



柳大纲 科学论著选集

李汝道题

《柳大纲科学论著选集》编辑委员会 编

科学出版社



柳 大 綱

《柳大纲科学论著选集》

编辑委员会

主 编	胡克源		
副主编	马福荣		
编 委	马福荣	方 智	朱道本
	刘德江	陈敬清	张云岗
	李洪海	胡亚东	胡克源
	柳怀祖	钱文藻	高世扬
	徐晓白		

序

在柳老逝世五周年的时候,他生前所在的中国科学院化学所、青海盐湖研究所及家属、学生,汇集整理出他在盐湖资源、无机材料方面的一些论述及部分未曾公开发表的研究成果,出版柳大纲科学论著选集。我是非常赞成的。

柳老早年主要从事基础科学研究工作,对一系列典型简单直线型分子与复杂分子的紫外线吸收光谱和真空紫外吸收光谱作了深入研究,是我国分子光谱研究的先驱者之一。他也是我国矿物原料化学如陶瓷、玻璃、制盐较早的研究者。解放前夕,柳老回到祖国。新中国成立后,他满腔热情地投入国家建设急需的资源开发和工农业发展中的科研工作。为打破帝国主义封锁,50年代初他领导了新型日光灯卤磷酸钙荧光材料的研制,使我国日光灯荧光材料工业一开始就建立在沿用至今的国际新型荧光材料上。1953年,鉴于我国大规模基本建设和保护古建筑需要,柳老服从国家安排,又放弃了荧光材料方面的研究,率团赴波兰考察土壤砂化加固技术。回国后组织了培训班推广,并将此技术成功地运用于煤矿风井流沙层和工厂的厂房地基加固工程。自50年代中期开始,柳老主要从事科研的组织领导工作。为中国化学研究的规划、组织协调和化学所及后来由化学所分出去的成都有机化学所、感光化学所、环境化学所等的组建和建设花了大量心血,作了大量工作。与此同时,为探寻我国钾盐资源,50年代中到60年代中他几乎每年都亲自率队到条件极为艰苦的青海柴达木盆地进行我国盐湖资源的大规模深入的科学调查。他是我国进入青藏高原的第一位化学家。调查中以他渊博的地球化学和物理化学知识,分析了当地盐湖现状、特点及环境、气候对盐湖的影响和变化趋势,发现了我国最大的可溶性钾盐矿藏和丰富的盐湖硼、锂盐资源。他还对开发柴达木盆地盐湖资源所需采取的技术准备措施和科研工作提出了建议。同时,在他亲自指导下,对大柴旦盐湖特征与综合开发利用途径,从盐湖卤水中提取锂盐与水盐体系相平衡方面做了大量开拓性研究,取得了丰硕成果。他十分重视应用研究,同时又从不忽视基础研究。1965年他创建了中国科学院青海盐湖研究所,更有组织地开展了我国盐湖地质与地球化学、水文地质、采矿、化学、化工等多方面的综合开发以及相应的基础理论的深入研究,为今天察尔汗大规模生产钾肥提供了坚实的科学依据,对盐湖资源综合利用和盐湖化学研究奠定了基础,对国民经济作出了重大贡献,并使我国的盐湖科学研究处于世界先进水平。柳老在开拓我国盐湖资源及盐湖化学研究方面的光辉业绩是特别令人钦佩的。

60年代初柳老还领导研究了核燃料前处理与后处理中的一些化学问题。为我国核燃料的处理提供了一些重要的科学依据和工艺流程,流程的铀回收率达到了国际先进水平。

柳老在60年代中期以前的这些研究成果,或因保密关系未公开发表,或因他未署名而鲜为人知。

柳老一生在学术、科研组织领导和培育青年科研队伍上,为我国化学的发展与应用付出了全部心血,对祖国的科学事业作出了卓越贡献。在与柳老四十多年友谊交往中我深感

他品德高尚、学识渊博、治学严谨，为人忠厚正直，光明磊落，谦虚公正，平易近人。他清贫一身，不讲名利，不计个人得失，总以大局为重。自担任研究所领导职务后，即使是他直接指导完成的科研工作，他也不在工作报告或论文上署名。他还是中国科学院主动让贤、退居二线的第一位所长。柳老的道德风范，献身精神与卓越贡献，深受化学界乃至科学界广大同仁的尊敬。

本书的编辑出版，使柳老学术上部分鲜为人知的研究成果，公诸于世，也使柳老为祖国科学事业，不计较个人得失，不讲名利，甘当人梯的献身精神，严谨求实的学风，循序渐进，从实际上升到理论的治学方法展现于世，启迪后人。为此，特作序以表示对故友柳老的怀念与崇敬之情。

盧嘉錫

于中国科学院
1996年3月26日

编者说明

建国初,柳大纲先生除承担繁重的科研组织领导工作外,还直接指导一批中青年,结合国家建设,在化学领域做了多方面工作。本选集主要收录他在荧光材料和盐湖资源及其开发途径方面的研究成果以及有关论述。其主要内容和背景简介如下。

