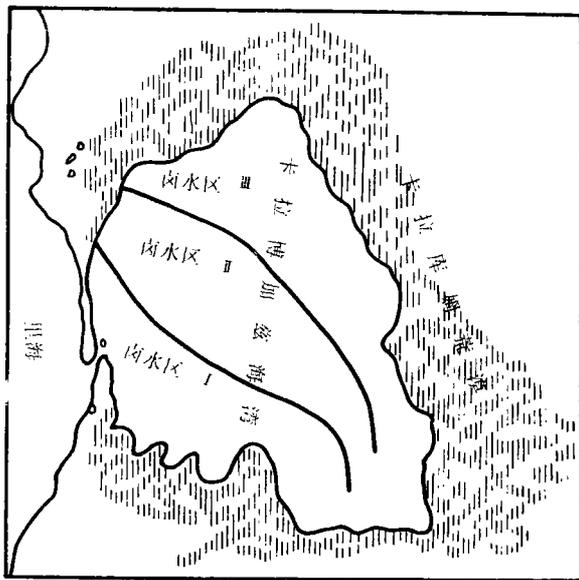


图1 卡拉博加兹海湾的地理位置

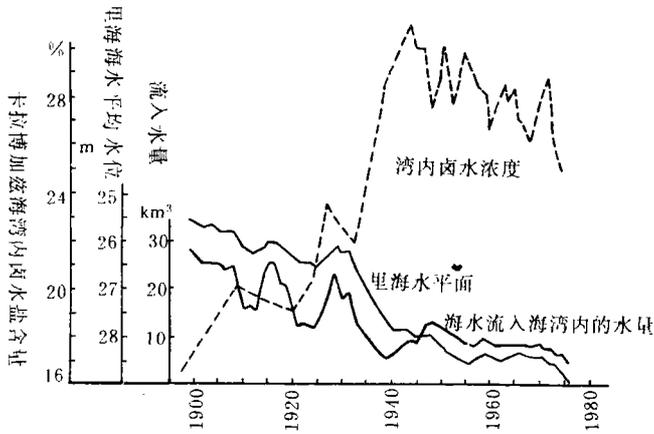
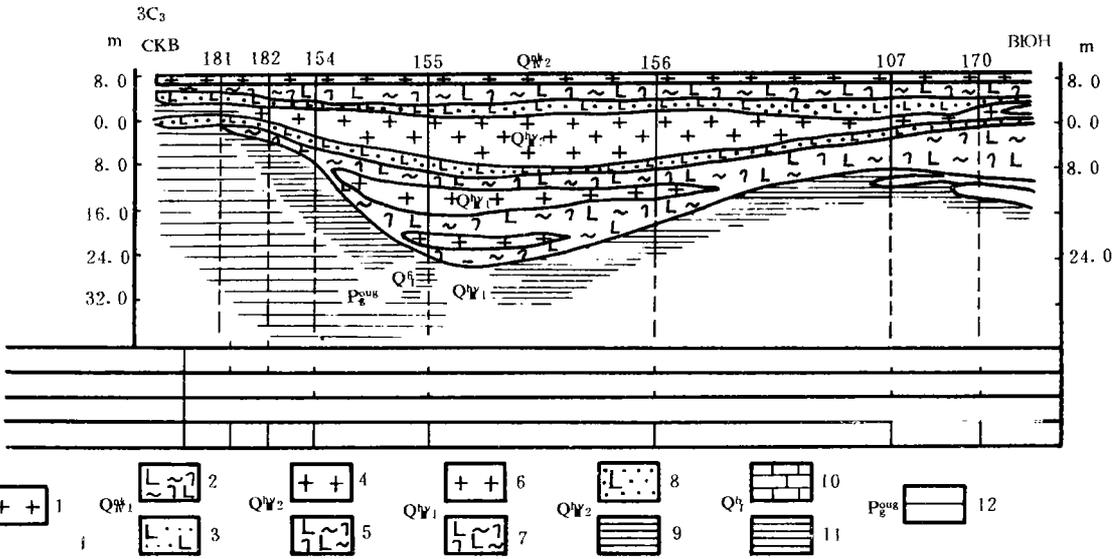


图2 里海的海平面与海水在1878~1977年内流入卡拉博加兹海湾水量变化

在平衡条件下,海水在蒸发过程中盐类结晶顺序符合 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 海水体系,平衡溶解度相图。



