

青海尕斯库勒盐湖水体的化学组分存在形式及饱和指数研究

叶传永^{1,2}, 郑绵平^{1,2}

1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

2. 中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心, 北京 100037

摘要 以青海西部尕斯库勒盐湖不同水体为研究对象, 通过 PHREEQC 软件计算了水体的化学组分存在形式及饱和指数, 探讨了该盐湖水文地质补给顺序, 建立了水文地质概念模型。研究表明, 水体中所有元素 Na、K、Ca、Mg、C(4)、Cl 和 S(6) 主要以自由离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 形式存在, 只有少量 Mg、C(4) 和 S(6) 与其他离子形成络合物。该盐湖水文地质概念模型为: 大气降水和冰雪融水形成的河流水大部分补给至含砂泥岩层形成承压水; 大部分承压水补给至潜水, 最终汇入湖内形成湖水; 在冷干条件下, 湖水经过强烈蒸发和浓缩作用形成湖表卤水和晶间卤水; 氯化钙型深部水通过湖表卤水区东部隐伏断裂持续补给至湖表卤水, 而氯化钙型盐溶水通过盐溶通道长期补给晶间卤水; 湖表卤水与晶间卤水间存在水体交换。该研究为青藏高原盐湖水文地质演化过程提供一些基础资料。

关键词 化学组分; 存在形式; 饱和指数; 水文地质概念模型; 尕斯库勒盐湖

在盐湖成盐过程中, 成盐元素迁移进入盐湖的媒介主要是地表水和地下水。水-岩系统中非平衡现象的普遍存在, 使得不稳定矿物溶解和次生矿物沉淀, 并导致地下水成分和盐湖卤水成分的不断演化。由于地下水成分对成盐元素相容性和迁移行为有重要影响, 因此, 通过盐湖周边和盐湖内部不同水体中化合物的溶解和沉淀研究, 对于研究该盐湖成盐元素的水文地球行为具有十分重要意义。

常规水化学分析中得到的是水中离子的总量。实际上, 由于水体中离子间的络合作用, 水样的水化学组分非常复杂, 除了以简单离子的形式存在外, 还包括一些络合组分形式。地下水化学组分存在形式及其浓度分布的定量研究是水岩作用模拟计算的基础。由于地下水的化学组成非常复杂, 在实际的化学分析中, 若仅给出某组分存在形式含量之和, 只从某组分总量的变化往往不足以判断水样的组成与控制机理, 还需要了解各种组分的络合形式, 求得游离离子的浓度, 校正离子强度, 以求得更精确的活度系数, 从而得出更确切的矿物与水溶解反应所处状态。只有这样, 才能正确、深入地认识研究区地下水化学成分形成的物理化学过程和水岩间相互作用的本质。由于水岩作用体系是一种物理化学动态平衡体系, 这就使得有可能遵循质量作用定律和质量守恒定律的原理, 依据体系中“质”、“能”变化关系, 构筑一非

线性方程组, 以研究和计算体系中化学组分存在形式及其浓度分布^[1-4]。

天然水体离子间的相互作用对氧化还原过程的速率^[5]、矿物的溶解与沉淀^[6]、生物化学的有效性^[7]等均起着很大的作用。对于这些作用的量化需要建立一个描述活度系数随离子强度、温度和溶液组成变化的模型, 从而计算元素在天然水体中的存在物种和形式、矿物沉淀顺序、不同水体的混合以及水溶液与矿物的相平衡等诸多问题。进行天然水体地球化学模拟的关键是如何确定水体中不同组分的活度系数。尽管对水溶液进行热力学描述的模型很多, 但离子络合模型和相互作用模型被广泛用于天然水体中各个离子活度系数的确定和地球化学模拟。离子络合模型仅能适用于浓度较低(离子强度小于 1 mol/L)的天然水体中。1973 年, Pitzer 提出了离子相互作用模型, 使强电解质溶液理论的发展前进了一大步, 同时也为高浓度水盐相互作用体系定量应用研究提供了强有力的工具和手段^[8]。此后, Pitzer 模型得到了进一步完善, 并广泛应用到基础研究中去。

基于上述原理, 本文根据水质分析资料, 利用美国地质调查局的水文地球化学模拟软件 PHREEQC (Version 3.1.7) 中的 Pitzer 数据库来确定尕斯库勒盐湖不同水体(河水、停滞水、喀斯特水、湖表卤水、晶间卤水和盐田卤水)中组分间的

收稿日期: 2016-08-04; 修回日期: 2016-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41603048, U1407207); 中国地质调查局二级项目(DD20160025)

作者简介: 叶传永, 博士后, 研究方向为盐湖水文地质, 电子邮箱: chuanyongye@163.com; 郑绵平(通信作者), 中国工程院院士, 研究方向为盐湖学与盐类矿床地质学, 电子邮箱: zhengmp2010@126.com

引用格式: 叶传永, 郑绵平. 青海尕斯库勒盐湖水体的化学组分存在形式及饱和指数研究[J]. 科技导报, 2016, 34(21): 101-111; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.21.014

络合反应达到平衡时,各化学组分存在形式及其浓度,并根据矿物组分及浓度计算其饱和度,判定水体补给顺序,最终建立该盐湖水文地质概念模型。

1 研究区地质概况

1.1 尕斯库勒盐湖区域地质概况

该盐湖位于柴达木盆地西缘,地理坐标为东经 $90^{\circ}35'E\sim 91^{\circ}07'E$,北纬 $37^{\circ}57'N\sim 38^{\circ}15'N$,湖表卤水面积 103 km^2 ,水深 0.65 m ,湖面海拔 2835 m 。盐湖东南部为干盐滩,面积 140 km^2 。属青海省海西蒙古族藏族自治州茫崖镇管辖。盐湖北缘有315国道,北西有简易公路在尕斯乡居民点与公路相接,中部有花土沟至切克里克公路和采油区不同等级公路贯穿,交通较为方便(图1)。

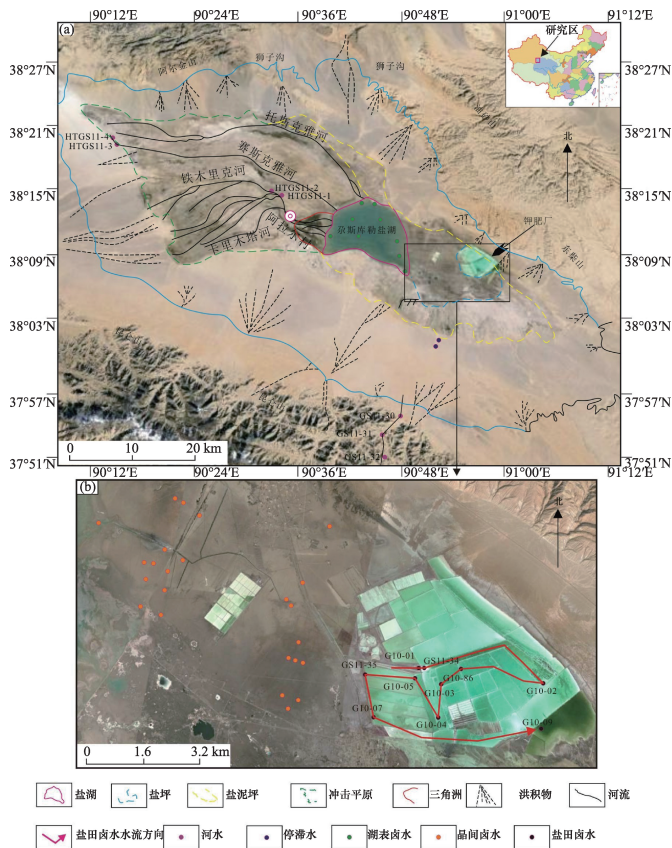


图1 尕斯库勒盐湖周边地层概况与采样点位分布
Fig. 1 Surrounding strata of Gasikule salt lake and sampling distribution

盐湖北部为阿哈堤山,属阿尔金山山系,最高峰阿卡腾能山海拔 4790 m ;东北部为油砂山,走向NW,海拔一般为 $3200\sim 3600\text{ m}$,主峰高 3835 m ;东部为东柴山丘陵;南为祁漫塔格山,属昆仑山系,山体走向NWW,海拔一般为 $4000\sim 4500\text{ m}$,主峰高 5684 m ,其上终年积雪并发育有现代冰川。盐湖位于由以上这些高低不等的山体围成的尕斯库勒盆地中央低洼地带,海拔为 2860 m 左右。