一、日光灯荧光材料研制

解放初期我国的日光灯生产依靠进口荧光粉,因帝国主义封锁,其价格十分昂贵。当时仅南京灯泡厂在试制铍硅酸盐荧光粉,但由于成本高,氧化铍毒性大而难于批量生产。因此先生选定研制国际新型无毒卤磷酸钙系荧光材料。为结合我国实际,尽快投入生产,研制组从原料提纯、荧光材料制备、化学分析和荧光光学性能测试等四方面开展工作,齐头并进。在X射线荧光材料研制的已有基础上,此项目从1953年初至同年底即完成实验室研究。提出了制备性能良好,定向合成不同色泽的荧光料的工艺方法,其规模从克级到百克级。在试涂荧光灯管成功后,邀请了南京灯泡厂谢宝树工程师到中国科学院应用化学研究所实验室工作一月,接受全套技术和资料。这是一项突击性集体“攻关”工作,是我国最早的新型日光灯荧光材料系统研究。不仅揭示出荧光性质与材料组成和制备条件的依赖规律,且有多方面创造,如快速烧制、鞣酸除重金属以及界面沉淀法制备氟化钙等。先生原拟将发光材料作为一个研究方向,但因国家其他任务而中断了此项极有前途的研究。

二、盐湖资源研究

柳大纲先生一直关心我国农业钾肥问题,1953年他即开始我国盐资源研究的准备工作,先后进行了几个盐湖的探索性考察。1957年先生邀请地质学家袁见齐教授一道率队赴柴达木盆地开展了我国盐湖资源的首次大规模科学调查。《柴达木盆地盐湖资源丰富》一文概述了盐湖科学调查的主要结果。在调查的基础上开展了两个典型盐湖的研究。

1. 大柴旦盐湖

1957年9月,先生在调查现场,根据科学推断,亲自安排在大柴旦湖湖表卤水区钻探,对钻样作分析鉴定,首次发现了盐湖湖底硼矿沉积。后经地质部门勘查评价,证实该湖是以硼、锂、钾、镁为主的大型综合盐湖矿床。这一发现促进了地质部门在盆地寻找盐湖硼矿资源,也推动了对此典型盐湖的综合开发利用及矿物学、盐湖化学,特别是硼酸盐化学的研究。我们选录的六篇文章,除一篇记述湖底硼矿发现外,其余概括了初期的主要研究成果。中国科学院青海盐湖研究所对大柴旦盐湖的研究坚持了三十余年。大柴旦盐湖调

查,盐类分离综合利用以及盐卤硼酸盐化学的基础研究取得了一系列重大突破。这些成果反映出我国盐湖化学研究与国际先进水平并驾齐驱,且独具特色的高水平,从而获得了1989年中国科学院自然科学一等奖和1995年国家自然科学二等奖。

2. 察尔汗湖群

1957年10月先生在察尔汗湖首先发现光卤石结晶。据此线索进一步发现了这个大湖的光卤石沉积和大量高含钾盐卤水。系统勘察证实,该湖是我国迄今为止最大的可溶性钾盐矿藏。选录的四篇文章记述了察尔汗湖群的基本特征和不同类型卤水的蒸发结晶过程。先生早就指出该湖的主要研究任务是充分利用当地特殊气候条件,就地从卤水中获取生产商品钾盐的廉价原料光卤石,以及光卤石进一步加工工艺与工程问题。他还特别强调在大规模生产钾盐、大量抽取晶间卤水的情况下,当注意如何保证不断补给盐田日晒生产光卤石所需的合适组成卤水,而又不破坏大面积盐沉积与晶间卤水的平衡状态。1984年先生与袁见齐教授联名向中央提出大规模开采察尔汗钾矿资源急需进行的科学技术准备工作建议。此建议后被纳入了七·五规划,得到实施。

3. 锂盐分离提取与水盐体系相平衡

从卤水中直接提取锂盐以及硼、溴、碘等低含量元素,是开发盐湖和地下卤水资源的一项重要课题。柳大纲先生对此十分注意,他在60年代初即安排并指导从卤水直接提取锂盐的研究。

从镁、锂铝酸盐沉淀化学的研究找到了锂、镁分离的有效途径,提出了我国第一个直接提锂工艺流程。它推动了我国后来开展的沉淀法、吸附法直接从卤水中提取锂盐的研究。在提取锂盐方面,还从相平衡角度来探索锂与镁,锂与钙分离的可能性。研究了氢、锂、镁氯化物与氢、锂、钙氯化物水盐体系相平衡。选录的四篇论文反映了先生在研究工作部署上不忽视基础性工作,并用以指导工艺研究。

