

盐湖化学论文集

第一集

硼酸盐盐湖化学

CHEMISTRY OF BORATES AND SALT LAKES

江苏工业学院图书馆

藏书章

中国科学院盐湖研究所
一九九四年·青海·西宁

青海省新闻出版局批准 青新出(95)准字第01号

《盐湖化学论文集》编辑委员会

| | | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|----|--|
| 主 | 任 | 高世扬 | | | | |
| 副 | 主 | 任 | 宋彭生 | | | |
| 编 | 委 | 高世扬 | 宋彭生 | 夏树屏 | 张一 | |

| | | | | |
|-------|---------|----|----|--|
| 责任编辑 | 夏树屏 | 游青 | | |
| 计算机排版 | 李勇 | 游青 | 张一 | |
| 印刷 | 西宁第四印刷厂 | | | |
| 定价 | 40.00元 | | | |

序 言

我国古人早就发现并认识硼砂。两千年前出现在阿拉伯手抄本中的“Baurach”可能就来自古汉语“蓬砂”的音译。上世纪末，从西方把化学传入我国的过程中，却把英文“Borax”翻译成为硼砂。我国青藏高原盐湖硼砂自古就闻名中外。古药典“本草纲目”中记载有“南路蓬砂、色灰、块大……（意即西藏盐湖硼砂通过川藏路，经四川远销内地）。北路蓬砂、色白、粒小……（意即青海省柴达木盆地大柴旦地区，收集蓬土、水溶，自然冷却结晶得粒径1~1.5公分的硼砂晶体）”。

解放后，在中国科学院原化学部学部委员柳大纲教授和原地学部学部委员袁见齐教授的领导下，组织了中国科学院综合考察委员会下属盐湖科学调查队，1957年到青海省柴达木盆地进行盐湖资源多学科综合调查。在察尔汗盐滩发现光卤石和含钾镁盐卤水，后经确认为大型钾镁盐矿床；在大柴旦盐湖地表卤水底部沉积物中发现柱硼镁石，该盐湖属硫酸盐型硼酸盐盐湖。通过中苏“盐湖资源勘探与利用”的国际合作，断定青藏高原盐湖是我国发展天然无机盐（尤其是钾、镁、硼和锂盐等）的重要基地之一，从此拉开了青藏高原盐湖资源化学研究的序幕，为开展高原盐湖地质勘探、科学研究和发展盐湖产业奠定了科学基础。

柳大纲教授在1959年北戴河召开的第一届“盐湖和盐矿学术交流会”上提出并阐述了“盐湖化学”研究的内容及其意义。他的学生们四十多年来一直坚持在极其艰苦的地区，克服重重困难，从事着具有重要意义的资源化学研究的开拓性工作，充实、丰富和发展了我国盐湖化学。为纪念我国盐湖化学的奠基人——柳大纲教授逝世三周年，缅怀他创建的中国科学院青海盐湖研究所建所三十周年的业绩，激励青年科技人员继续从事和发展盐湖化学，特编辑付印这本论文集。

盐湖化学论文集（第一集）“硼酸盐盐湖化学”，是他的学生高世扬等人多年来在柳大纲老师的指导下完成的。近十多年来，这项工作得到中国科学院的关怀和支持。原数理化局1983~1986年将“盐卤硼酸盐化学”列为重点课题；1990~1995年基础局又将“盐湖成盐元素化学”基础研究列为重点课题。国家自然科学基金委员会也陆续支持过“锂镁氯化物、硫酸盐和硼酸盐水盐体系关系化学和溶液化学”、“氧化镁—三氧化二硼—氯化镁—水体系20℃热力学非平衡态液固相图”、“锂镁硼酸盐水多组分体系20℃热力学非平衡态液固相图”、“锂镁氯化物、硫酸盐和四硼酸盐水体系25℃相平衡和溶液化学研究”、“盐水多组分体系相图预测”、“盐和复盐的溶解和转化动力学研究”和“含锂多组分体系的溶液热力学研究”等多项课题。在高世扬和宋彭生两位研究员领导的研究集体的共同努力下，取得了多项研究成果，发表过许多学术论文。这本论文集就是他们研究成果和论文的部分汇编。

