

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

NaCl 不饱和的海水体系卤水-矿物平衡研究

李亚文 韩蔚田

(中国地质大学,北京)

内容提要 本文用实验的方法研究了 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 体系在 NaCl 不饱和条件下的卤水-矿物平衡关系,并与该体系对 NaCl 饱和的相图作了对比。研究成果有利于更深入地探讨盐类矿床的形成和演化,对钾盐生产工艺的制订亦有重要指导作用。本文对四川盆地富钾卤水的成因作了合理的解释。

关键词 不饱和 海水体系 卤水-矿物平衡

有关包含 K,Na,Mg,Ca,Cl,SO₄ 组分的海水体系,其卤水-矿物平衡的研究资料已很丰富^[1-3]。然而当处理有关钾盐矿床成因的实际问题时,仍发现已有的研究资料有欠缺之处。由于多元体系实验及相图表示方法带来的限制,以往的五元体系相图实际上表达的只是 NaCl 体积单元与其他矿物相体积单元界面的投影,即 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 五元体系的 2K-Mg-SO₄ 三角图是对 NaCl 饱和的。而 K,Na,Mg,Ca,Cl,SO₄-H₂O 六元体系则是在 2K-Mg-SO₄ 五元三角图上叠加 Ca。也就是说,在 K,Na,Mg,Ca,Cl,SO₄-H₂O 六元体系投影图上所圈定的含钙复盐矿物的相区界线,实际上只是某含钙复盐矿物(如杂卤石、钾石膏)体积单元与钾镁盐矿物体积单元界面的投影。

显然,在易溶盐不饱和的一定范围内,含钙复盐矿物有能够稳定存在的区间。以下所述的研究资料为这一论点提供了可靠依据。

四川盆地三叠纪蒸发岩系中杂卤石产于硬石膏层中。为了探讨杂卤石的成因,笔者经实验研究,证实了在易溶盐不饱和情况下杂卤石可以有显著的稳定存在区间,并以此为依据合理地解释了四川盆地三叠纪蒸发岩系中“硬石膏-杂卤石-硬石膏”剖面的成因^[4,5]。

在 K,Na,Ca,Cl,SO₄-H₂O 五元体系中,在易溶盐均饱和的情况下,多钙钾石膏只有极小的稳定区域。四川盆地三叠纪蒸发岩系中出现的多钙钾石膏,多数研究者认为是一种后期溶滤钾盐层的卤水作用于含钙岩层的变质成因矿物。为了获得理论上的依据,研究了 K,Na,Ca,Cl,SO₄-H₂O 体系易溶盐不饱和条件下多钙钾石膏的相区,研究结果显示出在易溶盐不饱和情况下,多钙钾石膏有着较大的稳定区^[6]。

本文研究思路的形成仍与四川盆地三叠纪盐类沉积的形成和演化有关。四川盆地已发现两处富钾卤水,其含钾量之高(含 K⁺ 约 4.2%)为国内外罕见。这种富钾卤水的形成机理用海水等温蒸发浓缩过程及现有的卤水-矿物平衡资料都难以解释。从卤水-矿物平衡的角度分析,可能是在 NaCl 不饱和条件下钾盐层被溶滤形成的。

值得指出的是,虽然自然界可能出现 NaCl 不饱和条件下钾镁盐层被溶滤的情况,但因在

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号 49473183)。

本文 1996 年 12 月收到,1997 年 3 月改回,周健编辑。

海相盐类沉积中石盐的普遍存在,溶滤卤水中 NaCl 仍能达到一定的浓度,多数情况下应接近于饱和。因此,本文选择对 NaCl 的稀释度为 20% 进行实验研究。温度的选择是基于四川盆地富钾卤水的地层温度。

本文的实验研究是这样进行的:①首先求得 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 五元体系对 NaCl 饱和及 100℃ 溶解度图中的各零变量点(表 1),并做出相图(图 1)。②对上述每一个平衡点,取出一定量的平衡母液(对 NaCl 及其他盐饱和的卤水),加入 20% 的纯水,然后放入足够量的与该点平衡的固相矿物组合(除 NaCl 外),在 100℃ 恒温槽中再次使之达到溶解平衡,鉴定固相,测定平衡母液的组成(表 2),并绘出 NaCl 不饱和(稀释度 20%)情况下 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 五元体系卤水-矿物的相平衡关系图(图 2)。