垂直比例尺 1:800 水平比例尺 1:40000
图3 卡拉博加兹海湾内的盐沉积分布

在自然条件下,盐类结晶可以出现不同的次序,介稳(或“太阳蒸发析盐次序”),在这一情况下的过程特点是泻利盐,而不是白钠镁矾与氯化钠一道结晶析出,成为泻盐与氯化钠的混合物.在随后的阶段中,是钾石盐和光卤石与石盐和六水泻盐一道结晶形成混合盐.这一结晶顺序与海水体系的介稳溶解度相图相符合。

盐类的这一介稳结晶路线是由 Van'thoff 和 kurnakov(我们研究所的创始人,对里海附近的萨基湖作过研究)所发现并进行研究。

在夏季,卡拉博加兹海湾卤水的蒸发研究表明,在第一阶段中,结晶过程遵循稳定路线:碳

湾内有3层为卤水饱和的地下盐沉积(图3).这3层中的一层现作为生产工业用盐的原料。

海湾内的盐类沉积是在以下这些过程中形成的,进入海湾的海水与卤水相互作用,海水和卤水蒸发;卤水在冬天,以及在秋天和春天冷却过程中盐类结晶;以及盐沉积与卤水之间的反应等。

首先在开始时,我们考虑在海水和卤水蒸发过程中出现的矿物形成过程。

酸盐、石膏、石盐和白钠镁矾从溶液中结晶析出。在随后的阶段，结晶过程符合稳定溶解度相图：没有观测到有钾盐镁矾形成，而光卤石是从卤水中结晶析出的原始钾镁盐矿物。

指出，卡拉博加兹海湾卤水在实验条件下，或者在自然条件下进行蒸发过程中都没有观测到有低水合硫酸镁（除六水硫酸镁外）形成。也没有钾盐镁矾从光卤石和硫酸镁溶液中以次生过程的结果出现。因此，在与萨克斯柯湖卤水蒸发对照时，卡拉博加兹卤水的特征呈现盐类结晶的混合次序。卡拉博加兹海湾卤水的特点是与卤水中硫酸钠含量高有关系。里海海水中弗尔加河水中硫酸钠含量都高于黑海海水和大洋水，对黑海和大洋水来说，也具有盐类结晶的介稳或“阳光”过程的结晶次序特征。

在冬天，以及秋天和春天，卤水在冷却过程中，按照海水体系的 0℃ 等温溶解度图，观测到芒硝和泻盐的结晶过程。在每年气温较高的季节里这些矿物被溶解，由于这一原因，它们被称作是周期性矿物。

由于蒸发过程和海水不断地流入海湾的这两种作用因素，使得卡拉博加兹海湾卤水具有分带性结构。在湾内分布有三个带，海水与卤水的混合带，位于海湾的西部，接近狭窄的进口处。在这一带中溶液的浓度变化从 1.3% 到 26%。卤水的体积是湾内整个卤水体积的 23%。应当指出，卤水在混合带中的垂直分布结构是非均一的：海水在顶部，而卤水在底部。由于海水与卤水的交互作用，在这一带中观测到碳酸钙、羟基碳酸镁、石膏和芒硝的形成，由于蒸发过程的结果而观测到白钠镁矾的形成和一年的寒冷季节中析出的芒硝。

而海湾中心区域和岸边地带的卤水被进一步浓缩。在这些地带形成各种矿物，在夏季由于蒸发过程而析出的白钠镁矾，在一年的冷季由于温度较低而析出芒硝。应当注意到，在岸边地带的泻盐和芒硝的结晶都是由于气温变化所致。

除了含量大的组份，如钠、镁和钾的硫酸盐和氯化物参与而出现的这些矿物之外，我们还研究了在卡拉博加兹海湾卤水蒸发过程中微量组份（溴、硼、锂和铷）的行为。

我们测定过，卤水在浓缩过程中一直到共结点，硼和锂都在液相中富集，而溴和铷在光卤石结晶阶段却进入固相，这些研究结果对于生产工艺是很重要的，因为有可能适当选择制盐过程中的某一处理阶段，以提取特定的微量组份。

关于微量元素在相间分布的数据还能够在浓缩过程中用以判断卤水的状态（测定卤水的浓缩程度，预测矿物的结晶），并反映卤水中存在系统的（geneafogical）微量元素。微量元素浓缩值的分析，原则上能够提供关于卤水与含有这些微量元素的不同盐类沉积和岩石之间的相互作用的信息。这些分析还能用以提供微量组份浓缩度对氯离子浓缩度的比值，例如溴/氯比的系数。