此外,我们还搜集了先生早期关于陶业与制盐的五篇论文。它说明柳大纲先生注重应用研究的一贯性。

本选集的论文贯穿了先生的科研首先服务于国家建设,理论联系实际,应用与基础并重的指导思想。我们在选录时,除作个别删节外,尽量保持原稿内容与数据,供读者借鉴。所选录的文章中在内部或公开发表前,先生审阅时只同意以致谢来表示他的指导作用。文化大革命前,柳大纲先生一直是中国科学院化学研究所关于盐湖资源开发及有关研究的第一负责人,他亲自制订计划、选题和指导研究。因此,在刊出本选集上如实恢复先生的署名。

柳大纲先生传略记述了他一生对发展我国科学事业的主要贡献和先生的高尚品德。

本书为已故柳大纲院士的纪念文集,选录论文均成文于1931—1965年间。为了存真,我们只修改了一些原文中的繁体字,其余诸如原稿的体例、所用术语与计量单位等一律保持不变。

本书出版过程中,承蒙中国化学会、中科集团实业公司、中国科学院基础局、中国科学院化学研究所、中国科学院青海盐湖研究所、北京科化化学新技术公司及中国科学院化学研究所王德禧课题组、胡友良研究室、王艳乔研究室、杨正宇课题组的支持与帮助。谨此志谢。

目 录

序	i
编者说明	iii
柴达木盆地盐湖资源丰富	柳大纲(1)
关于大规模开采察尔汗钾盐资源急需进行的科研准备工作建议	柳大纲 袁见齐(3)
盐湖化学	柳大纲 胡克源(6)
卤磷酸钙系日光灯荧光料制备研究	
..... 柳大纲 徐晓白 朱晋昌 胡克源 卢国仪 裘祖文 招禄基 陈敬清(12)	
大柴旦盐湖地表卤水底部沉积中硼酸盐的发现	柳大纲 高世扬(29)
大柴旦盐湖的物理化学条件	高世扬 王建中 柳大纲(36)
大柴旦盐湖夏季组成卤水的天然蒸发(含硼海水型盐湖卤水的天然蒸发)	
..... 高世扬 柳大纲等(44)	
大柴旦盐湖冬季组成卤水的天然蒸发	高世扬 柳大纲(59)
大柴旦湖滨日晒盐田的建造	高世扬 柳大纲 王肇伦等(64)
大柴旦盐湖卤水日晒工艺扩大试验	高世扬 柳大纲 张济仁 张国强等(72)
察尔汗盐湖的物理化学调查	柳大纲 陈敬清(87)
氯化物类型盐湖卤水等温蒸发和天然蒸发	陈敬清 刘子琴 柳大纲(98)
硫酸盐类型盐湖卤水 25℃等温蒸发	陈敬清 刘子琴 符廷进 柳大纲(109)
东台吉乃尔湖晶间卤水 25℃等温蒸发和天然蒸发	
..... 陈敬清 刘子琴 符廷进 柳大纲(117)	
锂、镁铝酸盐沉淀化学与自卤水中直接提取微量锂盐研究	
..... 柳大纲 胡克源 程祖良 李洪海 沈 济(125)	
四元水盐体系 $H^+, Li^+, Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$, 0, 20, 40℃相平衡的研究	
..... 胡克源 柴文琦 柳大纲(162)	
四元水盐体系 $H^+, Li^+, Ca^{2+} // Cl^- - H_2O$ 25℃相平衡的研究	
..... 胡克源 陈祖耀 柴文琦 陈大贤 柳大纲(184)	
简单碱金属、碱土金属氯化物三元水盐体系中的盐析效应	
..... 胡克源 周泽兴 柳大纲(197)	
数种著名国产陶料之分析	柳大纲(206)
宜兴陶业之初步化学观察	王 璉 柳大纲(215)
The Chemical Investigation of some Salt Deposits of Central Yunnan	
..... By Ta-Kong Liu(柳大纲)and Hwan-Pang Chung(钟焕邦)(237)	
A Chemical Survey of the Salt Manufacturing process in the Yih Ping Long Salt Refinery, Yunnan... By Ta-Kong Liu(柳大纲)and Hwan-Pang Chung(钟焕邦)(243)	
The Purification of the Sulfato-Brine of Yuanyungching of Central Yunnan	

.....	By Ta-Kong Liu(柳大纲) and Hwan-Pang Chung(钟焕邦)(247)
附录.....	(251)
柳大纲传略.....	胡克源 胡亚东 徐晓白(251)

柴达木盆地盐湖资源丰富*

中国科学院柴达木盐湖调查队队长 柳大纲

青藏高原上的柴达木盆地,是我国著名的盆地之一,其面积约等于福建省,计有 10 余万平方公里。这个海拔 2800 米的大盆地,位于青海省北部,北为祁连山,西北为阿尔金山,南为昆仑山。气候干燥,终年鲜雨,蒸发量往往为降雨量的十几倍。盆地内湖泊很多,湖沼区占盆地面积四分之一,湖泊大多为盐湖,许多的湖已结有盐盖,并为风沙淹没,揭开盐盖,则有卤水和盐类晶体。这些盐湖除蕴藏着大量固体食盐晶块外,卤水中存在着的盐类也很多,食盐以外有硼、钾、镁、锂、溴、硫酸盐等等。盆地西部山地地层内,有各种盐类沉积,如石膏、石盐、芒硝、天青石、白钠镁矾、钠硼解石、天然碱等等有用的矿物。这些丰富的盐类资源的勘查与利用的问题,许多地质学家、化学家、化学工艺学家等正在研究探索之中。