中国科学院盐湖研究所所长、高级工程师

刘德江

盐湖化学学术带头人、博士生导师

高世扬

目 录

盐湖资源化学

| | |
|---|--|
| 柴达木盆地盐湖资源丰富..... | 柳大纲 (1) |
| 《中国化学五十年》七、盐湖化学..... | 柳大纲 胡克源 (3) |
| 《1983年中国百科年鉴·科学技术》盐湖化学..... | 高世扬 (9) |
| 我国盐湖化学的奠基人—柳大纲教授..... | 高世扬 陈敬清 张长美 (10) |
| 盐湖资源化学—柴达木盐湖研究..... | 高世扬 刘铸唐 (15) |
| 天然盐成盐元素化学..... | 高世扬 (30) |
| SCIENTIFIC INVESTIGATION AND UTILIZATION OF SALT LAKES ON THE QINGHAI-XIZANG (TIBET) PLATEAU | |
| | <i>Gao Shiyang</i> (高世扬) <i>Chen Jingqing</i> (陈敬清) <i>Zheng Mianping</i> (郑绵平) (42) |

硼酸盐化学

| | |
|--|--|
| 盐卤硼酸盐化学 I 含硼盐卤天然蒸发过程中硼酸盐的行为..... | 高世扬 李国英 (86) |
| 盐卤硼酸盐化学 II 从含硼浓缩氯化镁卤水中析出的六硼酸镁 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$ | 高世扬 赵金福 薛方山 符廷进 (93) |
| 盐卤硼酸盐化学 III 盐卤在动态蒸发条件下硼酸镁的极限溶解度..... | 高世扬 符廷进 王建中 (98) |
| 盐卤硼酸盐化学 IV 浓缩盐卤中析出的新硼酸盐固相..... | 高世扬 陈志刚 冯九宁 (105) |
| 盐卤硼酸盐化学 V 含硼浓缩盐卤稀释过程中硼酸盐的行为..... | 高世扬 许开芬 李刚 冯九宁 (118) |
| 盐卤硼酸盐化学 VI 扎仓茶卡盐湖卤水的蒸发和盐类的分离提取..... | 高世扬 李刚 李录昌 (123) |
| 盐卤硼酸盐化学 VII 盐卤在天然冷冻析盐过程中硼酸盐的行为..... | 高世扬 刘化国 牟振基 (130) |
| 盐卤硼酸盐化学 VIII 盐卤中硼酸盐的存在形式和表示方式..... | 高世扬 王建中 夏树屏 史启祯 (135) |
| 盐卤硼酸盐化学 IX 浓缩盐溶液中的硼氧络阴离子..... | 高世扬 夏树屏 李气新 (143) |
| CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE IX POLYBORATE IONS EXISTING IN CONCENTRATED BRINE | |
| | <i>Gao Shiyang, Xia Shuping and Li Qixin</i> (150) |