该盐湖属典型的内陆干旱气候,表现为气候寒冷、降雨稀少、蒸发强烈、日温差大等特征。据茫崖气象站1976—1985年气象观测资料,该地区年平均降水量 55.34 mm ,降水多集中在6—7月份,占全年降水量的60%以上;年蒸发量高达 2856.93 mm ,是降水量的51.6倍,蒸发主要发生在7—8月份,占全年蒸发量的57%;相对湿度最大为39.7%(1月),最小为25.9%(4月),为极度干旱区。区内盛行西北风,最大风速 23.3 m/s 。年平均气温 1.53°C ,最高月平均气温 13.3°C (7—8月份),最低月平均气温 -12.1°C (1月份),日温差高达 $29\sim 32^{\circ}\text{C}$,最大冻结深度 2.05 m ,冻结时间为每年11月—翌年3月。

1.2 样品采集

2010年7—9月和2011年8月在尕斯库勒盆地采集湖表卤水、晶间卤水和盐田卤水,样品位置见图1。便于比较,同时采集河流水和停滞水,样品详细信息如下。

河水:共采集7个河水样品,其中2个样品采自西部赛斯拉克河水系,2个采自西部阿拉尔河水系,另外3个采自昆仑山北坡。

停滞水:2个采自盐湖东南部盐泥坪沼泽地,是雨水在地表的残留水。

湖表卤水:是现代盐湖表面的卤水,共9个样品,为2010年7月用橡皮船取得。

晶间卤水:指盐湖东南部干盐滩盐壳之下的卤水,通过挖坑或者钻探的方式获得,共获得25个样品,其中,12个样品为浅层取样岩心钻机(美国绍尔单人背包式,STS-2)在干盐滩上钻取约 2 m 深度获取,另外13个样品通过挖坑的方式获得。

盐田卤水:根据干盐滩东部钾肥厂内各盐田日晒蒸发的过程设定,按照原卤→石盐阶段→光卤石阶段→水氯镁石阶段依次采样,共10个。

除了盐田卤水是受到人为影响的卤水之外,其他水体均为自然水体。

水样分析方法和结果见文献[9],此处从略。

2 PHREEQC 软件概述

1995年,Plummer和Parkhurst等研发出PHREEQC,在PHREEQE的源程序基础上用C语言重写而成,消除了PHREEQE的缺陷与局限性。PHREEQC发展至今已20余年,版本不断更新,加入了很多新内容,已发展到版本3中的3.1.7子版本。该软件是水文地球化学模拟中较为常用的软件,使用了一系列方程来描述水的活度、离子强度、不同相物质的溶解平衡、溶液电荷平衡等,根据用户的输入命令,软件将选择其中的某些方程来描述相应的化学反应过程,采用改进的牛顿-拉斐逊方程进行迭代求解^[10]。

PHREEQC以离子联系的水化学模型为基础,可以推算:

- 1) 生成物以及饱和系数。
- 2) 涉及到可逆反应及不可逆反应的批反应和一维(1D)

运移计算;其中,涉及的可逆反应包括水、矿物/无机溶液、气体、固体溶液、表面络合、离子交换平衡;不可逆反应包括指定成分摩尔转换、动态控制反应、溶液混合和温度变化。

3) 逆向建模,可以发现一系列矿物和气体克分子在水中以不确定组成的转移。

PHREEQC(3.1.7)的程序及使用手册都可以从美国地质调查局网上免费获取: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/。PHREEQC 主要包括数据库、输入文件、标准输出文件和选择性输出文件4部分。其中,数据库文件给出了主要离子、矿物质、吸附交换、动态和平衡化学反应等的表达式和常数,PHREEQC 3.1.7共提供了9个数据库供用户进行选择应用。输入文件是需要用户编写的文本文件,文件给出命令(反应模式)供模型读入并进行模拟,也可以在此文件中对数据库进行修改和特别选择计算输出结果。标准输出文件是PHREEQC在模拟运算过程中的输出结果,选择性输出文件是根据用户需要选择性输出结果。

3 结果与讨论

3.1 水体中各化学组分的存在形式

化学组分包括所有溶解于水中的无机和有机组分。一方面,它们可能是严格意义上的自由阳离子和阴离子,如 Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} , 另一方面可能为不同元素的化合物,即络合物。络合物包括带负电荷的化合物,如 SO_4^{2-} , HCO_3^- ; 带正电荷的化合物,如 CaOH^+ , MgOH^+ ; 零价的化合物,如 CaSO_4^0 , MgCO_3^0 以及含有机配位体的络合物。水中化学组分存在不同形态的决定因素是由于溶解组分之间的相互作用、与气相和固相(矿物)的作用、迁移过程及降解过程(生物降解或放射性衰变)^[11]。

迄今为止,确定组分存在形式及其浓度分布的方法有化学分析法和化学热力学平衡法等。由于化学分析法干扰因素多,且精度不高,故近年来普遍认为,使用热力学平衡理论计算化学组分是一种简便有效的方法^[12]。化学平衡计算方法主要考虑到水相络合作用的反应速率一般较快,且多为可逆反应,因而可将地表水体和地下水体看成水相络合作用的平衡系统,利用热力学化学平衡反应的理论和方法,根据样品分析结果,建立化学平衡反应模型,通过计算机求解反应模型,进而定量确定组分的存在形式。

基于上述原理,对于任何一个水样的水化学分析结果,都可以列出各主要组分经相互反应可能生成不同衍生组分的一系列平衡反应方程式,以及与之相对应的反应平衡常数;写出各化学组分的浓度总和计算式,并将式中各衍生组分浓度用相应的主要组分分析浓度和反应平衡常数代替之;然后对所列出的一系列浓度总和计算式的通用式;最终利用迭代法对计算通用式进行计算前的处理,并编制相应的计算程序,从而求解出水-岩体系中各化学组分的可能存在形式及其浓度分布。

地下水和地表水中分布最广的7种离子是 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 在一般情况下,这7种离子在水体中的含量占绝对优势,决定着水体的化学类型。这7种离子形成了26种组分存在形式,其中9种基本组分(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 HCO_3^-)、17种衍生组分(表1)。

表1 水体中17种衍生组分存在形式

Table 1 Existing form of 17 kinds of derivative components in water

编号	组分	化学平衡关系	反应平衡常数
1	NaCl^0	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^0$	K_1
2	KCl^0	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- = \text{KCl}^0$	K_2
3	H_2SO_4^0	$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_4^0$	K_3
4	HSO_4^-	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$	K_4
5	NaSO_4^-	$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{NaSO}_4^-$	K_5
6	KSO_4^-	$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{KSO}_4^-$	K_6
7	CaSO_4^0	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4^0$	K_7
8	MgSO_4^0	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{MgSO}_4^0$	K_8
9	H_2CO_3^0	$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{CO}_3^0$	K_9
10	HCO_3^-	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	K_{10}
11	CaCO_3^0	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3^0$	K_{11}
12	MgCO_3^0	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3^0$	K_{12}
13	CaHCO_3^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaHCO}_3^+$	K_{13}
14	MgHCO_3^+	$\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgHCO}_3^+$	K_{14}
15	CaOH^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	K_{15}
16	MgOH^+	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{MgOH}^+$	K_{16}
17	H_2O	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	K_{17}

若以 T_c 表示水溶液中所有含碳酸根组分的化学分析浓度(物质的量浓度)之和,以 T_{Na} 、 T_{K} 、 T_{Ca} 、 T_{Mg} 、 T_{S} 和 T_{Cl} 依次表示 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的水质分析结果,由于水溶液中化学组分的分析浓度反映了该组分在水溶液中各种存在形式的含量总和,因此有:

$$T_{\text{Na}} = [\text{Cl}^-] + [\text{NaCl}^0] + [\text{NaSO}_4^-] \quad (1)$$

$$T_{\text{K}} = [\text{K}^+] + [\text{KSO}_4^-] \quad (2)$$

$$T_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaOH}^+] \quad (3)$$

$$T_{\text{Mg}} = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgSO}_4^0] + [\text{MgCO}_3^0] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{MgOH}^+] \quad (4)$$

$$T_{\text{S}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_4^0] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{KSO}_4^-] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{MgSO}_4^0] \quad (5)$$

$$T_{\text{C}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3^0] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NaCO}_3] + [\text{KCO}_3] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{MgCO}_3^0] \quad (6)$$

$$T_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{NaCl}^0] + [\text{KCl}^0] \quad (7)$$

