

冰冻成因卤水的水化学标志

I. 卤水的 δD 值*

孟广兰 王珍岩 王少青 王雅卿[†] 陈肖柏[†]

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

[†](中国科学院冰川冻土研究所 兰州 730000)

提要 于1998年3—7月间进行了一系列有关海水结冰析盐和海水蒸发浓缩形成卤水的室内模拟实验,并对实验中得到的冰样和卤水样进行了化学组成和同位素组成分析。实验结果表明,与原来的海水相比,在上述两个自然物理过程中形成卤水的 δD 值随卤水浓度的升高表现出两个明显相反的变化趋势:在海水结冰析盐形成卤水过程中,卤水的 δD 值表现出逐渐降低的趋势;而在海水蒸发浓缩过程中,卤水的 δD 值却表现出逐渐增高的倾向。因此,对同一海水来源的卤水体来说, δD 值可以作为判别该卤水是冰冻成因还是蒸发成因的一个重要水化学标志。

关键词 卤水 海水冰冻 δD 值

学科分类号 P641.3

海水结冰析盐形成卤水和海水蒸发浓缩形成卤水是自然界中两个普遍存在的自然物理过程。韩有松等(1996)在对中国北方沿海第四纪地下卤水的多年研究中,发现卤水所在地层既有海相的“生卤层”,也有陆相砂层,在结合对中国东部沿海地区第四纪古气候环境变迁历史的分析后,提出“冰期陆架平原冰冻生卤假说”,认为在寒冻环境下,陆相砂层既可能为储卤层,也可能为海水冰冻成因的“生卤层”。由于液态的水体具有比较强的迁移性,从卤水的赋存环境中寻找成因证据还不具有足够的说服力;而水中氢稳定同位素由于其同位素分馏效应非常显著,而且地下卤水中的氢稳定同位素又基本不受围岩蚀变作用的影响,因而地下卤水的 δD 值就有可能成为反映卤水成因的地球化学标志。为此作者设计了一系列模拟自然海水结冰析盐过程的室内实验以期寻找可以区别“冷卤水”和“暖卤水”的判别标志。

1 实验

1.1 基本原理

天然水中存在有两种氢的稳定同位素 1H 和 D (D 即 2H ,这里未考虑痕量同位素),它们的天然平均丰度分别为99.984 4%和0.015 6%(王恒纯,1991)。由于 1H 和 D 是所有元素的稳定同位素中原子质量相差最大的一对,使得水在气、液和固相之间变化时 1H 和 D 产生比较明显的同位素分馏效应,通常质量较大的 D 原子比较容易保留在分子活性比较低的

* 国家自然科学基金重点资助项目,49676293号。孟广兰,女,出生于1940年9月,研究员,E-mail:brine@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:1998-10-26,收修改稿日期:1999-03-16

相态,而质量相对较小的 ^1H 原子则倾向于迁移到分子活性较高的相态(丁悌平,1980)。因而水在结冰过程中所形成的固相冰中在理论上应富集氢的重同位素 D,其 δD 值与原来水体相比应该偏正,残留溶液的 δD 值则应偏负;而在蒸发过程中重同位素 D 倾向于保留在相对于水蒸气分子活性较低的液态水中,使残留溶液的 δD 值偏正。因此,自然海水在结冰析盐过程中形成的残留卤水 δD 值在理论上应随着海水结冰过程的进行而逐渐降低;而海水在蒸发过程中不断失去富含轻同位素 ^1H 的水蒸汽,使残留卤水的 δD 值随蒸发过程的继续而逐渐升高。残留卤水 δD 值在这两个过程中应该表现出相反的变化趋势。

1.2 水样采集

本次实验中所用的海水水样是在1998年3月中旬采自青岛国家海洋局北海分局小麦岛水文观测站附近水域,取样深度为表层,现场水温为 7°C ,pH值为8.0,盐度为34.2。水样采集后立即送到冰冻实验室进行实验。

1.3 实验方法

冰冻实验是在中国科学院冰川冻土研究所完成。为模拟自然状态下海水的结冰过程,实验中采用了一维单向冻结模型,把海水置于直径为150mm的圆柱形保温容器中从上往下逐渐冻结,上下两端分别用 NESLAB 公司高精度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)的 RTE-210 调温冷浴控制海水的冰冻过程,冰冻速率控制在 2cm/d ,5次实验得到的冰柱的厚度分别为12.5、17.6、31.0、33.0和33.6cm。把第4次实验得到的冰柱均匀剖开成3块,每块分别取样做化学组成分析和同位素分析;对5次冰冻实验得到的残留浓缩卤水也分别取样作化学组成分析和同位素分析。另外,在进行海水冰冻实验的同时,再用同样的海水做两个海水蒸发浓缩形成卤水的实验以做参照,所得的2份蒸发浓缩卤水样品同样做化学组成分析和同位素分析。所有样品的化学组成分析由地质矿产部甘肃省中心实验室完成,同位素分析则委托中国科学院兰州分院地球化学分析测试部测定。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