著名的察尔汗湖是一个结盖的干湖,盛产光卤石。过去由于黄沙盐土覆盖,一直不知道是一个大的盐湖。解放以后在上面修筑公路时,才被发现它是一个湖。盐盖一般 30—40 厘米厚,其下有石盐晶体与卤水混合。卤水平均深度约 30 米。在西南部盐盖下即有光卤石沉积与石盐混合一起,卤水正在沉积光卤石阶段。1957 年 10 月间我们第一次去察尔汗湖时,在修筑马路旁边所挖卤水坑中,发现了光卤石结晶。从这个线索,我们就发现了这个大湖的光卤石沉积和大量含钾的卤水。这湖面积约有 1600 平方公里,现在湖上有贯通南北长 30 余公里的平坦公路,系用含氯化镁卤水浇在盐盖路面上做成,可与柏油路媲美。在湖的南部地区的盐水,经日光蒸发即有光卤石结晶出来。根据野外试验,每一平方公里在 8 月份的气候情况下每天可以结出 700 吨的光卤石。察尔汗湖的固态钾盐已经地质部勘查单位进行了初步勘探。现在青海省化工局已在湖上设有钾肥厂,土法生产氯化钾 55% 的钾肥和 90% 的工业氯化钾。淡水供应缺乏,在目前是一个严重问题,这个问题解决后,产品品质和量俱会大大的跃进。现在已考虑利用湖以北 130 公里的大柴旦湖的芒硝,进行含硫酸钾的优良钾肥制备流程的研究,向着多品种钾肥生产方向发展。察尔汗湖西邻接着达布逊湖,湖北滩有光卤石沉积。湖面积为 360 余平方公里,湖水深度在一至二米间,夏秋间波浪很大。湖北滩上由于卤水受微风激荡,在滩上形成直径约三或四厘米的珠状盐粒,集结成块。1957 年盐湖队发现此盐时戏称之为珍珠盐,现在大家都习用这个名字。苏联及民主德国盐学专家均认为在自然界前所未见。这虽是自然奇迹,但盐沉积仅在表面,储量不大,无经济意义。湖水含钾,其中镁量较诸察尔汗湖卤水低得很多。察尔汗湖东邻接着霍布逊湖,两湖边界的情形亦与察尔汗达布逊湖边界情形相仿。霍布逊湖情况尚缺乏了解,仅知其亦含钾盐,但不突出。从地表面貌来看三个湖关系密切,可能是一个湖演变而来。在盆

* 原载:光明日报,1959 年 3 月 1 日。

地西北与新疆交界处有尕斯库勒湖,面积为110余平方公里(湖滩不计),卤水含钾,滩上亦有光卤石沉积。除食盐与光卤石外尚夹杂了一些硫酸盐类。钾湖在世界的盐湖中是比较稀少的,在柴达木盆地至少有五、六个湖属于这种类型,值得我们深入研究并加以利用。硼在柴达木盆地分布很广,在许多地方都有出现,如大柴旦湖是有名产硼的地方。湖的北部山中有温泉,水温最高 68°C (空气温度 24.5°C),水内含硼。温泉水沿山沟下流,热水中生长有黄、绿、白、淡红诸色的苔类植物。泉水流到山下即潜入地下,许多地质专家都认为这是大柴旦湖中硼的主要来源。1957年9月底,我们在大柴旦湖工作中,根据着一个简单的推想:我们想到温泉是长年累月地向湖潜流,所产生的硼矿及含硼卤水应不止是当时已经看到和已被利用的量为不多的硼土。还有大量的硼究竟到哪里去了呢?因此我们向湖底进行钻探了解。钻了三个孔,结果果然发现有含镁硼酸盐矿层,后经大柴旦地质队系统钻探,结果储量很可观。此后大柴旦地质队在湖周也发现了钠硼解石矿床。现在知道湖底有钠硼解石含水镁硼酸盐,单斜硼钙石等矿,湖边的地表有薄层硼土。地质部单位已完成这个湖的大部分勘探工作。现在湖边设有硼砂厂土法制取硼砂。湖水每公升约含四克的硼砂,此外还含锂。此外,距大柴旦湖不远的小柴旦湖,又名巴嘎柴达木湖,盆地东部的阿沙图。大柴旦湖西北的马海湖群,盆地西南的夏日嘎与哈吉尔等地皆产硼,最近在南翼山构造的轴上也发现了有硼矿。