图 1 及图 2 给出了 100℃ 时 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 五元体系对 NaCl 饱和及不饱和的两组截面投影图。对比两图可见,当 NaCl 不饱和时,①两个含钾硫酸盐矿物,无水钾镁矾(La)和钾芒硝(Gl)的相区显著增大,光卤石(Car)的相区亦有明显扩大;②包含有 NaCl 组分的矿物盐镁芒硝(Da)的相区大大缩小;③硫镁矾(Ki)相区扩大,钠镁矾(Lo)和无水钠镁矾(Vt)相区向 SO₄ 一角位移。

表 1 K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O 体系 100℃ 对 NaCl 饱和的实验数据

Table 1 Experimental results of K,Na,Mg,Cl,SO₄-H₂O system at 100℃, saturated with NaCl

平衡点	液相组成 (%)						相图指数 (2K+Mg+SO ₄)=100M				固相
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O	2K	Mg	2Na	H ₂ O	
S01	6.38	11.89	0.00	0.00	20.62	61.11	100.00	0.00	91.27	2233.0	H+Syl
S02	6.69	11.92	0.00	1.56	19.98	59.85	90.38	0.00	86.32	1972.0	H+Syl+Gl
S03	8.93	6.98	0.00	4.12	17.06	62.91	67.58	0.00	146.90	2645.0	H+Gl+T
S04	11.78	0.00	0.00	3.02	15.94	69.26	0.00	0.00	815.50	12250.0	H+T
S05	11.58	0.00	0.089	3.08	15.85	69.40	0.00	10.29	704.90	10790.0	H+T+Da
S06	10.17	0.00	0.92	3.21	16.00	69.90	0.00	53.09	310.40	5450.0	H+Da+Vt
S07	7.96	0.00	2.32	3.90	16.15	69.67	0.00	70.11	127.30	2846.0	H+Vt+Lo
S08	4.49	0.00	4.73	4.31	17.54	68.93	0.00	81.27	40.73	1599.0	H+Lo+Ki
S09	0.36	0.00	10.35	0.22	30.59	58.48	0.00	99.47	1.82	758.7	H+Ki+Bi
S10	0.44	0.35	10.27	0.00	30.96	57.98	1.06	98.94	2.22	754.1	H+Bi+Car
S11	0.91	3.50	7.58	0.00	26.70	61.31	12.55	87.45	5.52	954.4	H+Car+Syl
S12	0.62	0.36	10.18	0.35	30.72	57.77	1.08	98.06	3.14	751.2	H+Bi+Ki+Car
S13	0.91	3.60	7.65	0.94	26.29	60.61	12.43	84.92	5.32	908.3	H+Ki+Car+Syl
S14	1.00	3.83	7.31	1.11	25.54	61.20	13.55	83.25	6.03	940.4	H+Ki+Syl+La
S15	4.25	4.04	4.02	4.88	18.34	64.47	19.30	61.74	34.47	1337.0	H+Ki+La+Lo
S16	5.03	8.34	2.40	5.30	18.41	60.52	40.93	37.90	41.97	1290.0	H+Lo+Vt+La
S17	5.28	8.70	2.20	6.05	17.97	59.81	42.02	34.19	43.35	1255.0	H+Vt+La+Gl
S18	5.62	11.24	0.97	2.77	19.61	59.80	67.75	18.64	57.60	1566.0	H+La+Gl+Syl
S19	7.09	8.33	0.91	4.55	17.76	61.37	55.73	19.49	80.61	1784.0	H+Vt+Da+Gl
S20	8.07	7.98	0.29	3.99	17.57	62.11	65.68	7.58	113.00	2222.0	H+Da+T+Gl

注:H—石盐;Syl—钾石盐;Gl—钾芒硝;T—无水芒硝;Da—盐镁芒硝;Vt—无水钠镁矾;Lo—钠镁矾;Ki—硫镁矾;Bi—水氯镁石;Car—光卤石;La—无水钾镁矾。

对比表 1 和表 2 的数据可以看到,凡包含有钾石盐(Syl)的零变量点,NaCl 不饱和的液相中钾的百分含量明显高于 NaCl 饱和的液相中的。对比两个重要的钾盐沉积组合:①硫镁矾-光卤石-钾石盐组合(Ki-Car-Syl,No. 13),NaCl 饱和时 K 为 3.60%,NaCl 不饱和时为 4.41%;②

硫镁矾-无水钾镁矾-钾石盐组合(Ki-La-Syl, No. 14), NaCl 饱和时 K 为 3.83%, NaCl 不饱和时为 5.60%。

表 2 K, Na, Mg, Cl, SO₄-H₂O 体系 100℃对 NaCl 不饱和(稀释 20%)的实验数据

Table 2 Experimental results of K, Na, Mg, Cl, SO₄-H₂O system at 100℃, unsaturated with NaCl (diluted 20%)