所有上面说到的矿物形成过程都发生在 1980 年以前。1980 年在狭窄的进口处建成了一道堤坝，里海海水就不再流入卡拉博加兹海湾。这项措施目的在于节省里海的海水，因为里海的海平面 1980 年以前一直在降低。

这是一项错误的决定，因为在三年之后海湾就干涸了。接着就开始了盐被风沙刮走的过程，同时农厂及牧场土地的盐碱化导致牲畜和人发生疾病。再者，干盐的处理（转化）比起卤水的转化更为困难且费用更高。

但可喜的是，里海的海平面从 1980~1981 年开始上升，而且该过程一直持续到现在。

我们研究室并不支持切断里海海水流入卡拉博加兹海湾的这一决定。1984 年恢复里海海水流入该湾，只是流入海水量较小而已。我们实验室又再次对该海湾干涸过程和表面卤水再生过程进行研究。

研究结果提出,在恢复海水流入海湾内的这一期间形成的表面卤水,不仅是由进入湾内海水的蒸发,而且是由于海水和卤水与1980~1984年间当海湾干涸时形成的盐沉积之间相互作用的结果.这点已被新形成卤水具有较高的钾和微量组份所证明.采集卤水试样时首次发现有沉淀的软钾镁矾和钾石膏.

卡拉博加兹海湾在1991年的水化学条件表述如下,自从1988年以来卤水面积已经稳定在湾内过去水面积的20%的平均值以上,随一年内不同季节和气候条件而变化.流入湾内海水量(1.6~2.0km³/年)不足以将表面卤水恢复到它们从前的体积.卤水最大深度是1.3m.新形成的卤水浓度按从西到北,从西到东的方向增加.能够分辨出下面这些浓缩带:盐浓度达到25%的混合带,中心带和盐浓度为25~30%的浓缩卤水带,和岸边地带(总盐30~32%).然而,这些带比起直到狭窄进口处被堵塞(到1980年)以前就存在着的那些浓度带要小得多.

表面卤水已达氯化钠、硫酸钠和硫酸镁饱和.正像在狭口被堵塞以前那样,在夏季结晶白钠镁矾,而在秋季和冬季则结晶芒硝.中心地带的卤水能够被认为是一种可供化学工业加工的原料.

但是,按我们的研究,一大部份有价值的大量组份和微量组份在1991年被浓缩到当海湾被干涸的这一时期形成的盐沉积中去了.

为了使有用组份进到溶液中,并完全恢复表面卤水,我们建议把海水流入海湾的量增大到5~6km³/年,就能改善海湾附近的生态状况.

1992年,完全推倒了横跨狭口处的堤坝,现在流入海湾内的海水量已达到20km³/年.

按照我们的意见,这个量是太多了,因为表面卤水的组成将会有很大的变化,卡拉博加兹海湾水化学状况的研究应当继续.

参 考 文 献

- 1 И. Н. Лепешков, Д. В. Буйневич, Н. А. Буиневич и Г. С. Седельников, Перспективы использования Солевых Богатств Кара—Богаз—Гола, Издательство «Наука» Москва 1981

The Process of Mineral Formation in Brines of Kara-Bogaz-Gol

V. P. Danilor

(N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,

Russian Academy of Sciences, Moscow)

Gao Shiyang

(Qinghai Institute of salt lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

Kara-Bogaz-Gol is located on the eastern shore of the Caspian Sea. Its area is 18000 km². The bay is surrounded by a desert Kaza-Kum and connected with the Caspian Sea by a strait length about 10 km, and width of 100~300 m. Sea water come into the bay at a high rate, 123 m/s. Over 4~5 thousands years the bay has dried up for several times because the level at Caspian Sea depressed very hard. After elevating of sea level, the bay again was filled with the brines and salts. As a result of these processes, Kara-Bogaz-Gol presents a layered basin structure in depth of 40~50 m.

The Kara-Bogaz-Gol is of obvious interest to chemists for studying the natural salts, because this is a functioning model of the formation of sea salt deposits, which makes it possible to study the dynamics of the process that form salt deposits and brines.

Keywords Mineral formation, Brine of Kara-Bogaz-Gol