根据基本组分的质量守恒关系便组成了7个方程(式(1)~(7)),方程中共有24个未知数,其中7个未知数是基本组分的浓度,另外17个未知数是衍生组分的浓度,所以仅根据这7个方程不能确定水溶组分的平衡分布。

根据水溶液中由基本组分形成衍生组分的化学反应处

于平衡状态的假设,可以列出另外的 17 个方程,从而将衍生组分浓度用基本组分浓度表示出来。例如含有基本组分 Ca^{2+} 的所有衍生组分的浓度可用基本组分的浓度依次表示为

$$[\text{CaSO}_4^0] = K_7 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (8)$$

$$[\text{CaCO}_3^0] = K_{11} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (9)$$

$$[\text{CaHCO}_3^+] = K_{13} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (10)$$

$$[\text{CaOH}^+] = K_{15} [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (11)$$

将式(8)~(11)代入式(3)得

$$T_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + K_7 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] + K_{11} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{13} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{15} [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (12)$$

同理,对于其他衍生组分,其浓度也可以用相应反应的平衡常数及基本组分的浓度表示出来,把衍生组分浓度的这种表达式依次代入式(1)、(2)和式(4)~(7)得

$$T_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] + K_1 [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] + K_5 [\text{Na}^+] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (13)$$

$$T_{\text{K}} = [\text{K}^+] + K_2 [\text{K}^+] [\text{Cl}^-] + K_6 [\text{K}^+] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (14)$$

$$T_{\text{Mg}} = [\text{Mg}^{2+}] + K_8 [\text{Mg}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] + K_{12} [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{14} [\text{Mg}^{2+}] [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{16} [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (15)$$

$$T_{\text{S}} = [\text{SO}_4^{2-}] + K_3 [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}] + K_4 [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}] + K_5 [\text{Na}^+] [\text{SO}_4^{2-}] + K_6 [\text{K}^+] [\text{SO}_4^{2-}] + K_7 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] + K_8 [\text{Mg}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (16)$$

$$T_{\text{C}} = [\text{CO}_3^{2-}] + K_9 [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{10} [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{11} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{12} [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{13} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] + K_{14} [\text{Mg}^{2+}] [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$$

$$T_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + K_1 [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] + K_2 [\text{K}^+] [\text{Cl}^-] \quad (18)$$

方程(12)~(18)中共含有 7 个未知数,即为基本组分 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度,形成了一个由 7 个方程、7 个未知数的非线性方程组,这便是水溶组分平衡分布计算的基本方程,使用一定的数值方法求解该非线性方程便可得到各基本组分的浓度,将其代入形如式(8)~(11)的衍生组分浓度计算式中,即可求得所有衍生组分的浓度。

本文研究中的河水、停滞水、喀斯特水、湖表卤水、晶间卤水和盐田卤水的组分计算结果如表 2 所示。从表中可以看出,所有水体中元素 Na、K、Ca、Mg、C(4)、Cl 和 S(6)主要以自由离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 形式存在。只有 Mg、C(4)和 S(6)与其他离子形成络合物。

表 2 各种水样的组分分布

Table 2 Composition distributions in various water samples

元素	存在形式	河水	停滞水	喀斯特水	湖表卤水	晶间卤水	盐田卤水
C(4)	HCO_3^-	3.40×10^{-3}	3.84×10^{-3}	1.39×10^{-4}	3.35×10^{-3}	1.16×10^{-4}	8.58×10^{-4}
	CO_3^{2-}	3.91×10^{-5}	1.84×10^{-3}	1.17×10^{-5}	3.96×10^{-4}	7.92×10^{-6}	7.45×10^{-5}
	CO_2	3.82×10^{-5}	1.08×10^{-7}	1.48×10^{-6}	1.75×10^{-4}	1.93×10^{-6}	3.47×10^{-5}
	MgCO_3	1.56×10^{-5}	2.94×10^{-8}	7.59×10^{-9}	5.20×10^{-7}	1.33×10^{-8}	1.38×10^{-7}
Cl	Cl^-	3.73×10^{-3}	1.81×10^{-3}	9.24	7.76	9.61	8.55
S(6)	SO_4^{2-}	7.92×10^{-4}	7.39×10^{-4}	8.20×10^{-1}	3.87×10^{-1}	2.72×10^{-1}	4.69×10^{-1}
	HSO_4^-	2.76×10^{-10}	5.13×10^{-8}	6.59×10^{-9}	1.80×10^{-9}	2.41×10^{-9}	3.41×10^{-9}
K	K^+	1.02×10^{-4}	1.02×10^{-4}	1.86×10^{-1}	1.64×10^{-1}	1.27×10^{-1}	5.87×10^{-2}
Ca	Ca^{2+}	1.10×10^{-3}	8.74×10^{-4}	6.5×10^{-2}	6.83×10^{-1}	2.21×10^{-2}	1.71×10^{-3}
	Mg^{2+}	1.22×10^{-3}	7.00×10^{-4}	3.42	3.80	3.28	3.68
	MgCO_3	1.56×10^{-5}	2.94×10^{-8}	1.25×10^{-2}	4.66×10^{-3}	1.02×10^{-2}	6.66×10^{-3}
Mg	MgOH^+	2.29×10^{-7}	7.68×10^{-10}	1.39×10^{-4}	3.35×10^{-3}	1.16×10^{-4}	8.58×10^{-4}
	Na^+	4.31×10^{-3}	2.39×10^{-3}	4.27	2.05×10^{-1}	2.64	1.20

3.2 水体矿物饱和指数

在一定温度和压力下,矿物在水中的沉淀与溶解在很大程度上取决于其溶解度。当水溶组分在水中的活度小于其溶解度时,水对这种组分来说是非饱和的,此组分可以继续溶解,直到其活度增加到与其溶解度相等。

对矿物相对地下水饱和状态的判断和研究,目前使用最多的是饱和指数法^[12]。饱和指数(Saturation Indices)的定义为

$$SI = \lg(IAP/K_{sp})$$

式中, K_{sp} 为矿物溶解反应的平衡常数; IAP 为矿物溶解反应中相关离子的活度积,根据水样的水质分析结果,在求得组分

活度系数的基础上,即可方便地求出相关矿物的 IAP 。

根据溶度积规则:

当 $SI > 0$ 时,化合物自地下水中沉淀;

当 $SI = 0$ 时,化合物的溶解与沉淀达到平衡;

当 $SI < 0$ 时,化合物在地下水中处于非饱和状态,化合物趋向于溶解。

对于难溶化合物在水中溶解的反应: $A_n B_m(s) = nA^{m+}_{(aq)} + mB^{n-}_{(aq)}$, 其热力学溶度积为 $K_{sp} = [A^{m+}_{(aq)}]^n [B^{n-}_{(aq)}]^m$ 。在计算过程中,离子活度积以活度计算,而活度是浓度与活度系数的乘积, $IAP = [\gamma_A [A^{m+}_{(aq)}]]^n [\gamma_B [B^{n-}_{(aq)}]]^m$, 其中, γ_A 和 γ_B 分别为 A 和 B 的活度系数,与离子强度有一定关系。

离子强度 I 为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M m_i z_i^2$$

其中, M 为水溶液中离子组分的个数, m_i 为第 i 种离子组分的浓度; z_i 为第 i 种离子所带的电荷数。

计算水溶液中不同物种的活度系数, 通常根据溶液离子强度 I 的大小分别用不同方程计算。当水体中矿化度小于 100 mg/L 时, $\gamma_i=1$, 即活度=浓度; 当水体中矿化度 >100 mg/L 时, 离子强度 $I < 0.1$ mol/L、 $0.1 < I < 0.5$ mol/L、 0.5 mol/L $< I$ 时, 活度系数 γ 分别用迪拜-休克尔(Debye-Huckel)方程、戴维斯(Davies)方程和Pitzer方程计算获得。