平衡点	液相组成 (%)						相图指数 (2K+Mg+SO ₄)=100M				固相
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O	2K	Mg	2Na	H ₂ O	
US01	4.71	13.59	0.00	0.00	19.58	62.12	100.00	0.00	58.91	1986.0	Syl
US02	4.84	13.82	0.00	1.43	18.94	60.96	92.22	0.00	54.96	1767.0	Syl+Gl
US03	8.32	5.82	0.00	6.79	13.09	65.99	51.29	0.00	124.70	2528.0	Gl+T
US04	10.46	0.00	0.00	5.06	12.40	72.08	0.00	0.00	432.00	7605.0	T
US05	10.56	0.00	0.21	4.64	13.48	71.11	0.00	15.34	403.00	6932.0	T+Da
US06	9.81	0.00	0.73	4.61	13.86	70.98	0.00	38.52	273.20	5048.0	Da+Vt
US07	7.10	0.00	2.40	5.60	13.81	71.09	0.00	62.87	98.30	2515.0	Vt+Lo
US08	3.75	0.00	4.71	7.19	14.21	70.14	0.00	72.13	30.37	1451.0	Lo+Ki
US09	0.35	0.00	9.30	0.24	27.49	62.63	0.00	99.36	1.95	903.5	Ki+Bi
US10	0.56	0.84	9.18	0.00	28.39	61.04	2.76	97.24	3.12	873.3	Bi+Car
US11	0.97	4.23	6.89	0.00	25.42	62.50	16.02	83.98	6.26	1029.0	Car+Syl
US12	0.46	0.42	9.97	0.17	30.04	58.95	1.27	98.29	2.37	784.6	Bi+Ki+Car
US13	0.91	4.41	6.82	0.92	24.61	62.34	16.28	80.96	5.70	999.6	Ki+Car+Syl
US14	0.92	5.60	5.80	1.56	22.28	63.83	21.94	73.09	6.15	1086.0	Ki+Syl+La
US15	3.52	2.50	4.18	8.27	13.78	67.76	11.02	59.29	26.43	1299.0	Ki+La+Lo
US16	5.51	5.73	2.17	6.87	14.95	64.77	31.35	38.09	51.26	1539.0	Lo+Vt+La
US17	5.54	7.19	1.64	8.08	13.88	63.67	37.77	27.70	49.42	1452.0	Vt+La+Gl
US18	3.75	12.53	1.21	3.01	18.43	61.07	66.42	20.57	33.77	1406.0	La+Gl+Syl
US19	7.28	6.77	0.68	6.63	14.47	64.16	47.12	15.33	86.13	1939.0	Vt+Da+Gl
US20	9.40	6.25	0.26	6.53	16.09	61.47	50.42	6.67	129.00	2155.0	Da+T+Gl

以往的 K, Na, Mg, Cl, SO₄-H₂O 体系 100—110℃相平衡资料以及本文实验数据(表 1)都表明,在海相钾盐沉积中,与常见矿物组合相平衡的卤水(对 NaCl 饱和),其钾含量一般低于 4%。然而本文实验结果(表 2)表明,当 NaCl 不到饱和时,与相应的矿物组合达溶解平衡的卤水中钾含量大幅度提高,不仅能达到而且超过了四川盆地富钾卤水(K⁺含量 4.2%)中钾的含量。

地质矿产部第二地质大队宋正平和蔡克勤等^[7]都曾提出一些论据,认为四川盆地三叠纪曾经沉积过钾盐,钾盐层在后期遭受了不同程度的溶滤作用。本文的实验结果,更进一步为四川盆地富钾卤水的成因提供了卤水-矿物平衡的物理化学实验依据。在蒸发岩系的钾盐层段中,尤其是具高镁矿物组合的钾盐层段,石盐在数量上远小于钾镁盐矿物组合,因而当这些钾镁盐层遭受溶滤时,溶滤卤水中 NaCl 并非一定是饱和的,这样就有利于钾盐层的溶解并形成富钾卤水。这种通过溶滤钾盐层形成的卤水与海水蒸发过程中卤水组成的变化规律截然不同。在海水蒸发过程中,首先是 NaCl 达到饱和,所以通常用对 NaCl 饱和的卤水-矿物平衡相图来讨论;而钾盐层的溶滤过程,用 NaCl 不饱和的卤水-矿物平衡实验研究资料来分析更为合理。

需要指出的是, K, Na, Mg, Cl, SO₄-H₂O 体系 NaCl 不饱和条件下卤水-矿物平衡的实验研究,不仅在盐矿床及卤水成因方面有理论意义,对钾盐生产工艺的制订亦有重要指导作用。较

