 现代化学专著系列·典藏版 42

盐湖化学

——新类型硼锂盐湖

高世扬 宋彭生 夏树屏 郑绵平 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 42

盐 湖 化 学

——新类型硼锂盐湖

高世扬 宋彭生 著
夏树屏 郑绵平

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书著者根据其 40 多年来对青藏高原新类型硼酸盐盐湖体系所进行的研究工作,介绍了盐湖资源综合利用所涉及的天然盐相分离方法、平衡和介稳相图、盐卤硼酸盐的热力学和热力学非平衡态相图、天然盐的结晶和溶解动力学以及电解质浓盐溶液理论模型和应用等。所讨论的相关体系不仅对含硼锂盐湖的卤水综合利用,而且对察尔汗及新疆和内蒙古等地区盐湖的含锂、钠、钾、镁、硫酸盐、硼酸盐的开发利用和高值化研究都具有一定的参考和指导意义。

本书可作为从事盐湖研究的科技人员,无机化学、无机化工、物理化学、地质科学等专业的教学人员、研究生、大学生以及盐湖生产人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张:33 1/2

字数:658 000

定价:7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

中国科学院青海盐湖研究所研究员、中国科学院院士高世扬教授不幸于 2002 年 8 月 22 日病逝于西安,享年 71 岁。他的逝世,是我国无机化学和盐湖化学学术界的重大损失,我们对此表示沉痛的哀悼!

高世扬院士早年师从我国著名无机化学家、盐湖化学学科奠基人、学部委员柳大纲教授。后来,高世扬与他的老师开拓了我国盐湖化学研究领域。他既重视亲身参与实地调查研究和开发实践,发现了察尔汗盐湖的丰富的钾、镁资源,大柴旦盐湖的硼资源和柴达木盆地盐湖的锂资源,又重视在学术上研究盐湖的形成规律和开发利用途径。高世扬业绩卓著,为国家社会主义经济建设做出了重大贡献。他的工作成果多次荣获国家、中国科学院和省部委级的奖励,其中重大奖项有 1994 年的竺可桢野外科学工作奖和 1995 年的国家自然科学奖二等奖。

作为我国盐湖化学学科带头人,高世扬院士在盐湖基础性研究方面建立了两种研究方法:加水稀释成盐方法和结晶动力学方法。创造性地提出了两个新观点:物理化学稀释成盐和天然成盐化学。开拓了两个新领域:盐卤硼酸盐化学和水盐体系非热力学平衡态相关关系,为天然盐无机化学研究开辟了新的前沿领域。

经过多年的化学研究工作,高世扬院士留有大量遗作,现经以其夫人夏树屏研究员为首的整理组,从中选出具有代表性的作品及其合作者的著作,合编成《盐湖化学——新类型硼锂盐湖》。该书得到中国科学院科学出版基金的资助,并由科学出版社出版、发行。

《盐湖化学——新类型硼锂盐湖》一书贯彻了理论与应用并重的原则,重视提供齐全数据,较详尽地介绍了高世扬在研究中的关键性环节和方法以及研究结果。该专著内容充实,结构新颖,所包含的各章内容涵盖了复杂盐卤含硼体系的物理和化学过程、盐类的结晶和溶解及转化动力学、成分的集散和分离、相平衡、介稳平衡、热力学非平衡态液-固相

关系等专门问题,并做了详细阐述和讨论,为盐湖卤水中各种盐类的分离、盐矿床的形成、硼酸盐成矿条件和形成机理等地球化学问题的阐明和综合利用工艺的选择,提供了理论依据。

随着党中央发出“西部大开发”的号召,西北盐湖的开发与利用也受到重视。国家加强了对西部经济建设的投资。察尔汗盐湖二期开发工程已在兴建中,钾盐 1Mt 生产线的建成,将对全国工农业发展起到促进作用。青海西部东西台吉乃尔盐湖、一里坪及西藏班戈错湖、扎仓茶卡盐湖卤水中锂盐开发等项目,正处在攻关阶段。该书的出版对我国盐湖事业的持续发展是有重要指导意义的。我对该专著的出版问世表示由衷的欢迎,特为序。