在盆地西部芒崖区有北西、西向一片构造,这里面除蕴藏石油外还蕴藏着大量的盐类资源。从一里坪到芒崖的青新公路旁就可以看到岩盐、石膏、芒硝等沉积。在大风山、盐山、小南翼山一带有氯化钠的盐晶,很美丽,人们称之为玻璃盐或水晶盐,透明度很好,可以作光学材料,也有的呈浅蓝浅红浅黄色的。在小梁山,有大量的芒硝沉积。芒硝在玻璃、造纸、人造纤维等工业中都要用它。在大风山一带有天青石,天青石是硫酸锶,是制锶盐的主要原料,节日放焰火,红焰用锶盐是很美丽夺目的。芒崖有许多石油井,油田水中往往溶解有硼、钾、溴等一般及稀有元素,油田水中有用元素的浓度往往可以达到工业指标。除直接利用以外,更因油田水是地下水,从它的化学组成的研究,可以启示周围元素的分布,作为寻找矿床的标志。

柴达木盆地盐湖卤水中,根据多年来地质部门勘查结果及我队工作,发现有的含锂量很高,特别是东、西台吉乃尔湖。这些盐类的来源应加探索,周围有无发现此类矿床的可能性,应是有经济和学术意义的问题。它如大柴旦湖水等含锂亦不少。盆地东部香日德一带的碱湖,有天然碱沉积,目前研究得还不够。

从柴达木盆地的盐湖资源,展望这一地区化学工业的远景,是令人兴奋的。首先是食盐,即氯化钠,储量是以百亿千吨计的,除食用而外,是制取金属钠、烧碱、纯碱、氯气、漂白粉等重化工产品的原料。钾盐如光卤石、氯化钾是农业肥料与制造钾的盐类的原料。硼是许多工业及新技术材料所必需的,锂是原子能工业所必需,镁是轻金属及其合金的重要组成等等,这些盐类在国民经济、国防与人民生活中具有重大的意义。盆地尚有丰富的多金属矿和石油、天然气的蕴藏。有了石油和天然气,再加以从食盐而来的氯气,人们可以制造出多品种的人造材料如塑料、合成纤维与合成橡胶等等。盆地地区不大,而各种原料产地彼此距离又不远,将来南水北调或其它的水源问题解决,实是一个理想的化工联合生产的巨大基地。

关于大规模开采察尔汗钾盐资源急需 进行的科研准备工作建议*

柳大纲

袁见齐

(中国科学院化学研究所,青海盐湖研究所) (武汉地质学院北京研究生部)

察尔汗盐湖钾盐矿床是我国已知的规模最大、开探条件最好的盐湖矿床,现在农业现代化需要钾肥愈益急迫,对于该矿床的开发,更应加快速度保证质量,充分考虑成分复杂的盐湖矿床的特点,做好各方面的准备工作。

察尔汗可采的钾盐是石盐晶间的卤水,它与美国的大盐湖和巴勒斯坦的死海不同,主要表现为:(1)盐与卤水固液相共生并可以互相转变。(2)卤水浓度大而水平方向上的差异很大。(3)卤水虽浅但分层明显。总的情况,这里的卤水浓度和成分很不均一,卤水动态发生变化,水化学状态也将随着迅速变化。要保证在开探时能充分利用盐湖资源,长期稳定地进行生产还必须考虑下列问题。

一、保证卤水源在质和量上都能满足加工需要, 必须了解卤水动态和水化学变化规律

(1)勘探结果晶间卤水中 KCl 含量超过 1 亿吨,其中达到工业品位的为几千万吨,其中可抽用的卤水只占一小部分,能否年产 KCl 100 万吨还待进一步工作确切估算。而察尔汗达布逊段区可采卤水中 KCl 储量只有两千多万吨,更难保证满足年产 KCl 20 万吨的需要,采卤过程中应努力保护并设法增加可采卤水储量。

(2)勘探结果察尔汗区只有上层卤水是可采的,中层卤水有一部分是不够工业要求的,底部卤水都是高镁老卤不合工业要求。因此察尔汗区只能采取上层(8—12 米)卤水,别勒滩区可以采取中上层卤水,如何控制采卤深度,以免上下卤水混合而破坏卤源,需进行研究。

(3)抽卤时必然会影响到其原始的自然平衡,如抽卤过量引起各部分不同卤水的移动,而不能保持卤水原料的稳定性,甚至会导致湖底和湖周淡水的大量进入而淡化或下部高镁卤水的混入而老化,致使部分卤水失去工业价值而使矿床受到破坏。如何安排抽卤方案,才能保持卤水的浓度和成分还要详细研究。

(4)湖中固体 KCl 总储量也约 1 亿吨,其产状和品位都不够工业要求,不能利用。如能适当控制卤水的运动,也可以溶取部分固体 KCl 而加以利用。反之,则卤水中的 KCl 也