| | | |
|---|---|-----------------------|
| 盐卤硼酸盐化学 X | $MgO \cdot 2B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ 浓盐溶液在 20℃ 时硼酸盐的结晶动力学研究 | 高世扬 李气新 夏树屏 (151) |
| 盐卤硼酸盐化学 XI | 不同含硼浓缩盐卤的稀释实验 | 高世扬 冯九宁 (159) |
| 盐卤硼酸盐化学 XII | $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 的热行为和脱水动力学 | 高世扬 肖高懿 顾宁申 夏树屏 (162) |
| 盐卤硼酸盐化学 XIII | $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 结晶动力学研究 | 高世扬 陈学安 夏树屏 (169) |
| CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE XIV PHASE TRANSITION AND KINETICS OF DEHYDRATION DURING HEATING OF $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$ | | |
| GAO SHIYANG, XIAO GAOYI and XIA SHUPING (177) | | |
| 盐卤硼酸盐化学 XV | 氟柱硼镁石在 30℃ 水中的溶解和相转化过程 | 夏树屏 刘志宏 高世扬 (189) |
| 盐卤硼酸盐化学 XVI | $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 和 $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ 的热化学研究 | 李 军 高世扬 屈景年 屈松生 (196) |
| 盐卤硼酸盐化学 XVII | $MgO - B_2O_3 - 28\%MgCl_2 - H_2O$ 体系 20℃ 热力学非平衡态液固相关关系研究 | 高世扬 姚占力 夏树屏 (201) |
| 盐卤硼酸盐化学 XVIII | $MgO \cdot 3B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ 浓溶液中六硼酸镁盐结晶动力学 | 高世扬 黄发清 夏树屏 (214) |
| 盐卤硼酸盐化学 XIX | 氟柱硼镁石 20—60℃ 溶解及相转化研究 | 夏树屏 刘志宏 高世扬 (225) |
| 盐卤硼酸盐化学 XX | 天然含硼盐卤的蒸发相图 | 高世扬 (233) |
| 盐卤硼酸盐化学 XXI | $MgO - B_2O_3 - MgCl_2 (8\%) - H_2O$ 体系 20℃ 热力学非平衡态液固相关关系研究 | 姚占力 高世扬 夏树屏 (239) |
| 盐卤硼酸盐化学 XXII | 天然钠硼解石的热行为研究 | 高世扬 朱黎霞 许开芬 冯九宁 (246) |
| 盐卤硼酸盐化学 XXIII | 小柴旦盐湖地表卤水常年性变化规律 | 李 刚 朱黎霞 高世扬 (252) |
| Synthesis and properties of dimagnesium hexaborate heptadecahydrate | | |
| Li Jun, Song Peng-Sheng and Sun Bai (256) | | |
| 青藏高原盐湖硼酸盐矿物 | | |
| 高世扬 李秉孝 (263) | | |
| Borate Minerals on the Qinghai—Xizhang plateau | | |
| Gao Shiyang and Li Bingxiao (269) | | |
| 青藏高原钠硼解石的物理化学特征 | | |
| 夏树屏 陈若愚 高世扬 (276) | | |
| 无机化合物矿物红外谱图数据库 | | |
| 肖 波 许开芬 (281) | | |

硼酸盐水体系相平衡、溶液化学和热化学

| | | |
|---|--|--|
| THE PHASE EQUILIBRIUM AND PROPERTIES OF THE SATURATED SOLUTION | | |
| IN THE TERNARY SYSTEM $Li_2B_4O_7 - Li_2SO_4 - H_2O$ AT 25℃ | | |
| Song Pengsheng (宋彭生), Du Xianhui (杜宪惠) and Xu Hengcun (许恒存) (285) | | |
| PHASE EQUILIBRIUM AND PROPERTIES OF THE SATURATED SOLUTION | | |

| | |
|--|---|
| IN THE QUATERNARY SYSTEM $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ AT 25 °C | <i>Song Pengsheng</i> (宋彭生) and <i>Du Xianhui</i> (杜宪惠) (290) |
| 四元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25°C时相关性的研究 | 杜宪惠 宋彭生 (296) |
| 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25°C溶解度和溶液物化性质的研究 | 宋彭生 付宏安 (303) |
| STUDY ON THE TERNARY SYSTEM $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ AT 25°C | <i>Song Pengsheng</i> (宋彭生) <i>Du Xianhui</i> (杜宪惠) and <i>Sun Bai</i> (孙柏) (308) |
| 四元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 25°C相关性和溶液物化性质的研究 | 宋彭生 杜宪惠 (311) |
| 三元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25°C相关性和溶液物化性质的研究 | 宋彭生 杜宪惠 许恒存 (316) |
| 三元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25°C的研究 | 宋彭生 杜宪惠 孙柏 (322) |
| $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液与盐酸反应的 ΔG_R° (K_a)、 ΔH_R° 和 ΔS_R° 的研究 | 李积才 尉敬华 高世扬 (327) |
| 盐湖溶液热化学 III | |
| $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 298.15K 时稀释热、热容和相对表现热焓的研究 | 李积才 翟宗玺 曾忠民 王鲁英 (332) |
| 盐湖溶液热化学 IV | |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 298.15K 时稀释热、热容和表现摩尔热焓的研究 | 李积才 翟宗玺 曾忠民 王鲁英 (336) |