中国科学院院士
南开大学化学学院教授

申俊文

前 言

中国拥有著名的四大无机资源,它们是内蒙古包头的稀土矿、四川攀枝花的钒钛铁矿、江西钨矿和遍布许多省份的盐湖。中国科学院于 1956 年成立了盐湖科学调查队,国家于 1963 年成立了盐湖专业组,经过多年的调查研究,发现中国是一个多盐湖国家,其特点可概括为多、大、富、全,为世上罕见。

本书第一作者高世扬院士是中国科学院盐湖科学调查队成立时的成员之一,在学部委员柳大纲教授领导下,于 1957 年在察尔汗盐滩中,发现光卤石晶体和含钾、镁盐卤水,后经确认该盐湖区为大型钾、镁盐矿床。在大柴旦盐湖湖表卤水底部沉积物中发现柱硼镁石,确认该盐湖属于硫酸盐亚型硼酸盐盐湖。后来通过当时中苏两国之间关于“盐湖资源勘探与利用”的国际合作研究,认定青藏高原盐湖卤水以富含钾、镁、硼、锂为特色,是一个重要的无机盐基地。1959 年,柳大纲教授在第一届“盐湖和盐矿”学术交流会上提出并阐述了“盐湖化学”研究的内容和意义,从此拉开了青藏高原盐湖资源化学研究的序幕。1965 年,中国科学院青海盐湖研究所的建立,为开展高原盐湖地质勘察、科学研究和发展盐湖产业奠定了基础。

我国西部的青海、西藏、新疆及内蒙古拥有 700 多个盐湖,其中青海西部的盐湖和西藏盐湖多属于富含钾、锂、镁、氯、硫、硼的盐湖。大柴旦盐湖是新类型硼酸盐盐湖的典型代表,可以用 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 代表该盐卤体系。40 多年来,我们的科研集体一直把盐湖的基础研究与盐湖资源开发利用这两个目标结合在一起,在各方面的大力支持下,克服了种种困难,以大、小柴旦盐湖和察尔汗盐湖为主要研究对象,并借鉴了美国、澳大利亚、以色列、俄罗斯和智利等国盐湖资源加工利用的经验,为我国盐湖化学(特别是盐卤硼酸盐化学)的发展和盐湖资源的综合利用做了奠基性的研究工作,促进了我国盐湖事业的迅速发展。盐湖化学是一门多种科学交融的综合性学科,它包括无机化学、无机化工、物理化学、地质科学和开发利用等,具有极为丰富的内容。本书是对我们多年研究成果和经验的总结,书中还对与盐湖有关的物理化学基础知识进行了介绍,填补了我国在盐湖化学领域缺乏专著的空白。

在国家“西部大开发”战略指引下,我国盐湖资源的开发进入了一个崭新的历史时期。柴达木盆地察尔汗盐湖年产 1Mt 钾肥二期工程正在兴建中,东西台吉乃尔盐湖、西藏扎仓茶卡盐湖中锂盐的开发及综合利用正在积极进行中,新疆罗布泊盐湖钾盐开发利用取得了可喜的进展。我们希望本书的出版会对盐湖资源开发和

产业化起到一定的推动作用。

本书共分 13 章,具体分工如下:高世扬撰写第 1 至 4 章、第 6 章、第 9 至 13 章(由夏树屏补充完善),宋彭生撰写第 5、7 章,夏树屏撰写第 8 章,朱丽霞撰写第 6 章第 8 节,郑绵平对其中的第 10 章进行修改补充并审阅了第 9、11 章。本书由夏树屏、宋彭生统编、定稿。王波、高月、杨茜同志参与本书计算机文字输入、编辑、绘图和校对工作,特此感谢!