* 此文系 1984 年 1 月在中国科学院第五次学部委员会期间请国家科委转呈中央的建议,标题为编者所拟。

成为固体留在盐层中而不得不废弃。

上述问题的进一步解决在于对晶间卤水动态及水化学的规律进一步了解。这项工作国内外都无经验。为争取时间起见,可以邀请国内这方面的专家进行一次“会诊”,以保证卤水的长期地按质按量抽取,使钾肥生产能在资源方面得到保证。

二、研究综合利用与老卤排放,合理解决镁的利用或处理

柴达木盐湖含大量的钾、镁、锂、硼是一个特点,对这些元素的综合开发利用是一个有广泛意义的问题。察尔汗盐湖的经济价值以含钾丰富著称,但镁的含量也不少,锂硼较其它盐湖略少,也有利用价值,均应考虑综合利用,特别是钾盐大量开采后,共生的含镁很高的母液和残渣必须处理以免混入盐湖而破坏钾盐矿床。即使我国镁资源丰富,当前尚无大规模开采青海盐湖镁矿的需要,也应从长远观点和全国一盘棋的要求全面考虑,积极研究镁的提取和利用,和残卤地下排放的计划相比较权衡利弊作出结论。这项研究不仅对察尔汗盐湖的开发具有重要意义,也好为继续开发柴达木其它盐湖资源提供科学依据。

1. 国外一些钾盐矿床都不利用光卤石,以免处理大量 $MgCl_2$ 废液的困难,我国对钾肥的迫切需要,不能不利用光卤石作为制造钾肥原料,即使在金属镁和高级镁建筑材料的需要尚不很急的情况,也应积极考虑镁的利用以利于钾盐矿床的迅速有效地开发。从全国范围来看,这是上策。

2. 察尔汗的镁如不加以利用,富镁的废液处理必须妥善解决。盐湖位置在柴达木盆地东部最佳处,要考虑废液渗入盐湖破坏钾盐矿床的危险。最安全的办法是压入地下。据已有资料,察尔汗附近地下缺乏粗粒多孔地层。估计在南部较近山麓处沉积物中夹有砂、砾层可供压储废液之用,尚宜加以研究,是为中策。

3. 在察尔汗附近选择地下渗透性较差的地点建造隔墙保证废液不致污染钾盐矿床。目前虽较方便,但效果不能保证,则是下策。如采用此法,也应先行研究防止渗漏的经济有效办法。

为了解决镁的处理问题,要再组织有关部门研究综合利用,估算经济上的得失和地下排卤方案相比较,选择最经济有效的办法。

三、在准备开采过程中立即组织科学研究工作,及时取得这一得天独厚的自然科学资料

察尔汗盐湖钾盐矿床是世界上唯一的具有相当大规模的正在沉积钾盐的盐湖,是研究钾盐形成条件和沉积机理的最好场所。现在钾盐成矿理论尚多争论,一些问题可以从这里取得实际资料而利于解决;特别对我国分布广泛、世界上新近发现较多的碎屑岩系中钾盐矿床找矿有指导意义。这些资料在大规模开采以后自然条件必将破坏,因此科学研究工作必须在这以前积极进行。

50年代后期,中国科学院综考会曾建立盐湖研究队,组织全国科研、生产、教学共十余个单位,参加柴达木盐湖工作,取得不少成绩。60年代初,盐湖队撤消,建立了盐湖研究所,这项组织工作没有来得及交接,遇到十年动乱而停顿。现在虽还有一些单位仍在坚持

工作,因缺乏统一规划和组织领导,工作推动困难较多。为了建设大西北,努力开发柴达木,盐湖科研工作必须改进。

总之,察尔汗盐湖钾盐矿床的开发利用,尚有三个基础问题亟待解决,这些问题既没有现成的办法可以采用,也不是一个部门能彻底解决的,需要在中央直接主持或倡导下组织有关部门和专门人员研究解决。

(1) 察尔汗卤水矿的动态及其水化学变化规律的认识水平还不足以保证年产 KCl 20 万吨的稳定卤源。要在现有基础上组织水文地质及水化学专家进行研究,提出一项最近期内可以实行的水文地质及水化学工作要求,为制定取卤方案提供科学依据。

(2) 察尔汗卤水中镁的问题必须研究,应组织冶金、建材等用镁单位研究,同时组织地质探矿人员研究废卤处理办法,二者作出比较,由中央决定。

(3) 在察尔汗盐湖的开发没有正式开始,盐湖的自然状态尚未破坏之前,科学研究工作必须加速进行。建议科委或中国科学院组织具有工作经验和条件的有关各单位,共同拟订计划,在统一领导下分工协作,力争在大规模开采以前取得主要资料。