CONTENTS

I. Resources chemistry of salt lakes

- Abound resources of salt lakes in the Chaidamu basin *Liu Dagang* (1)
- The chemistry of salt lake *Liu Dagang and Hu Keyuan* (3)
- The chemistry of salt lake *Gao Shiyang* (9)
- The founder of the chemistry of salt lake in China
..... *Gao Shiyang, Chen Jingqing and Zhang Chungmei* (10)
- Resources chemistry of salt lakes —research on Chaidamu Basin
..... *Gao Shiyang and Liu Zhutang* (15)
- The chemistry of halophism elements of natural salts *Gao Shiyang* (30)
- Scientific investigation and utilization of salt lakes on the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau
..... *Gao Shiyang, Chen Jingqing and Zheng Mianping* (42)

II. The chemistry of borate

- Chemistry of borate in salt lake brine I.
— Behaviour of borate during solar evaporation of brine
..... *Gao Shiyang and Li Guoying* (86)
- Chemistry of borate in salt lake brine II.
Hydrated Mg-borate crystallizing out from concentrated magnisium chloride brine
..... *Gao Shiyang, Zhao Jinfu, Xue Fangshan and Fu Tingjin* (93)
- Chemistry of borate in salt lake brine III.
Maximum solubility of Mg-borate in concentrated salt lake brine
..... *Gao Shiyang, Fu Tingjin and Wang Jianzhong* (98)
- Chemistry of borate in salt lake brine IV.
A new solid phase of Mg-borate crystallized out from high boron-containing
concentrated brine *Gao Shiyang, Chen Zhigang and Feng Jiuning* (105)
- Chemistry of borate in salt lake brine V.
Study on the Behaviour of Borate in Salt Lake Brine Duriag Dilution
..... *Gao Shiyang, Xu Kaifen, Li Gang and Feng Jiuning* (118)
- Chemistry of borate in salt lake brine VI.
Evaporation experiment on Zancang Chaka salt lake brine and separation of salts
..... *Gao Shiyang, Li Gang and Li Luchang* (123)

- Chemistry of borate in salt lake brine VII.
Behaviour of borate during natural cooling of different concentrated brine
..... *Gao Shiyang, Liu Huaguo and Mu Zhenji* (130)
- Chemistry of borate in salt lake brine VIII.
The existing forms and expression method of borate in salt lake brine
..... *Gao Shiyang, Wang Jianzhong, Xia Shuping and Shi Qizhen* (135)
- Chemistry of borate in salt lake brine IX.
Polyborate ions existing in concentrated brine
..... *Gao Shiyang, Xia Shuping, and Li Qixin* (143)
- Chemistry of borate in salt lake brine X.
Study on kinetics of MgO-borate crystallized out from
MgO • 2B₂O₃-MgCl₂-H₂O solution ... *Gao Shiyang, Li Qixin and Xia Shuping* (151)
- Chemistry of borate in salt lake brine XI.
Experimental results during dilution of different concentrated brine
..... *Gao Shiyang and Feng Jiuning* (159)
- Chemistry of borate in salt lake brine XII.
Thermo-behaviour of MgO • 3B₂O₃ • 7H₂O and kinetics of dehydration
..... *Gao Shiyang, Xiao Gaoyi, Gu Ningshen and Xia Shuping* (162)
- Chemistry of borate in salt lake brine XIII.
Study on crystallization kinetics of 2MgO • 2B₂O₃ • MgCl₂ • 14H₂O
..... *Gao Shiyang, Chen Xuean and Xia Shuping* (169)
- Chemistry of borate in salt lake brine XIV.
Phase transition and kinetics of dehydration during heating of MgO • 3B₂O₃ • nH₂O
..... *Gao Shiyang, Xiao Gaoyi and Xia Shuping* (177)
- Chemistry of borate in salt lake brine XV.
Study on kinetics of dissolution and phase transformation process of Chloropin noite
..... *Xia Shuping, Lin Zhihong and Gao Shiyang* (189)
- Chemistry of borate in salt lake brine XVI.
Thermochemical study of Mg-borates 2MgO • 2B₂O₃ • MgCl₂ • 14H₂O and
MgO • 2B₂O₃ • 9H₂O ... *Li Jun, Gao Shiyang, Qu Jingnian and Qu Songsheng* (196)
- Chemistry of borate in salt lake brine XVII.
Study on liquid and solid phase diagram of thermodynamic non equilibrium
of MgO-B₂O₃-28% MgCl₂-H₂O system at 20°C
..... *Gao Shiyang, Yao Zhantai and Xia Shuping* (201)
- Chemistry of borate in salt lake brine XVIII.
Study on crystallization kinetics of Mg-hexaborates from
MgO • 3B₂O₃-MgCl₂-H₂O concentrated solutions
..... *Gao Shiyang, Huang Faqing and Xia Shuping* (214)
- Chemistry of borate in salt lake brine XIX.
Study on dissolution and phase transformation of Chloropinnoite at 20-60°C