多年来,盐湖化学的研究工作得到国家自然科学基金项目的资助,并得到中国科学院、青海省科技厅的关心和经费上的支持。中国科学院青海盐湖研究所各届所长以及各级领导对盐湖化学这门学科的发展给予了极大的支持、关怀和帮助,在此表示衷心的感谢!

本书稿编写期间,得到中国科学院青海盐湖研究所所长及各级领导的关心和支持;承蒙陕西师范大学校长的热情关怀;西北大学史启祯教授提出了宝贵的修改建议;中国科学院青海盐湖研究所郑喜玉、刘铸唐、李武等研究员对书稿提供了宝贵的意见;中国科学院科学出版基金委员会在经费上给予了资助;科学出版社的同志们提供了热情指导和帮助。在此对上述单位和个人一并致以衷心的感谢。

书中所引用的个别文献年代较早,当时收集资料时未记全,现今又未能查到所有项目内容,但因其较重要仍保留引用,特此说明。

由于著者水平有限,书中一定还有许多缺点和不足之处,我们诚挚地希望专家、学者、广大同行和读者们批评指正。

作者

目 录

序

前言

第 1 章 青藏高原盐湖科学调查	1
1.1 青藏高原盐湖硼砂史记	1
1.2 “硼土”与硼砂生产	2
1.3 解放前青藏高原盐湖调查简况	4
1.4 大柴旦盐湖调查中的重要发现	5
1.5 察尔汗盐滩发现光卤石和建立钾肥厂.....	11
1.6 中苏国际合作项目“柴达木盐湖勘探和利用”.....	11
1.7 盐湖的物理化学调查.....	13
1.8 小结.....	16
参考文献	16
第 2 章 盐湖及其化学分类	18
2.1 湖与湖泊.....	18
2.2 盐与盐湖.....	22
2.3 盐湖的形成条件.....	26
2.4 成盐元素.....	29
2.5 盐湖化学分类.....	36
2.6 盐湖化学分类实例.....	40
2.7 小结.....	42
参考文献	42
第 3 章 水盐体系热力学平衡态和介稳态相图	44
3.1 水盐体系热力学相平衡.....	44
3.2 相平衡定律——相律.....	46
3.3 饱和溶解度与过饱和溶解度现象.....	50
3.4 相律在平衡态水盐体系中的应用及相图绘制.....	52
3.5 海水型水盐体系中的介稳平衡相图.....	61
参考文献	72

第 4 章 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系平衡溶解度相图及应用	74
4.1 水盐二元体系	74
4.2 水盐三元体系	83
4.3 水盐四元体系	95
4.4 水盐五元体系	100
4.5 小结	108
参考文献	108
第 5 章 新类型盐湖卤水的相平衡研究	110
5.1 引言	110
5.2 水盐体系相平衡研究概况	111
5.3 水盐体系相平衡研究方法简介	112
5.4 新类型盐湖卤水体系的相平衡研究	114
参考文献	142
第 6 章 盐卤硼酸盐化学及硼酸盐水多组分体系热力学平衡态与非平衡态溶解度相图	149
6.1 盐卤硼酸盐化学	149
6.2 盐卤浓缩过程中硼酸盐行为	155
6.3 盐卤硼酸盐过饱和和溶解度现象与稀释成盐	161
6.4 多聚硼酸盐及其硼氧阴离子在溶液中的存在形式	164
6.5 硼酸盐与硼氧酸水盐体系热力学平衡态相图	181
6.6 $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 水盐三元体系 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)	189
6.7 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2(\text{MgSO}_4)-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系溶解度相图	193
6.8 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2(\text{MgSO}_4)-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学非平衡态溶解度关系	198
6.9 小结	206
参考文献	206
第 7 章 计算相图及其应用	211
7.1 计算相图和相图计算	211
7.2 水盐溶解平衡计算的热力学依据	213
7.3 多组分水盐体系溶解度计算的算法和程序	220
7.4 关于电解质的 Pitzer 参数	221
7.5 多组分电解质溶液的 Pitzer 混合参数	229
7.6 某些体系溶解度计算结果举例	242
7.7 多组分水盐体系溶解度计算的其他应用	260
7.8 小结	272