迪拜-休克尔(Debye-Huckel)方程为

$$\lg \gamma = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

式中, Z 为离子的电荷数; A 和 B 为取决于水的介电常数、密度、温度的常数; a 为与离子水化半径有关的常数。

戴维斯(Davies)方程为:

$$\lg \gamma = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI$$

式中, b 为校正参数。

Pitzer 方程为

$$\lg \gamma_i = \lg \gamma_{DH} + \sum_j b_{ij} m_j + \sum_j \sum_k c_{ijk} m_j m_k + \dots$$

式中, $\lg \gamma_{DH}$ 为 Debye-Huckel 活度系数; b_{ij} 为两个离子之间的相互作用; c_{ijk} 为 3 个离子之间的相互作用, 其余依次类推。

饱和指数是判断沉淀可能性的一个重要参数, 可以用来判断和确定水与岩石、矿物之间处于何种反应状态。理论上各矿物在地下水中的饱和指数应该为 $SI \leq 0$ 。由于水质分析以及矿物平衡常数和离子活度计算中的误差, 使得 SI 的计算结果不可避免地带有不确定性, 因此一般认为当 SI 在接近于 0 的一定范围内变化时都与矿物处于平衡状态, 不同研究者还建议了矿物平衡时 SI 值的可能范围^[13-16]。

目前, 矿物饱和指数的应用范围较广, 包括水-岩系统中研究^[13-15]、海相沉积物中石膏稳定性^[17]、矿物溶解/沉淀实验^[18]、石油资源勘查^[19]等方面。关于盐湖体系中的饱和指数研究较少。Gavrieli 等^[20]利用石膏饱和指数, 结合硫同位素、元素比值研究了死海地区氯化钙型卤水的演化。Risacher 等^[21]研究了智利北部两个酸性卤水盐湖的水化学特征。研究表明, 中性补给水中的绿泥石、白云母和自然硫的溶解模拟结果与酸性补给水一致。模拟的酸性溶液中明矾石超饱和, 与酸性补给水分析结果相似。这种酸性卤水主要由两种原因造成的, 其一是流域盆地内火山岩经历了强烈的水热蚀变; 其二是硫磺分布很广泛。于昇松和 Green^[22]研究了南极洲万达湖水中方解石饱和指数的垂直变化及其控制因素。研究表明, 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, 而在下部还原环境湖水中, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 的活度对方

解石的饱和指数的变化起主要作用, 充分揭示了该湖底部近代沉积物中分布较多方解石矿物的原因。

为了更好地反映各种水体对尕斯库勒盐湖水文地球化学演化的影响, 本文在已有 6 类水体(河水、停滞水、喀斯特水、湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水)的基础上, 再加入 Tan 等^[23]中关于尕斯库勒盐湖周边潜水和承压水的数据。

在利用 PHREEQC 软件计算水体饱和指数时, 浓度单位选择 mg/L, 温度为 25℃, 淡水密度为 1.0 g/cm³, 卤水密度为 1.2 g/cm³, 总氧化还原电位 pe 取默认值 4.0。用 Pitzer 数据库计算得到 37 种矿物的饱和指数, 包括 11 种碳酸盐矿物、20 种硫酸盐矿物和 4 种氯化物, 如表 3 所示。

表 3 矿物的化学式及类型
Table 3 Chemical formula and types of minerals

序号	矿物	化学式	矿物类型
1	苏打石(Nahcolite)	NaHCO ₃	
2	泡碱(Natron)	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	
3	碳酸镁石(Nesquehonite)	MgCO ₃ ·3H ₂ O	
4	重碳酸钾石(Kalicinite)	KHCO ₃	
5	方解石(Calcite)	CaCO ₃	
6	文石(Aragonite)	CaCO ₃	碳酸盐型
7	菱镁矿(Magnesite)	MgCO ₃	
8	天然碱(Trona)	Na ₂ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	
9	白云石(Dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	
10	单斜钠钙石(Gaylussite)	CaNa ₂ (CO ₃) ₂ ·5H ₂ O	
11	水钙碱(Pirssonite)	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	
12	碳酸钠矾(Burkeite)	Na ₂ CO ₃ (SO ₄) ₂	
13	石膏(Gypsum)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	
14	硬石膏(Anhydrite)	CaSO ₄	
15	无水芒硝(Thenardite)	Na ₂ SO ₄	
16	单钾芒硝(Arcanite)	K ₂ SO ₄	
17	白钠镁矾(Bloedite)	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
18	泻利盐(Epsomite)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	
19	钾芒硝(Glaserite)	NaK ₂ (SO ₄) ₂	
20	钙芒硝(Glauberite)	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	
21	六水泻利盐(Hexahydrate)	MgSO ₄ ·6H ₂ O	
22	芒硝(Mirabilite)	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	硫酸盐型
23	杂卤石(Polyhalite)	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	
24	硫酸镁石(Kieserite)	MgSO ₄ ·H ₂ O	
25	黄浊沸石(Leonhardite)	MgSO ₄ ·4H ₂ O	
26	钾镁矾(Leonite)	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
27	软钾镁矾(Schoenite)	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	
28	钾石膏(Syngenite)	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	
29	五水泻利盐(Pentahydrate)	MgSO ₄ ·5H ₂ O	
30	钾盐镁矾(Kainite)	KMgClSO ₄ ·3H ₂ O	
31	重钾矾(Misenite)	K ₈ H ₆ (SO ₄) ₇	
32	钾盐(Sylvite)	KCl	
33	石盐(Halite)	NaCl	
34	水氯镁石(Bischofite)	MgCl ₂ ·6H ₂ O	氯化物型
35	光卤石(Carnallite)	KMgCl ₃ ·6H ₂ O	

利用 PHREEQC 软件的 Pitzer 数据库计算水体饱和指数时发现同一水体的矿物饱和指数类似, 本文选取一类水体中的一个样品代表该类水体的矿物饱和指数变化特征。由于重钾矾矿物饱和指数通常小于 -50, 处于极度不饱和状态,

与其他矿物的饱和指数存在很大差别, 故本文在后面讨论过程中将不包含此矿物。

河水、停滞水、喀斯特水、潜水、承压水、湖表卤水、晶间卤水、盐田卤水的矿物的饱和指数如表 4 和图 2~图 9 所示。

表 4 8 种水体的矿物饱和指数

Table 4 Mineral saturation indexes of eight kinds of water bodies

水型	碳酸钠矾	石膏	硬石膏	无水芒硝	单钾芒硝	白钠镁矾	泻利盐	钾芒硝
河水	-25.02	-1.93	-2.28	-10.48	-9.65	-12.29	-4.58	-17.42
停滞水	-28.98	-1.98	-2.33	-10.50	-9.61	-12.96	-4.77	-17.61
潜水	-23.72	-1.18	-1.54	-6.14	-7.50	-10.00	-3.98	-13.36
承压水	-26.14	-2.04	-2.40	-7.66	-8.16	-12.38	-4.84	-15.11
喀斯特水	-513.12	0.35	0.54	-1.72	-4.88	-2.64	-1.86	-7.22
湖表卤水	-12.98	2.34	2.49	-2.59	-2.77	-2.07	-0.36	-4.48
晶间卤水	-8.35	0.94	1.17	-0.49	-3.17	0.07	-0.43	-4.04
盐田卤水	-9.08	-0.05	0.12	-0.99	-3.60	-0.23	-0.14	-4.93
水型	钙芒硝	六水泻利盐	芒硝	杂卤石	硫酸镁石	黄浊沸石	钾镁矾	软钾镁矾
河水	-9.44	-4.83	-6.96	-7.99	-6.34	-5.58	-13.91	-9.48
停滞水	-9.96	-5.02	-7.44	-13.59	-6.53	-5.77	-14.06	-14.07
潜水	-7.01	-4.22	-5.28	-12.91	-5.73	-4.97	-11.15	-10.80
承压水	-9.38	-5.09	-6.8	-16.16	-6.6	-5.83	-12.68	-12.33
喀斯特水	-0.51	-1.83	-3.59	-2.65	-1.97	-2.03	-5.60	-5.79
湖表卤水	0.57	-0.35	-4.26	4.77	-0.6	-0.59	-2.04	-2.20
晶间卤水	1.35	-0.38	-2.55	1.84	-0.43	-0.55	-2.41	-2.64
盐田卤水	-0.2	-0.12	-2.76	-0.54	-0.32	-0.34	-2.62	-2.80
水型	钾石膏	五水泻利盐	钾盐镁矾	钾盐	石盐	水氯镁石	光卤石	
河水	-7.42	-2.57	-12.79	-13.56	-6.46	-12.53	-18.92	
停滞水	-7.71	-5.29	-13.27	-13.71	-7.01	-13.35	-20.04	
潜水	-7.59	-4.57	-10.94	-6.18	-5.46	-11.59	-16.74	
承压水	-9.11	-5.43	-12.40	-6.77	-6.48	-12.98	-18.72	
喀斯特水	-3.17	-1.90	-2.48	-0.93	0.69	-1.32	-1.23	
湖表卤水	0.92	-0.45	-0.71	-0.58	-0.45	-1.26	-0.82	
晶间卤水	-0.85	-0.44	-0.75	-0.70	0.68	-1.13	-0.80	
盐田卤水	-2.29	-0.21	-0.96	-1.08	0.26	-1.21	-1.27	