海水冰冻实验中所取各样品的氢稳定同位素分析结果见表1。其中01号水样为自然

表1 室内模拟实验所取样品的 δD 值

Tab. 1 The δD values of samples from indoor modeling experiments

水样号	水样性质	$\delta D(\text{‰})$	TDS(mg/L)	分析日期(年.月)
01	海水	-27	33 864	1998.05
02	海水结冰浓缩形成的卤水	-30	54 494	1998.05
03	海水结冰浓缩形成的卤水	-30	72 813	1998.05
04	海水结冰浓缩形成的卤水	-36	77 661	1998.05
05	海水结冰浓缩形成的卤水	-46	90 364	1998.05
06	海水结冰浓缩形成的卤水	-55.2	118 074	1998.08
07	海水蒸发浓缩形成的卤水	0.85	91 870	1998.08
08	海水蒸发浓缩形成的卤水	23	142 629	1998.05
09	冰样(冰柱上部11cm处)	-18	6 321	1998.05
10	冰样(冰柱中部11cm处)	-26	7 694	1998.05
11	冰样(冰柱下部11cm处)	-28	8 981	1998.05

海水, 02—06号水样为海水结冰后残留的卤水, 07、08号为海水蒸发后残留的卤水, 09—11号是第4次冰冻实验对所得冰柱分层采取的冰样。

2.2 讨论

从实验结果看, 本次实验所取海水的 δD 值(-27‰)偏低, 而正常海水的 δD 值应接近于标准平均大洋水(SMOW)的值(0‰)。综合对实验中所取其它水样及空白水样测定结果(其中蒸馏水的 δD 值为-97‰)的分析, 初步认定实验结果还是比较可靠的, 海水的 δD

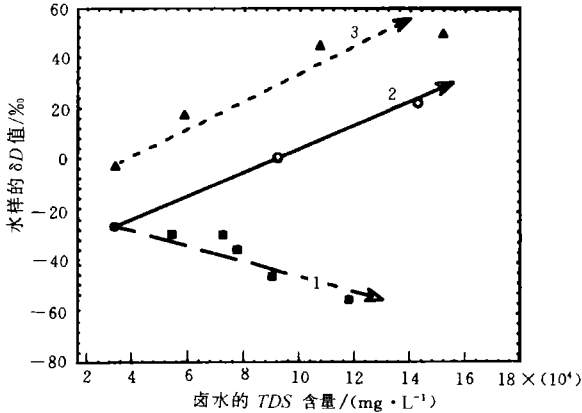


图1 冰冻过程与蒸发过程形成卤水的 δD 值对比
Fig.1 Comparison of δD values between brines formed by seawater freezing and evaporating

- 海水; ○ 海水蒸发成卤; ■ 海水冰冻成卤;
- ▲ 南海海水蒸发成卤

值偏低可能与所取水样为近岸表层海水有关。

对海水冰冻实验的结果进行分析可以发现, 海水在结冰析盐形成高浓度卤水的过程中, 残留卤水的 δD 值随结冰厚度的加大而逐渐降低, 在 δD -TDS关系图中表现为随卤水浓度(以TDS为标度)的升高 δD 值逐渐降低, δD 值与原来海水相比表现出趋负的趋势(图1箭头1), 与理论预测非常吻合。

对海水的自然蒸发实验同样得到了浓度比较高的卤水。由于前人(于津生, 1997)曾做过类似的海水蒸发实验, 并对得到卤水样品的氢氧同位素进行过比较详细的研究, 因而在本实验中仅做两个海水蒸发样品的分析, 得到的分析结果也是比较理想的。实验结果表现出随蒸发强度的加大, 残留卤水的浓度逐渐升高, 卤水的 δD 值也逐渐变大, 与原来海水相比表现出明显的偏正趋势(如图1箭头2所示)。关于海水蒸发浓缩后氢稳定同位素的变化情况, 韩蔚田等人(于津生, 1997)在1987—1989年间对南海海水(取自中国海南省文昌县附近水域)做过更详细的实验, 所得的有关部分结果与本文的蒸发实验完全相符(图1箭头3所示), 海水的 δD 值随蒸发过程的进行表现出明显的升高趋势。原苏联学者M.Г.瓦利亚什科在1977年对黑海海水进行室外蒸发实验的研究中也得出相似的结论(于津生, 1997)。