参考文献	273
第 8 章 结晶动力学和溶解转化动力学	279
8.1 晶体的形成和生长	279
8.2 晶体生长机理及模型	282
8.3 结晶动力学参数的测定	286
8.4 数据处理	289
8.5 氯柱硼镁石的结晶动力学研究	291
8.6 六硼酸镁水合盐的结晶动力学研究	296
8.7 章氏硼镁石结晶动力学研究	304
8.8 多水硼镁石和库水硼镁石结晶动力学研究	309
8.9 柱硼镁石结晶动力学	312
8.10 含锂硼酸盐结晶动力学	314
8.11 矿物及复盐溶解动力学	317
8.12 氯柱硼镁石溶解和转化研究	327
8.13 钠硼解石在水中的溶解研究	328
8.14 软钾镁矾溶解动力学研究	332
8.15 钾光卤石溶解动力学研究	333
8.16 旋转电极法研究盐的溶解	335
8.17 小结	336
参考文献	336
第 9 章 大、小柴旦盐湖	340
9.1 大、小柴旦盐湖区域地理概况	341
9.2 大、小柴旦盐湖区域地质概况	344
9.3 大、小柴旦盐湖的形成和演化	348
9.4 大、小柴旦湖区盐类矿物	358
9.5 大柴旦湖区一般盐类的形成过程及其机理	368
9.6 小结	379
参考文献	379
第 10 章 扎仓茶卡盐湖	382
10.1 地理和地质概况	382
10.2 水文地质与水化学	387
10.3 扎仓茶卡盐湖沉积矿物	399
10.4 扎仓茶卡盐湖硼酸盐的形成机理	411
10.5 扎仓茶卡盐湖的开发利用	415
参考文献	424

第 11 章 东、西台吉乃尔盐湖	427
11.1 东、西台吉乃尔盐湖和一里坪盐滩概况	427
11.2 东、西台吉乃尔盐湖和一里坪盐滩的形成	428
11.3 东、西台吉乃尔盐湖和一里坪盐滩沉积矿物	429
11.4 东、西台吉乃尔盐湖和一里坪盐湖卤水资源	430
11.5 东、西台吉乃尔盐湖卤水的综合利用	446
参考文献.....	449
第 12 章 太阳池相分离技术及应用	451
12.1 太阳池相分离技术发展概况.....	451
12.2 地球化学工艺和工艺地球化学.....	454
12.3 解池日晒制盐技术的形成与发展.....	456
12.4 察尔汗盐湖卤水太阳池分离盐类.....	461
12.5 大柴旦盐湖卤水太阳池分离盐类.....	469
12.6 国外利用太阳能从盐湖分离盐类概况.....	480
参考文献.....	483
第 13 章 新类型硼酸盐盐湖资源开发利用	485
13.1 世界盐湖硼、锂资源	480
13.2 青藏高原盐湖硼酸盐盐湖资源.....	490
13.3 硼酸盐盐卤资源综合利用.....	495
13.4 硼、锂化合物的用途	511
13.5 盐湖资源的开发展望.....	516
参考文献.....	520

第 1 章 青藏高原盐湖科学调查

青藏高原素有“世界屋脊”之称,平均海拔 4500 m 以上。按照地球“板块理论”,青藏高原处于印度板块与欧亚板块碰撞频繁的构造带,特殊的地质条件,罕见的气候环境,使这里出现了星罗棋布、大小不同、类型各异的湖泊。她曾诱发文人墨客的创新思维,吸引勇敢者来此探险、科学工作者来此进行科学调查。