上列三点,可作为察尔汗盐湖钾盐矿床开发的科学基础,是保证该项资源合理利用的必要条件,谨将管见所及报请鉴核。

盐湖化学

柳大纲 胡克源

我国青藏高原素以盐湖众多著称,所产硼砂闻名中外,但对该地区的盐类资源,从未进行过综合性科学调查。前人调查所积累的资料,特别在石油勘探和地质调查研究过程中所获得的关于盐湖知识,多系地质方面问题。我国发展国民经济第一个五年计划中期,中国科学院化学研究所会同地质、化工、石油勘探、水文、轻工(盐业)、高等院校以及地方等部门科技工作者,以前人提供的资料为线索,开展了青海柴达木盆地盐湖资源调查工作^①,并组织了一批青年化学工作者最先开展了我国盐湖化学的研究。中国科学院旋即组织了盐湖科学调查队从事青藏高原盐湖的调查研究,此后 20 多年,我国化学工作者在盐湖物理化学调查、盐湖水化学、卤水资源开发、重要稀散元素提取、水盐体系和盐卤分析化学等方面做了许多工作,为我国盐湖化学的发展与资源的开发奠定了基础,作出了重要贡献。

一、盐湖的物理化学调查

1957 年,中国科学院盐湖科学调查队^②开始对柴达木盆地盐湖进行物理化学调查^[1]。根据 1955—1956 年有关人员找钾、硼的线索,先后在两个地区发现了柱硼镁石、钠硼解石和光卤石。这两项重要发现迅速导致了地质部门在柴达木盆地较大规模地开展钾和硼矿的勘探。现已证实,察尔汗湖群蕴藏有丰富的钾盐资源,还有的地区硼矿储量也很可观。此外,考察中还发现一些地区盐湖卤水中锂盐含量很高。

1956 年和 1958—1961 年西藏地质局和中国科学院综合考察委员会盐湖科学调查队及地质部矿床地质研究所,还对西藏的许多盐湖作了广泛调查,发现了新类型的镁硼酸盐矿床等,初步揭开了西藏盐湖的奥秘^[2]。1965 年,中国科学院青海盐湖研究所成立,1976 年和 1978 年对藏北盐湖进行了较全面的研究。

在青藏高原众多盐湖中已见到 40 多种矿物。除巨大石盐和镁盐蕴藏不计外,天青石、芒硝、硼酸盐、钾镁盐均具有工业价值,在盐湖卤水中富含钾、镁、硼、锂及其它稀有金属,

• 原载:中国化学会《中国化学五十年》编辑委员会编,《中国化学五十年》,(1932—1982),第 37—43 页,科学出版社,1985。

① 此项工作由中国科学院化学研究所柳大纲设计、组织领导,先后参加人员、单位较多,参加初创工作,从事 1957 年柴达木盆地盐湖科学调查的有:地质部地质科学研究所郑绵平、632 石油勘探队刘旺勋,上海化工研究院曹兆汉,轻工业部盐务局黄康吉、沈秋枫,中国科学院化学研究所高世扬、陈敬清、张长美等。北京地质学院袁见齐教授、石油勘探队朱夏总工程师给予了许多地质方面的指导和建议,韩沈石同志主持调查队的政管理工作。其他热情参与工作、提供线索、供给资料并从各方面给予支持的同志,不一一列举,统此致谢。

② 由中国科学院化学研究所、地质部、化学工业部和轻工业部有关单位组成。

有的金属元素无论含量与储量皆举世少有^[3]。

在调查取得的大量数据的基础上,确定了按水化学分类的各种类型盐湖的分布^[3,4]。在柴达木盆地,几无碳酸盐型盐湖,硫酸盐型盐湖分布在盆地中央的外围,氯化物型发育在盆地中央。从外围到中央,由硫酸盐型向氯化物型过渡。在盆地中部形成巨大钾、镁盐矿床。在藏北以碳酸盐型和硫酸钠亚型为主,硫酸镁亚型次之,未发现氯化物型盐湖。硼砂产于碳酸盐型盐湖分布带^①。

除按水化学特征分类外,还从工业开发角度进一步对柴达木盆地的盐湖进行了分类^[4a]。

二、典型盐湖的研究

为探索盐湖资源开发途径,充分利用柴达木盆地降雨量小、蒸发量大的有利条件,盐湖化学工作者系统地研究了两个典型盐湖。

1. 察尔汗湖群

察尔汗湖群^[4b]包括察尔汗盐滩、霍布逊湖与达布逊湖等八个盐湖、盐滩。这个湖群除部分区域属硫酸盐型或过渡型外,其卤水组成与结晶途径当以 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相图来表征。钾盐的主要储量在盐滩晶间卤水和达布逊湖水中,有的区域已处于光卤石沉积阶段,预计含有钾盐沉积出现。后来多次发现达布逊湖北岸地区出现大量钾盐沉积,旋又因在补给水量大于蒸发量的年份而回溶,固体钾盐矿极不稳定。因此,研究如何从卤水获得制钾盐原料,是开发该湖群的重要科研任务。化工部上海化工研究院曹兆汉等于 1958 年初先行研究了利用当地自然条件和浮选方法制取钾盐和钾肥的工艺,为当地建厂制取钾盐和钾肥作出了良好的开端。随后,化工部上海化工研究院、中国科学院青海盐湖研究所相继研究了察尔汗晶间卤水在不隔离状态下的蒸发^[5],盐田日晒达布逊湖水制取光卤石^[6],察尔汗地区卤水日晒制取光卤石,不同浓度饱和卤水的比蒸发。得出结论认为,应以隔离性盐田日晒卤水来获得大规模钾肥工业的原料,达布逊湖水的蒸发结晶次序为:

1. NaCl ;
2. $\text{KCl} + \text{NaCl}$;
3. $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{NaCl}$;
4. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$;

盐田区晶间卤水蒸发结晶路线无上述 1,2 两阶段。他们确定了整个日晒工艺流程和技术指标。此外,陈敬清等研究了达布逊湖水的冷冻蒸发^[7],利用该地区昼夜温差大,氯化镁饱和和卤水经夜间冷冻析出水氯镁石后,白天再日晒浓缩,从而使处于氯化镁饱和阶段的卤水中的稀散元素进一步富集,所得水氯镁石纯度很高。

为改进由光卤石制取氯化钾工艺,中国科学院青海盐湖研究所研究了冷分解-浮选工艺。后来,李纪泽等又进行了经冷分解-热溶冷结晶法,用盐田日晒光卤石制取氯化钾的研

① 地质部地质科学院地质矿床研究所、中国科学院西藏综合调查队调查报告,1965 年。

究。该工艺氯化钾总收率达 71.8%，干燥的产品中含氯化钾达 98—99%。

为能从盐田所产水氯镁石为原料来炼制金属镁，研究了含水氯化镁通过合成氨光卤石流态化脱水制取无水氯化镁。郑州铝厂轻金属研究所还进行了卤水炼镁试验，对比了各种脱水方法所得含水不等的氯化镁电解情况，并作出初步评价。

2. 大柴旦湖

大柴旦湖属硫酸镁亚型湖，卤水组成复杂。高世扬等首先对该湖卤水组成、水温、气温、水位变化等进行了定点长期观测，发现湖表卤水组成在 Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系相图上沿三角形的三边，呈以年为周期的循环变化。夏季卤水蒸发浓缩，析出氯化钠，使硫酸镁、钾盐富集；冬季冷冻析出芒硝，部分氯化钠回溶，卤水中氯化镁含量剧增；次年春季淡水补给湖区，析出的各种盐回溶于水，而使卤水组成回复到前一年起点。他们研究了该湖夏季和冬季组成卤水的天然蒸发过程，并在此基础上进行了盐湖卤水日晒工艺试验，制订了日晒分离各种盐类的流程。

除以上两盐湖外，刘子琴等还研究了另一个硫酸镁亚型盐湖的晶间卤水 25℃ 时的等温蒸发^[8]，并首次观察到从卤水蒸发析出 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

三、从卤水中提取重要稀散元素

1. 锂盐的提取

我国许多盐湖卤水、井卤和油田水中锂盐含量甚丰。胡克源等首先提出了用铝酸钠直接从各种类型卤水提取锂盐的工艺方法。经加酸条件下铝酸钠选择沉淀锂盐和焙烧浸取两步，锂镁分离系数可达 1000 以上。四川张家坝制盐化工厂、四川省盐务局设计研究所、中国科学院青海盐湖研究所对上述工艺作了改进。采用碳化铝酸钠溶液以获得活性氢氧化铝来选择捕集卤水中的锂盐，碳化液又回用于回收铝渣。近年来，沈祥木、王学元等^[9]以国产原料制得二氧化锰离子筛，对复杂组成卤水中的锂离子有特效交换选择性，交换容量较大，交换在离子筛上的锂离子可用稀酸洗出。二氧化锰离子筛在常温下可反复使用，从而避免了前述两项工艺的铝渣回收与活性氢氧化铝制备，大大简化了流程，降低了原料消耗和生产成本。

中国科学院上海有机化学研究所最先进行了溶剂萃取法提取锂盐的研究，发现 20% N503—20% TBP-200 号煤油体系萃取饱和氯化镁溶液中的锂盐可达 90%。黄师强、胡克鳌等研究了用相同溶剂体系稍加改进，萃取某湖饱和氯化镁卤水中的锂盐，使锂的总收率和锂盐纯度进一步提高。崔荣旦等进一步研究了用 TBP- FeCl_3 -200 号煤油萃取卤水中的锂盐，再次证明锂离子以 LiFeCl_4 形式被萃取，与 TBP 形成 $\text{LiFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ ，借助于盐析效应，可显著提高 TBP 对锂的萃取率。盐析剂盐析效应的强弱次序为： $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{SrCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{CaCl}_2$ 。TBP 对几种阳离子的共萃能力次序为： $\text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ 。优惠条件下饱和氯化镁卤水中锂盐的一级萃取率可达 85%，锂镁分离系数可达 250。

此外，高世扬等还提出了用氯化氢来盐析浓盐溶液中的氯化镁。浓缩锂盐，最后获得氯化锂。中国科学院青海盐湖研究所研究了高温煅烧含锂盐氯化镁饱和卤水，再用水浸出