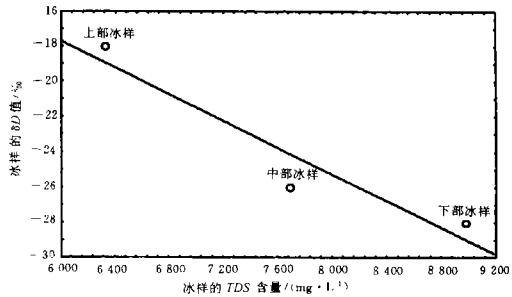


图2 海水结冰过程中冰的 δD 值变化
Fig.2 δD variability of ice in seawater freezing process

对冰冻实验中所取冰样的氢稳定同位素测定结果(表1中09—11号样)进行分析。从图2可以看出, 冰柱上的冰的 δD 值自上而下逐渐降低, 而冰中所含盐分的量却逐渐升高, 这一现象反映出随着海水结冰析盐过程的进行, 海水中的淡水以冰的形式不断迁移出, 冰的厚度逐渐变大, 而水中的重同位素D也

不断被冰富集移出,使残留卤水中 D 的浓度逐渐降低,导致后析出的冰(在冰柱的下部)所能富集的 D 的含量越来越少;同时,冰的大量析出也使残留卤水总溶解固体(TDS)的量逐渐变大,使得后析出的冰在析出过程中面临更大的盐分浓度梯度,导致冰晶中包裹的盐分的量逐渐增多。海水冰冻过程析出的冰的 δD 值变化情况从另一侧面验证了海水结冰形成卤水的过程中重同位素 D 趋贫的客观物理过程。

3 结论

作者在对自然海水进行冰冻成卤和蒸发成卤的实验研究中发现,尽管这两个自然物理过程都可以形成高浓度的卤水,但两种卤水的 δD 值存在明显的差异,与原来的海水相比,它们随卤水浓度的变化表现出两个截然相反的变化趋势:在海水的结冰析盐形成卤水的过程中,卤水的 δD 值表现出逐渐变负的倾向;而在海水蒸发浓缩形成卤水的过程中,卤水的 δD 值却表现出逐渐变正的倾向。因此,对同一海水来源的卤水体来说, δD 值可以作为判别该卤水是冰冻成因还是蒸发成因的一个重要水化学标志。

需要指出的是,这个判别标志的使用前提是要有一个确定的参照值,即要已知原始成卤海水的 δD 值,但由于目前的研究已经发现在地质历史时期海水的稳定同位素组成是比较稳定的(丁悌平,1980),因而一个可以解决的办法是假定原始成卤海水的 δD 值约等于标准平均大洋水(SMOW)值(0‰)。另外,水的同位素组成是一个比较敏感的量,卤水在形成、赋存等过程中任何其它水体的混入都会对卤水的 δD 值产生影响(王恒纯,1991; Herut *et al.*, 1990),这就使得该判别标志的使用只有在能确保卤水形成后一直赋存在一个比较稳定、封闭的环境中才有意义。

参 考 文 献

- 丁悌平编,1980. 氢氧同位素地球化学. 北京:地质出版社,25—61
- 于津生主编,1997. 中国同位素地球化学研究. 北京:科学出版社,566—593
- 王恒纯主编,1991. 同位素水文地质概论. 北京:地质出版社,37—55
- 韩有松,孟广兰,王少青,1996. 中国北方沿海第四纪地下卤水. 北京:科学出版社,153—155
- Herut B, Starinsky A, Katz A *et al.*, 1990. The role of seawater freezing in the formation of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:13—21

HYDROCHEMICAL SYMBOL OF BRINES FORMED BY SEAWATER FREEZING

I. δD VALUE OF BRINES

MENG Guang-lan, WANG Zhen-yan, WANG Shao-qing,
WANG Ya-qing[†], CHEN Xiao-bo[†]

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

[†](*Lanzhou Institute of Glaciology and Geocryology, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000*)

Abstract Indoor modeling experiments for seawater freezing and evaporating into brine were carried out in order to identify the hydrochemistry symbol of the brine formatted by seawater freezing. In these experiments, a one-dimensional and single directory freezing model and a naturally evaporating model were adopted; as a result of the experiments, 5 ice columns, 5 freezing and 2 evaporating brine samples were obtained. The chemistry compositions and the stable hydrogen isotope constitutions were analyzed for the residual brines and for the ice. The value of δD , whose behavior during the freezing of seawater is reported here, shows a distinct trend between two physical processes of seawater freezing and seawater evaporating, compared to the original seawater. In the process of seawater freezing, the δD values of brines decrease in response to an increase in its concentration. However, in the process of seawater evaporating, they show an increase trend. Hence, the δD value of brines can be used as a hydrochemical symbol for distinguishing brines formed by seawater freezing with those formed by seawater evaporating.

Key words Brine Seawater freezing δD value

Subject classification number P641.3