国土资源部地质科学研究所郑绵平院士在《青藏高原盐湖》一书中详细记述了中华人民共和国成立以前国内外学者对青藏高原盐湖的探险考察活动。本章简短回顾国内外书籍中有关青藏高原盐湖硼砂资源的记载,然后简要介绍某些硼酸盐矿物和钾盐资源的发现过程。

1956 年,在我国制定第一个“国民经济发展长远规划”的指导下,中国科学院综合考察委员会于 1957 年成立了盐湖科学调查队(以下简称中科院盐湖队),并于 1957 年夏季开始了对柴达木盆地盐湖资源的实地调查。中科院盐湖队由中国科学院学部委员、中国科学院北京化学研究所柳大纲教授和中国科学院学部委员、北京地质学院袁见齐教授领导。科研人员有郑绵平(原地质部矿床研究所),曹兆汉(原化学工业部上海化工研究院),张伦(原化学工业部天津化工研究设计院),陈敬清、高世扬和张长美(中国科学院北京化学研究所),曲一华(原北京地质学院),张济仁、张国强(原轻工业部制盐设计室)等。经过一个半月的多学科调查,在察尔汗盐湖发现了 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (光卤石)和含钾、镁氯化物的饱和卤水。又经地质勘探、科学研究与生产实践表明,察尔汗盐湖是我国最大的水溶性钾盐矿床。目前已成为我国重要的钾盐生产基地。

1957 年 10 月初,在大柴旦盐湖地表卤水以下发现了柱硼镁石。后经中苏(原苏联科学院)合作的地质勘探表明,该盐湖是一个新类型硼酸盐盐湖和硼、锂综合矿床。盐类储量(尤其是硼酸盐储量)丰富,不但具有重要的开发利用价值,而且具有科学研究意义。

1.1 青藏高原盐湖硼砂史记

我国古书中很早就将自然界存在的十水四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)叫做“蓬砂”,古药典中还将它叫做“月石”或“蓬精”。像黄金、白银和食盐一样,几千年前“蓬砂”就被中国人所知。“baurach”一词早在公元 2000 多年前就曾多次出现在阿拉伯文的手抄本中,“十水四硼酸钠”的梵文名称是“tincana”。相传在 13 世纪,马

可波罗商队从中国把硼砂（与火药和通心粉一起）带回欧洲，供意大利的打金匠人用作“焊剂”，致使欧洲文字把它误用为“tincal”。从此以后，“tincal”就成为欧亚商道上从东方运往西方的一种常规商品。当时青藏高原出产“蓬砂”的地点是西藏的雅莫踪错(Yamdocho)。

古丝绸之路上，从地中海沿岸的欧洲古罗马、希腊，非洲的古埃及，中东的巴比伦，经印度到青藏高原，只有喜马拉雅山区高原盐湖中才有关于“蓬砂”的记载。可以推测，阿拉伯文字“baurach”应该是从中国古代汉字“蓬砂”音译的。清朝末年，由于鸦片战争和甲午海战的失败，西方列强撬开了我国长期封闭的国门，随着国外科学技术的进入，化学教科书中才将“borax”音译为“硼砂”。

明朝著名药物学家李时珍著的《本草纲目·金石部》^[1]关于“蓬砂”有如下记述：[颂曰]蓬砂出南海，其状甚光莹。亦有极大块者，诸方稀用，可焊金银。[宗曰]南方者色重褐，其味温和，入药其效速。西戎者其色白，其味焦，入药其功缓。[时珍曰]蓬砂生西南番，有黄白两种。西者白如明矾，南者黄如桃胶，皆是炼结而成，如卤砂之类。西者柔物去垢，杀五金，与消石同功，与砒石相像也。[修治]苦辛暖无毒。[颂曰]温平，[时珍曰]甘微碱，凉无毒。