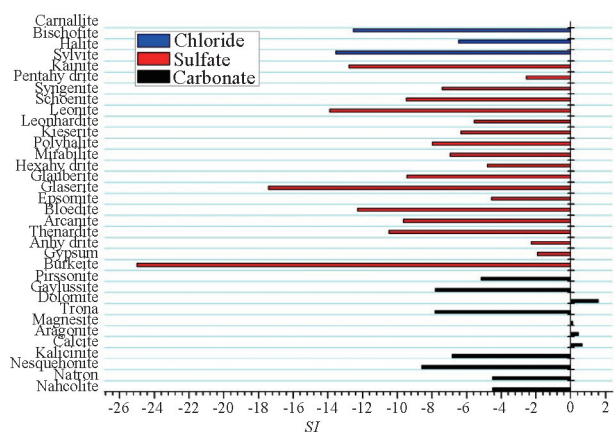


图 2 河水中矿物饱和指数

Fig. 2 Mineral saturation indexes in stream waters

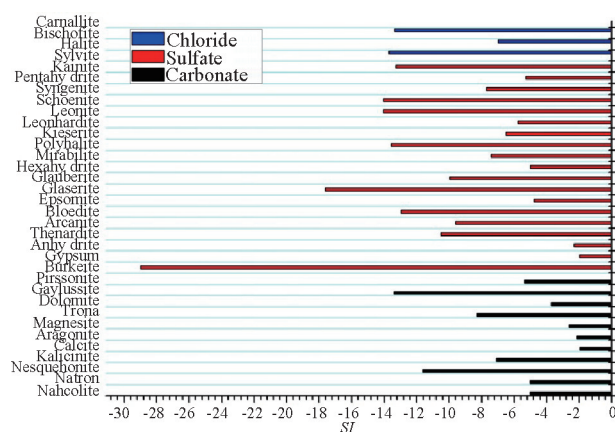


图 3 停滞水中矿物饱和指数

Fig. 3 Mineral saturation indexes in stagnant waters

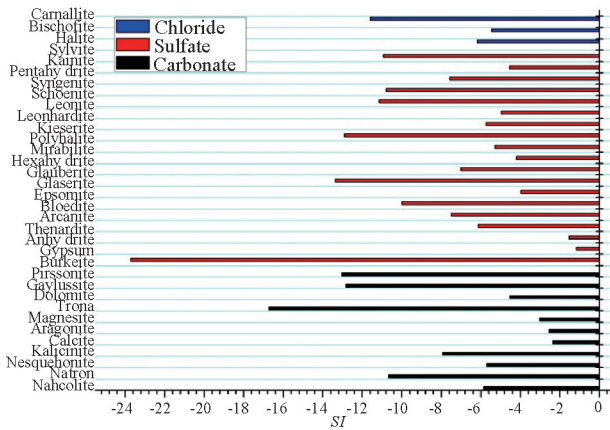


图4 潜水中矿物饱和指数

Fig. 4 Mineral saturation indexes in phreatic waters

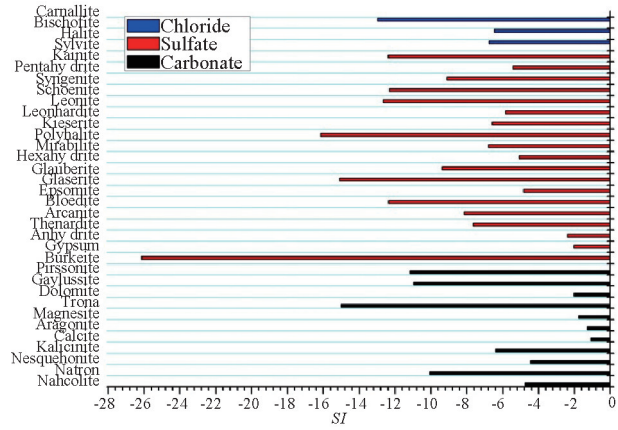


图5 承压水中矿物饱和指数

Fig. 5 Mineral saturation indexes in confined waters

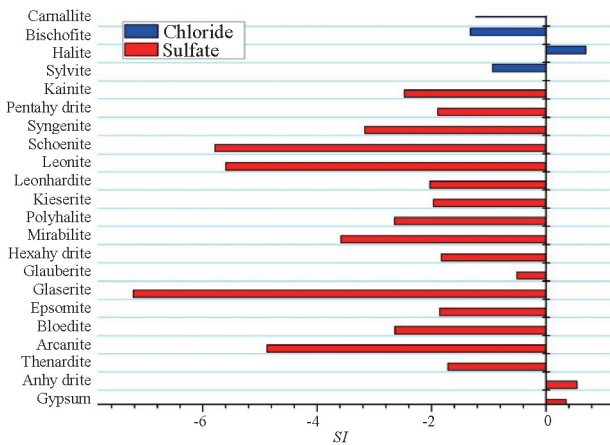


图6 喀斯特水中矿物饱和指数

Fig. 6 Mineral saturation indexes in karst waters

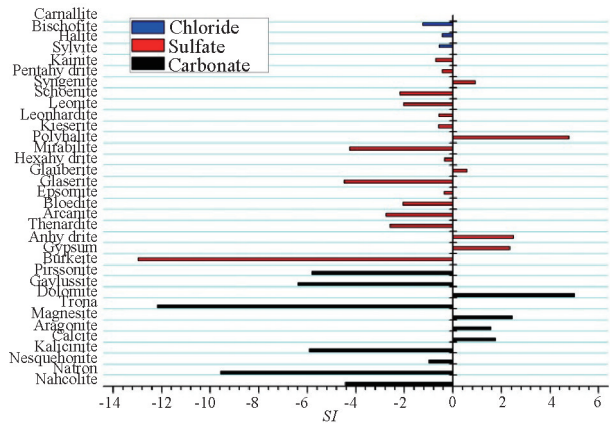


图7 湖表卤水中矿物饱和指数

Fig. 7 Mineral saturation indexes in surface brines

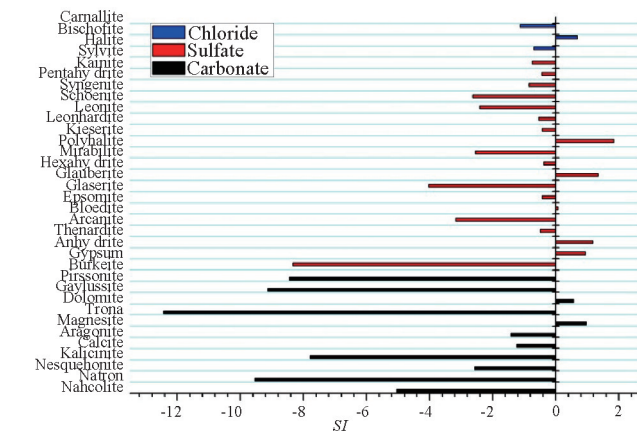


图8 晶间卤水中矿物饱和指数

Fig. 8 Mineral saturation indexes in intercrystalline brines

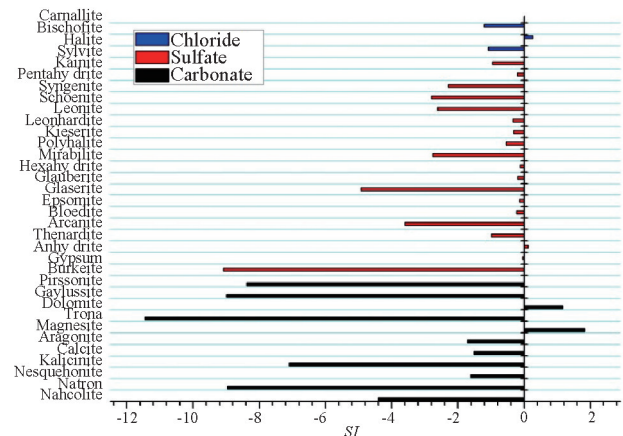


图9 盐田卤水中矿物饱和指数

Fig. 9 Mineral saturation indexes in salt-bond brines

从图2可知,河水中除了少数碳酸盐矿物的 $SI>0$ 之外,其他矿物的 $SI<0$,说明河水中除了少数碳酸盐处于饱和状态之外,其他矿物均处于非饱和状态,部分硫酸盐和氯化物矿物还是极度非饱和。总体而言, SI 的大小顺序为:碳酸盐>硫酸盐>氯化物。