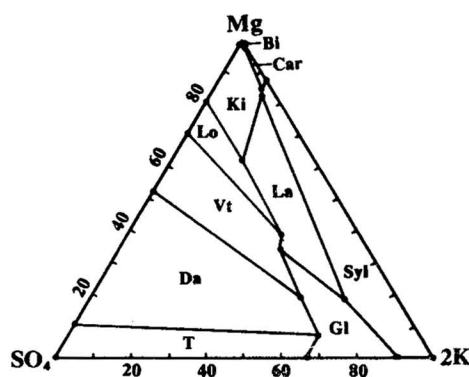


图 1 K, Na, Mg, Cl, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系
100°C 对 NaCl 饱和相图

Fig. 1 Diagram of K, Na, Mg, Cl, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
system at 100°C, saturated with NaCl

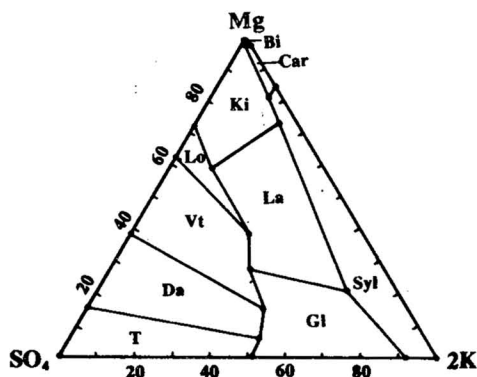


图 2 K, Na, Mg, Cl, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 100°C
NaCl 不饱和(稀释 20%)的相关系图

Fig. 2 Diagram of K, Na, Mg, Cl, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
system at 100°C, unsaturated
with NaCl (diluted 20%)

高温下(100—110°C)的研究资料,可用于改善海盐苦卤提钾工艺。当控制 NaCl 不饱和时,有利于从蒸发器中获得高质量的无水钾镁矾和光卤石钾混盐。较低温度下(10—60°C)该体系 NaCl 不饱和条件下卤水-矿物平衡的研究资料,可用于从盐田或车间获得高质量的软钾镁矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)钾盐镁矾($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 11/4\text{H}_2\text{O}$)。

上述研究工作的开展,揭示出水-盐体系相平衡研究中一个新的方向,即某些盐不饱和体系的相平衡研究。这方面的研究提供了自然界盐类矿物形成条件的更详细确切的资料,对于更深入地探讨盐类矿床的形成和演化无疑意义重大。

参 考 文 献

- 1 Здановский А. Б. Ляховская Е. Н. Шлеймовиц Р. Э. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Москва: ГХИ, 1953.
- 2 Braitash O. Salt deposits—their origin and composition. Berlin: Springer-Verlag, 1971. 77—79.
- 3 Howard L. S. Solubilities of inorganic and organic compounds. London: Oxford, 1979.
- 4 韩蔚田,谷树起,蔡克勤. $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 六元体系中杂卤石形成条件的研究. 科学通报, 1982, 27 (6): 362—365.
- 5 李亚文,韩蔚田. 四川盆地三叠系杂卤石形成条件的实验研究. 现代地质, 1987, 1(3, 4): 400—411.
- 6 李亚文,左乾华,韩蔚田. Na-K-Ca- $\text{SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ 体系易溶盐不饱和和区域内多钙钾石膏析出区的实验研究. 科学通报, 1995, 40(21): 1979—1982.
- 7 蔡克勤,赵德均,廖林志. 多钙钾石膏的矿物学研究. 地球科学, 1985, 10(4): 21—28.

作 者 简 介

李亚文,女,1963年生。1984年毕业于北京大学地球化学专业,1987年获中国地质大学(北京)硕士学位。现任中国地质大学(北京)地质矿产系讲师,从事盐矿床物理化学研究。通讯地址:北京海淀区学院路29号中国地质大学地质矿产系,邮政编码:100083。

STUDY ON BRINE-MINERAL EQUILIBRATION IN THE NaCl-UNSATURATED SEAWATER SYSTEM

Li Yawen and Han Weitian

(China University of Geoscience, Beijing)

Abstract

Laboratory study has been conducted on brine-mineral equilibration in the K, Na, Mg, Cl, SO_4 - H_2O system under the NaCl-unsaturated condition. Its comparison with the phase-diagram of the NaCl-saturated (100°C) system has also been done. The result of this study is beneficial for further exploring the formation and evolution of salt deposits; it also has guiding importance to working out the potash-salt production process. The study gives a reasonable explanation to the origin of brine with a high concentration of potash in the Sichuan Basin.

Key words: NaCl-unsaturated, seawater system, brine-mineral equilibration