公元720年，藏医书《四部医典》中已有过使用硼砂治病的药用记载。

中华人民共和国成立后进行的地质调查表明，在青藏高原昆仑山南侧的西藏北部地区分布着许多碳酸盐-硼酸盐盐湖和少数硫酸盐-硼酸盐盐湖。可以推断，《本草纲目》中的南路硼砂曾经是西藏人民沿川藏通道与内地进行物资交流的珍稀商品之一。关于北路“蓬砂”，虽然《日华诸家本草药典》(约公元970年)中有关于“蓬砂”从青海湖周围天然产地传入中原地区的记载，直到现在，青海湖地区从未发现存在硼酸盐矿点的任何迹象。显然，北路“蓬砂”只能是人工从柴达木盆地的大柴旦或马海地区的硼土炼制成的结晶硼砂。

1.2 “硼土”与硼砂生产

1.2.1 “硼土”

据传，当地放牧的蒙古族人最早发现大柴旦湖区的“硼土”可用以制取硼砂，但确切时间已无据可考。1949年以前，这里生产的硼砂由德兴海(马步芳官僚私人机构)专营，与运城解池(现运城盐湖)早期的制盐体制相近。

大柴旦湖区“硼土”一般分布在北岸湖滨沼泽地外界地下水溢出带，距湖水或沼泽地带岸边最近处约10 m，最远处约1 km。根据出露情况可分为东区、北区和西区三处。“硼土”一般形成于灰色或黄褐色粉沙质黏土地表，靠近湖水附近的“硼土”地带没有植物生长。距离湖水较远的“硼土”地带除有一般耐盐碱植物生长外，还有一种个头矮小(高10~15 cm)、根茎茁壮的紫红色植物。该植物的燃烧灰中硼

含量较高,地质人员将其称为“硼草”,它曾经是寻找“硼土”的植物标志。除此之外,有些泉眼附近也能见到“硼土”。

图1-1为大柴旦湖区地表“硼土”的照片。“硼土”一般形成在浅层地下水容易溢出的地带,表层覆盖0.2~0.3 cm厚的盐盖,下面是一层厚0.3~0.7 cm(最厚可达1 cm以上)的松散“硼土”,颜色随地点的不同而异。“硼土”的下面是一层10~50 cm的表层土,质地疏松,呈微黄色。再下是沙质的黏土层,厚50~80 cm,其间可以观察到黄色与灰白色细微夹层,水分含量较高。最下面为1.0~1.2 m厚的底层土,呈青白色,水分较少,相对致密和坚实。大柴旦湖区地表“硼土”的化学成分结果列于表1-1中。

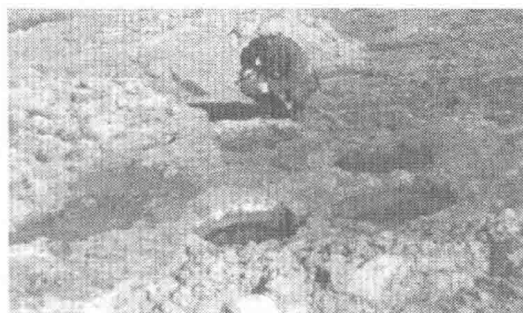


图1-1 大柴旦湖区地表“硼土”

表1-1 大柴旦湖区地表“硼土”的化学成分(质量分数,单位:%)

成分	g-44	g-37	g-35	g-34	g-32	g-31
水溶物	—	—	—	—	—	—
Na ⁺	—	—	—	—	—	—
K ⁺	—	—	—	—	—	—
Ca ²⁺	0.01	0.02	—	0.034	1.06	0.95
Mg ²⁺	0.57	0.14	0.05	0.28	0.33	2.45
Cl ⁻	11.94	3.38	1.14	7.24	5.15	11.35
SO ₄ ²⁻	19.86	5.92	1.00	10.22	1.49	8.21
B ₂ O ₃	2.73	2.66	2.25	3.54	6.18	3.88
盐酸酸溶物						
Ca ²⁺	9.16	2.19	3.39	1.51	1.88	1.83
Mg ²⁺	2.94	0.85	5.04	2.60	2.07	1.72
B ₂ O ₃	0.25	2.84	1.12	2.55	2.25	1.45
CO ₃ ²⁻	大量,未测定					