滞水中所有矿物的 $SI<0$,说明停滞水所有矿物都处于非饱和状态,且部分矿物极度非饱和。总体而言, SI 的大小顺序与河水一致,为碳酸盐>硫酸盐>氯化物。除了方解石之外,其余矿物饱和指数变化趋势与河水基本一致,说明河水和停滞水具有较为一致的来源,可能均来自降雨,这与野外

观察到的现象一致。而且由降雨形成的停滞水形成之后与地表接触时间不长,与地表的化学组分未发生反应或交换作用。

由图4和图5可知,潜水和承压水所有矿物的 $SI < 0$,说明潜水和承压水所有矿物均处于非饱和状态,部分矿物极度非饱和。总体而言, SI 的大小顺序与河水一致:碳酸盐 $>$ 硫酸盐 $>$ 氯化物。而且,潜水、承压水与停滞水、河水的 SI 基本一致,说明潜水、承压水、停滞水和河水具有较为一致的来源,即降雨。

喀斯特水中所有碳酸盐矿物处于不饱和状态, SI 值均小于 -500 ,与硫酸盐矿物和氯化物型矿物有很大差别,故在图6中未显示碳酸盐型矿物的饱和指数。从图6可知,硫酸盐矿物中除了石膏和硬石膏处于饱和状态之外,其余矿物均为未饱和状态。而氯化物型矿物只有石盐的 $SI > 0$,其余均小于 0 。喀斯特水的 SI 值与前面的4种淡水(河水、停滞水、潜水、承压水)的变化趋势有很大不同。总体而言, SI 的大小顺序为:氯化物 $>$ 硫酸盐 $>$ 碳酸盐。

湖表卤水中硫酸盐、碳酸盐均有些矿物处于饱和状态和非饱和状态,与河水和停滞水的变化趋势有很大不同,与喀斯特水具有一定相似性。碳酸盐中的方解石是饱和的,而单斜钠钙石极度不饱和。有些硫酸盐矿物的 $SI > 0$,有些硫酸盐矿物的 $SI < 0$,说明硫酸盐矿物饱和及非饱和都有,但是以非饱和矿物居多。氯化物中,4种氯化物矿物的 $SI < 0$,说明氯化物矿物是非饱和的。总体而言, SI 的大小顺序为:氯化物 $>$ 硫酸盐 $>$ 碳酸盐。

晶间卤水中碳酸盐、硫酸盐、氯化物的 SI 有正值也有负值,与湖表卤水、喀斯特水的变化趋势有一定相似性。大多数碳酸盐矿物的 $SI < 0$,说明多数碳酸盐矿物均为非饱和。有些硫酸盐矿物的 $SI > 0$,有些硫酸盐矿物的 $SI < 0$,说明饱和及非饱和硫酸盐矿物均存在,但是以非饱和矿物居多。总体而言, SI 的大小顺序为:氯化物 $>$ 硫酸盐 $>$ 碳酸盐。

盐田卤水中碳酸盐、硫酸盐、氯化物的 SI 有正值也有负值,与湖表卤水、喀斯特水、晶间卤水的变化趋势有一定相似性。大多数碳酸盐矿物的 $SI < 0$,说明多数碳酸盐矿物均为非饱和的。绝大多数硫酸盐矿物的 $SI < 0$,说明大多数硫酸盐矿物处于非饱和状态。总体而言, SI 的大小顺序为:氯化物 $>$ 硫酸盐 $>$ 碳酸盐。

从图2~图9得知,尕斯库勒盐湖水体中 SI 的变化趋势分为两类,一类是淡水,包括河水、停滞水、潜水和承压水,其大部分碳酸盐、硫酸盐、氯化物型矿物的 SI 值小于 0 ,处于未饱和状态;另一类是卤水,包括喀斯特水、湖表卤水、晶间卤水和盐田卤水,有部分碳酸盐、硫酸盐、氯化物型矿物的 SI 值小于 0 ,处于未饱和状态,而有部分矿物的 SI 值大于 0 ,处于饱和状态。

3.3 矿物饱和指数运用-水体补给顺序

Abdel Wahed等研究北非撒哈拉沙漠一个名为Lake Qarun碱性盐湖的水文地质循环时认为,在补给水流动过程中,越靠近末端,水体中的 Cl^- 与方解石、石膏、石盐矿物饱和指数都随补给水流动而逐渐增大^[24]。依据这一原理,本文详细研究了尕斯库勒盐湖不同水体中石膏和石盐的 SI 变化规律,以期确定水体补给顺序。

图10为尕斯库勒盐湖不同水体 Cl^- 与石膏矿物饱和指数的变化关系。从 Cl^- 与石膏饱和指数变化规律可知, SI 的大小顺序为:湖表卤水 $>$ 晶间卤水 $>$ 喀斯特水 $>$ 潜水 $>$ 承压水 $>$ 河水,结合各种水体空间分布特征(图1),该湖的补给顺序为:河水 \rightarrow 承压水 \rightarrow 潜水 \rightarrow 晶间卤水 \rightarrow 湖表卤水;喀斯特水 \rightarrow 晶间卤水 \rightarrow 湖表卤水。

图11为尕斯库勒盐湖不同水体 Cl^- 与石盐矿物饱和指数的变化关系。从 Cl^- 与石盐饱和指数变化规律可知, SI 的大小顺序为:喀斯特水 $>$ 晶间卤水 $>$ 湖表卤水 $>$ 潜水 $>$ 承压水 $>$ 河水,结合各种水体空间分布特征(图1),该湖的补给顺序为:河水 \rightarrow 承压水 \rightarrow 潜水 \rightarrow 湖表卤水 \rightarrow 晶间卤水;喀斯特水 \rightarrow 晶间卤水。

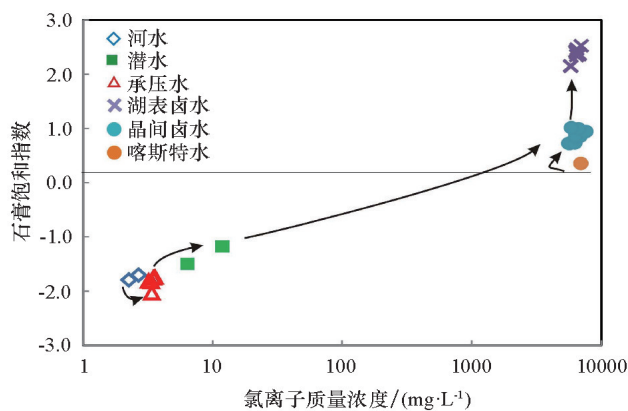


图10 不同水体中 Cl^- 与石膏饱和指数的变化关系

Fig. 10 Relationship between Cl^- and gypsum saturation index in different water bodies

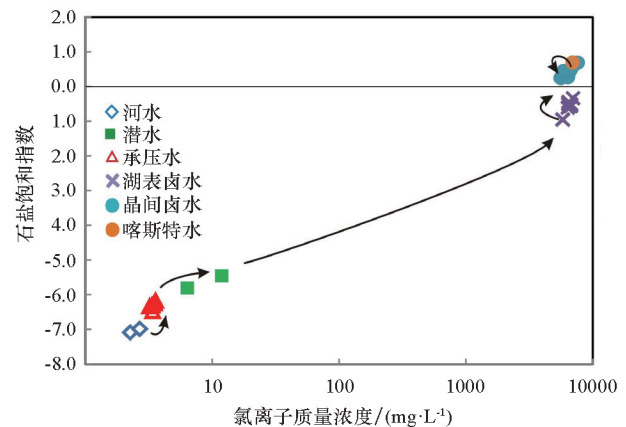


图11 不同水体中 Cl^- 与石盐饱和指数的变化关系

Fig. 11 Relationship between Cl^- and halite saturation index in different water bodies