注:取样地点 大柴旦湖湖西北地表;取样时间 1958年;取样者 蔡本俊;分析者 孙之虎。

从表1-1列出的化学分析结果可见,“硼土”主要是由水溶性盐分 NaCl、Na₂SO₄·10H₂O(部分风化成 Na₂SO₄)、Na₂B₄O₇·10H₂O 和少量 Na₂CO₃·10H₂O 组

成。酸溶性物中含大量钙、镁碳酸盐和少量钙、镁硼酸盐(可能是单斜硼钙石 $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$),每年3~4月份随着气温的转暖,地表具有明显的蒸发量,“硼土”开始形成。5~6月份由于地表翻浆,“硼土”即便能短暂形成,也容易被翻浆的地表径流淋溶而消失。7~10月份是“硼土”形成的主要季节,9月、10月份硼的含量较高。

作为生产硼砂的原料,大柴旦湖区“硼土”按颜色和产地分为白土、青土、红土和柴茭土。白土含硼量较高,以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 计为9%~13%。白土分布较广泛,形成白土的地区常有植物生长。青土的当地俗名叫柯柯香拉(柯柯是青色之意,香拉是土之意),形成地点相对靠近湖边,一般都是盐碱地,植物不容易生长,个别地点能见到少量“硼草”,含硼量仅次于白土。红土以颜色呈淡红而得名,分布不及白土和青土广泛。柴茭土由于分布区域附近生长柴茭草而得名,分布非常有限。

1.2.2 由“硼土”生产硼砂

早在明朝以前,我国西北就开始从天然硼矿制备硼砂。从目前已知的西北矿产资源可以推测,这种加工过程是在柴达木盆地的大柴旦湖区和马海一带进行的。



图1-2 土法生产硼砂的炉灶

自唐玄奘印度取经回国之后,敦煌地区就成为佛教圣地,牧民们到那里拜佛就医得知硼砂的治疗功效。蒙古族牧民在放牧过程中发现了马海和大柴旦地区的天然月石(硼晶)。由于天然月石具有特殊用途且价格较高,促使他们为追寻硼晶而发现了“硼土”,进而仿效沼泽泥坑中发生的天然过程,发明了利用“硼土”制取硼砂的工艺:硼土热水沥取,母液冷却结晶。他们利用放牧之便,以最小的能耗制取硼砂这样一种当时比较贵重的医用盐类产品,并以牛、骡、马等牲畜进行成品运输。这样的生产方式维持了数百年之久。图1-2是1950年当地少数民族以硼土为原料土法生产硼砂的炉灶。

1.3 解放前青藏高原盐湖调查简况

解放前,我国学者对青藏高原盐湖进行调查的资料不多。1944年,非金属盐类矿床学者袁见齐教授到过青海湖以西的茶卡盐湖进行调查,写有《西北盐业实录》,他是国内最早对高原盐湖地质和成因进行研究的地质学家。

1899~1908年,Sven Hedin先后到藏西和藏北进行地理考察。他对许多湖盆

的面积、海拔高度、湖区面积、湖水深度和湖水的含盐度都进行过测定,并在他的考查文件中对盐湖、盐滩和硼砂产地做过标记。1917年, Sven Hedin、S. R. Kaskyap 等曾对玛旁雍错和拉嘎湖水以及附近温泉做过调查,并在报道中将某些盐湖区的硼酸镁水合盐沉积误认为是石膏沉积。1931~1935年, E. Norin 不止一次地到阿里西部昆仑山一带进行地质调查,他在报告中有如下记载:在阿里西北的曼格里克盆地(Mangrik basin)西北部(新疆西南隅奇台大阪附近)有一小湖,对采集的盐样进行鉴定。结果表明,以石盐为主,其次为无水芒硝,含少量柱硼镁石($MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$),折光系数($N_e=1.573$, $N_o=1.565$)。他是在青藏高原盐湖中最早发现镁硼酸盐矿物的外国学者。