因此,综合不同水体中石膏和石盐矿物饱和指数变化规律可知,尕斯库勒盐湖的补给顺序为河水补给承压水再补给潜水,潜水补给湖表卤水和晶间卤水,湖表卤水和晶间卤水间存在水体交换。而喀斯特水一直在补给晶间卤水。

盐喀斯特水是深部水体通过断裂返回地表并溶解地表盐类矿物后形成的一种水体,当水中 Ca^{2+} 形成碳酸盐和硫酸盐沉淀后,溶液中仍有多余的 Ca^{2+} ,几乎不含 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子,从而它属于氯化钙卤水^[25]。这种类型的水已经被广泛证实是地下深部热水在其循环过程中与围岩相互作用而形成^[26-28],对盐湖物质来源而言具有重要意义。

喀斯特水的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 离子含量很低,阴离子唯一有意义的是 Cl^- ,与郑绵平等^[26]和张彭熹^[27]描述的喀斯特水具

有比较一致的特征。

将喀斯特水的硫酸盐矿物和氯化物的SI值与湖表卤水和晶间卤水相应的SI值做相关关系分析(图12)可知,喀斯特水与湖表卤水、晶间卤水均存在一定正相关关系,但是与晶间卤水的关系更密切,这与野外实际观察到的现象是一致的,因为尕斯库勒盐湖喀斯特水主要分布于晶间卤水区,与湖表卤水有一定距离。从另外一个方面说明了该湖区深部水体对湖表卤水和晶间卤水有一定的补给作用,这也是以后重点研究尕斯库勒盐湖喀斯特水的一个重要原因。

3.4 水文地质概念模型

尕斯库勒盐湖水文地质概念模型是将以上各种影响因素有机串联在一起,其表现形式如图13所示。

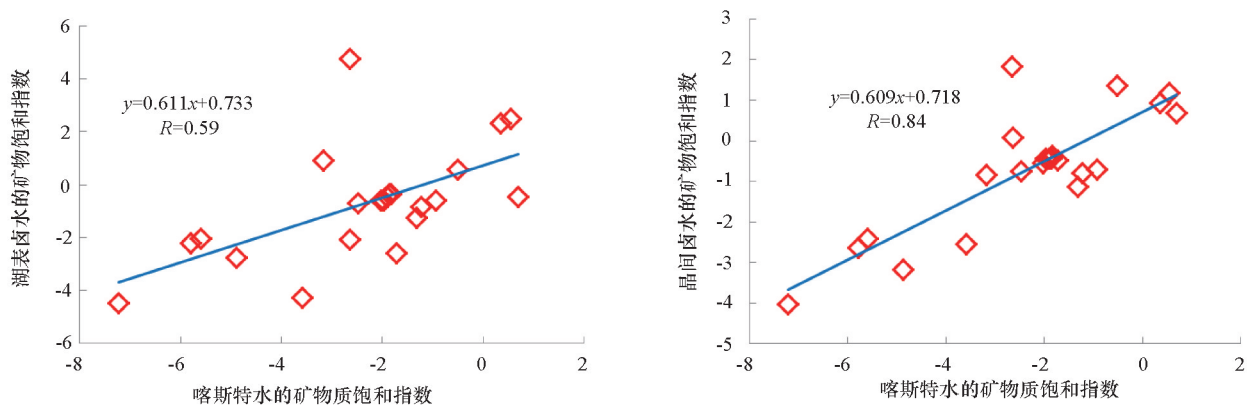


图12 喀斯特水SI与湖表卤水、晶间卤水的相关关系

Fig. 12 Correlation between SI of Karst waters and surface brines and intercrystalline brines

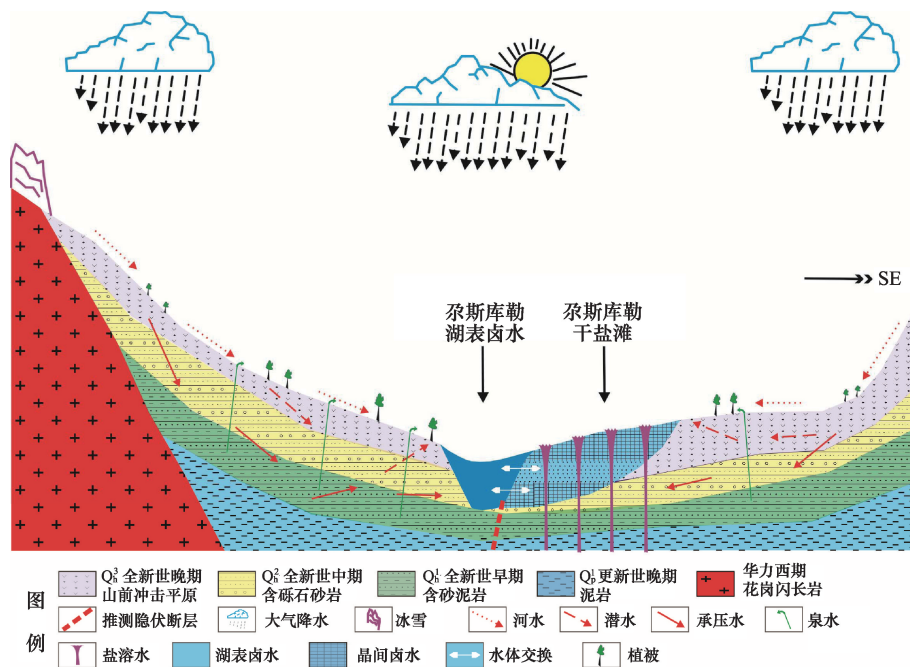


图13 尕斯库勒盐湖水文地质概念模型

Fig. 13 Conceptual hydrogeological model of Gasikule salt lake

尕斯库勒盐湖西北边为阿尔金山山系的阿哈提山,岩性主要为华力西期花岗闪长岩,盐湖周边第四纪沉积物主要为更新世晚期泥岩、全新世早期含砂泥岩、全新世中期含砾石砂岩、全新世晚期山前冲积平原。大气降水在南部的昆仑山和西北边的阿哈提山高山形成冰雪。冰雪融化水和大气降水形成河流水,少部分河流水通过西边的托斯克雅河、赛斯克雅河、铁木里克河和卡里木塔河和南边河流的地表径流直接补给至盐湖湖表卤水区。但是,一部分河流水补给潜水,大部分河流水补给至全新世中期含砾石砂岩和全新世早期含砂泥岩层形成承压水。承压水在流动过程中一部分通过裂隙、孔隙形成下降泉或者上升泉补给河水。大部分承压水补给至潜水,这些潜水最终补给至尕斯库勒盐湖。湖水在冷干气候作用下,经常长期蒸发和浓缩作用形成了湖表卤水和晶间卤水。在这过程中,氯化钙型深部卤水通过湖表卤水区东部隐伏断裂持续补给湖表卤水。而在晶间卤水区,氯化钙型盐溶水通过岩溶通道长期补给晶间卤水。并且,湖表卤水与晶间卤水间存在明显水体交换。

4 结论

在青海尕斯库勒盐湖前期区域地质、水文地质、湖盆演化研究的基础上,详细研究了该盐湖各种水体的水化学组分和饱和指数,然后以饱和指数为指标建立了该湖水体的补给顺序,最后建立了尕斯库勒盐湖水文地质概念模型,主要取得了以下认识。

1) 水体中所有元素 Na、K、Ca、Mg、C(4)、Cl 和 S(6) 主要以自由离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 形式存在,只有 Mg、C(4) 和 S(6) 与其他离子形成络合物。

2) 由水体 Cl⁻ 与石膏饱和指数变化规律可确定该湖的补给顺序为:河水→承压水→潜水→晶间卤水→湖表卤水;而喀斯特水→晶间卤水。

3) Cl⁻ 与石盐饱和指数变化规律可确定该湖的补给顺序为:河水→承压水→潜水→湖表卤水→晶间卤水;而喀斯特水→晶间卤水。

4) 综合物质来源和河流补给顺序,建立了该盐湖水文地质概念模型:大气降水在高山形成冰雪,冰雪融化水和大气降水形成河流水。少部分河流水通过地表水直接补给至盐湖,一部分补给潜水,大部分河流水补给至全新世中期含砾石砂岩和全新世早期含砂泥岩层形成承压水。承压水在流动过程中一部分通过裂隙形成下降泉补给河水,大部分补给至潜水,最终补给至尕斯库勒盐湖湖表卤水和晶间卤水。氯化钙型卤水通过湖表卤水区东部有隐伏断裂持续补给湖表卤水。而晶间卤水区,氯化钙型盐溶水通过岩溶通道长期补给晶间卤水。

参考文献 (References)

[1] 郭张军, 宋汉周. 地下水化学组分存在形式及其 SI 值计算[J]. 资源环境与工程, 2005, 19(3): 200-219.

Guo Zhangjun, Song Hanzhou. Chemical components in groundwater and its SI values[J]. Resources Environment & Engineering, 2005, 19(3): 200-219.

[2] 沈照理, 朱宛华, 钟佐桑. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 62-93.

Shen Zhaoli, Zhu Wanhua, Zhong Zuoshen. Basis of hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 62-93.

[3] 王东胜, 曾澔辉. 地下水化学组分存在形式的计算及其意义[J]. 水文地质工程地质, 1999(6): 48-51.

Wang Dongsheng, Zeng Jianhui. Calculation of the existing form of the groundwater chemical composition and its significance [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1999(6): 48-51.

[4] 杨平恒, 袁道先, 叶许春, 等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755-1763.

Yang Pingheng, Yuan Daoxian, Ye Xuchun, et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58 (18): 1755-1763.

[5] Millero F J, Pierrot D. A chemical equilibrium model for natural waters[J]. Aquatic Geochemistry, 1998, 4: 153-199.

[6] Harvie C E, Moller N, Weare J. The prediction of mineral solutions in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 723-751.

[7] Anderson M A, Morel F M M. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*[J]. Limnology and Oceanography, 1982, 27: 789-813.

[8] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes, I. Theoretical basis and general equations[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, 77: 268-277.

[9] Ye Chuanyong, Zheng Mianping, Wang Zhiming, et al. Hydrochemical characteristics and sources of brines in the Gasikule salt lake, Northwest Qaidam Basin, China[J]. Geochemical Journal, 2015, 49: 481-494.

[10] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations [M]. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013: 1-497.

[11] 朱义年, 王焰新. 地下水地球化学模拟的原理及应用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005: 1-73.

Zhu Yinian, Wang Yanxin. Principles and applications of geochemical modeling of groundwater[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2005: 1-73.

[12] 钱会, 马致远. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 191-218.

Qian Hui, Ma Zhiyuan. Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 191-218.

[13] Iwatsuki T, Furue R, Mie H, et al. Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami underground research laboratory (MIU)[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 2283-2302.

[14] Merkel B J, Planer-Friedrich B. Groundwater Geochemistry-A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems [M]. 2nd ed. German: Springer-Verlag, 2008: 19-34.

[15] Metz V, Kienzler B, SchÜbler W. Geochemical evaluation of different groundwater-host rock systems for radioactive waste disposal[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 61: 265-279.

[16] 郭永海, 王驹, 吕川河, 等. 高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟[J]. 地学前缘, 2005, 12(Suppl 1): 117-123.

Guo Yonghai, Wang Ju, Lü Chuanhe, et al. Chemical characteristics of

- groundwater and water-rock interaction: Modeling of the Yemaquan pre-selected area for China's high level radioactive waste repository[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12 (Suppl 1): 117-123.
- [17] Hoareau G, Monnin C, Odonne F. The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database[J]. *Marine Geology*, 2011, 279: 87-97.
- [18] He S L, Kan A T, Tomson M B. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C[J]. *Applied Geochemistry*, 1999, 14: 17-25.
- [19] Al-Mahrooqi S H, Grattoni C A, Moss A K, et al. An investigation of the effect of wettability on NMR characteristics of sandstone rock and fluid systems[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2003, 39: 389-398.
- [20] Gavrieli I, Yechieli Y, Halicz L, et al. The sulfur system in anoxic subsurface brines and its implication in brine evolutionary pathways: The Ca-chloride brines in the Dead Sea area[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 199-213.
- [21] Risacher F, Alonso H, Salazar C. Hydrochemistry of two adjacent acid saline lakes in the Andes of northern Chile[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187: 39-57.
- [22] 于昇松, Green W J. 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[J]. *湖泊科学*, 1992, 4(1): 79-84.
Yu Shengsong, Green W J. Vertical variation and controlled mechanism of the saturation indices for calcite in Vanda salt lake water, Antarctica [J]. *Journal of Lake Sciences*, 1992, 4(1): 79-84.
- [23] Tan H B, Rao W B, Chen J S, et al. Chemical and isotopic approach to groundwater cycle in Western Qaidam Basin, China[J]. *Chinese Geographical Science*, 2009, 19: 357-364.
- [24] Abdel Wahed M S, Mohamed E A, Ei-Sayed M I, et al. Hydrogeochemistry processes controlling the water chemistry of a closed saline lake located in Sahara Desert: Lake Qarun, Egypt[J]. *Aquat Geochem*, 2015, 21: 31-57.
- [25] 刘兴起, 蔡克勤, 于昇松. 柴达木盆地盐湖形成演化与水体来源关系的地球化学初步模拟: Pitzer 模型的应用[J]. *地球化学*, 2002, 31(5): 501-507.
Liu Xingqi, Cai Keqin, Yu Shengsong. Geochemical simulation of formation and evolution of salt lakes and their water sources in Qaidam Basin: Application of Pitzer's model [J]. *Geochimica*, 2002, 31(5): 501-507.
- [26] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989: 92-96.
Zheng Mianping, Xiang Jun, Weixinjun. Saline lake of the Qinghai-Tibet plateau[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1989: 92-96.
- [27] 张彭熹, 张保珍, Lowenstein T M, 等. 古代异常钾蒸发岩的成因—以柴达木盆地察尔汗盐湖钾盐的形成为例[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 23-51.
Zhang Pengxi, Zhang Baozhen, Lowenstein T M, et al. The causes of ancient abnormal potassium evaporates—take the Charhan salt lake in the Qaidam Basin for example [M]. Beijing: Science Press, 1993: 23-51.
- [28] 袁见齐, 杨谦, 孙大鹏, 等. 察尔汗盐湖钾盐矿床的形成条件[M]. 北京: 地质出版社, 1995: 158-166.
Yuan Jianqi, Yang Qian, Sun Dapeng, et al. The formation conditions of Charhan potash deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1995: 158-166.

Study on existence forms of chemical compositions and saturation indexes of waters from Gasikule Salt Lake, Qinghai Province

YE Chuanyong^{1,2}, ZHENG Mianping^{1,2}

1. MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China
2. R&D Center for Saline lake and Epithermal Deposit, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China

Abstract In order to explore the hydrogeological supply order and conceptual hydrogeological model of the Gasikule Salt Lake, PHREEQC software is used to calculate the existence forms of chemical compositions and saturation indexes of various waters from Gasikule salt lake located in the western margin of Qinghai province. The results reveal that Na, K, Ca, Mg, C(4), Cl and S(6) are mainly in the forms of free ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} , while only small amounts of Mg, C(4) and S(6) form complexes with other ions. The conceptual hydrogeological model is shown as follows. Firstly, most of the stream water formed by precipitation and snow melt supplies the mudstone layer and forms the confined water. Secondly, most of the confined water supplies pore water and eventually enters lake water. Thirdly, the lake water is transferred to surface brine and intercrystalline brine after strong evaporation and concentration effect due to cold and dry climate. Fourthly, the deep CaCl_2 type brine continuously supplies the surface brine area and intercrystalline brine area by the buried faults existing at the east surface brine area and the Karst channel existing at the salina, respectively. Fifthly, the surface brine and intercrystalline brine exchange deeply. This study may provide some basic information for the hydrogeological evolution of the salt lake in the Qinghai-Tibet Plateau.

Keywords chemical composition; existence form; saturation index; conceptual hydrogeological model; Gasikule salt lake

(责任编辑 刘志远)