1.4 大柴旦盐湖调查中的重要发现

中华人民共和国的成立为青藏高原盐湖开展多学科调查提供了前所未有的机遇。1951年,兰州大学戈福祥教授上书国务院,建议国家重视柴达木盆地盐湖资源的调查、研究和开发。1956年,国务院制定“十二年科学技术发展远景规划”,其中包括了盐湖矿床勘探和利用。1957年,中国科学院组建了以柳大纲教授任队长、袁见齐教授和韩沉石先生任副队长的盐湖科学调查队,该队隶属中国科学院综合考察委员会。在1957年的调查中取得了两项重大发现,为柴达木盐湖矿产资源的地质勘探、多学科综合研究和资源开发利用开创了新局面。1958年和1959年,在继续进行青藏高原盐湖调查的同时,开展了我国科学院(负责人柳大纲教授)与原苏联科学院(负责人 A. E. Лужная 和 Д. Ледовский)之间关于“柴达木盐湖勘探和利用”的国际合作。直到1965年,中科院盐湖队一直发挥着组织并支持全国各单位科技人员到柴达木进行盐湖科学调查研究工作,并为他们提供了各方面的后勤支援。

根据牧民利用“硼土”生产硼砂的历史,地质部门判断在大柴旦湖区可能找到除“硼土”之外的其他天然硼酸盐矿物。从事这项工作的先后有原石油工业部632地质队组织的硼砂队(1953~1956年)和青海地质队(1956年之后)。中科院盐湖队于1957年9月18日到达大柴旦市(当时青海省柴达木工作委员会所在地),图1-3是中科院盐湖队在大柴旦的合影。以范敏中为队长的大柴旦地质队(后改名为海西地质队)仍在这里按照原地质部原苏联专家尤金博士所拟订的方案进行工作。尤金博士的方案是根据原苏联 Inder 硼矿床找矿经验拟订的,脱离了柴达木的具体地质环境,加大柴旦地质队缺乏寻找硼酸盐矿和对硼酸盐矿进行矿物鉴定的经验,未能找到任何硼酸盐矿物。



图 1-3 中科院盐湖队在大柴旦的合影(1957年9月)
前排左二为柳大纲;中为范敏中;右一为郑绵平;二排右一为高世扬

1.4.1 大柴旦湖盆北山水源含硼的调查

在大柴旦湖盆北面的达肯大阪山南麓,多股泉水径流形成地表沟渠水,由东到西有大柴旦沟、温泉东沟和温泉沟等,水流分别于山脚处潜入地下砾石层,近湖滨又复出露,形成了难以计数的泉眼,最后汇聚于大柴旦湖。

温泉沟位于大柴旦市北方 9000m 的山谷中,温泉由东西两源流汇聚而成。东部源流的泉头多达 30 余处,各泉眼出水的水温各不相同,最高达 68.5℃。由于附近气温较低,沟内经常形成雾气。温泉水由源头往下,沿途汇聚各出露泉水,与西部源流汇合后,流量达到 50L/s。表 1-2 为沟十二淡水和温泉水的化学组成。

表 1-2 沟十二淡水和温泉水的化学组成

成分	沟十二淡水中的含量/(mg/L)	温泉水中的含量/(mg/L)
CaCO ₃	8.2	7.8
Ca(HCO ₃) ₂	139	48.5
Mg(HCO ₃) ₂	56.6	12.9
NaHCO ₃	—	95.5
MgSO ₄	—	65.0
Na ₂ SO ₄	85.0	344.5
KCl	9.5	28.5
NaCl	1174	551
Na ₂ B ₄ O ₇	31.1	155
LiCl	—	32.6