- *Xia Shuping, Liu Zhihong and Gao Shiyang* (225)
- Chemistry of borate in salt lake brine XX.
- Evaporation phase diagram of the borate-containing brine *Gao Shiyang* (233)
- Chemistry of borate in salt lake brine XXI.
- A study on liquid-solid phase diagram of thermodynamic non equilibrium
of the system $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2$ (8%) - H_2O at 20°C
..... *Yao Zhanli, Gao Shiyang and Xia Shuping* (239)
- Chemistry of borate in salt lake brine XXII.
- A studying on thermal decomposition of mineral Ulexite
..... *Gao Shiyang, Zhu Lixia, Xu Kaifen and Feng Jiuning* (246)
- Chemistry of borate in salt lake brine XXIII.
- Chemical change pattern of Xiao Chaidan salt lake brine
..... *Li Gang, Zhu Lixia and Gao Shiyang* (252)
- Synthesis and properties of dimagnesium hexaborate heptadecahydrate
..... *Li Jun, Song Pengsheng and Sun Bai* (256)
- Borate minerals in saline lakes on the Qinghai-Xizang Plateau
..... *Gao Shiyang and Li Bingxiao* (263)
- Borate minerals on the Qinghai-Xizang Plateau *Gao Shiyang and Li Bingxiao* (269)
- The physico-chemical characteristics of Ulexite of Qinghai-Tibet Plateau
..... *Xia Shuping, Chen Ruoyu and Gao Shiyang* (276)
- Data base for infra red spectra of inorganic compounds and minerals
..... *Xiao Bo and Xu Kaifen* (281)

III. The phase equilibrium, solution chemistry and thermochemistry

- The phase equilibrium and properties of the saturated solution
in the ternary system $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C
..... *Song Pengsheng, Du Xianhui and Xu Hengcun* (285)
- Phase equilibrium and properties of the saturated solution
in the quaternary system $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ at 25°C
..... *Song Pengsheng and Du Xianhui* (290)
- A study on the quaternary system $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C
..... *Du Xianhui and Song Pengsheng* (296)
- Solubilities and properties of solution in the reciprocal system
 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C *Song Pengsheng and Fu Hongan* (303)
- Study on the ternary system $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C
..... *Song Pengsheng, Du Xianhui and Sun Bai* (308)
- Phase equilibrium and properties of the saturated solution
in the quaternary system $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ at 25°C
..... *Song Pengsheng and Du Xianhui* (311)

The phase equilibrium and properties of the saturated solution
in the ternary system $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C

..... *Song Pengsheng, Du Xianhui and Xu Hengcun* (316)

Study on the ternary system $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C

..... *Song Pengsheng, Du Xianhui and Sun Bai* (322)

A study of ΔG_R^0 (K_a), ΔH_R^0 and ΔS_R^0 for reaction of $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ brine

with hydrochloric acid *Li Jicai, Wei Jinghua and Gao Shiyang* (327)

Thermochemistry of solution of salt lakes III.

Heats of dilution, heat capacities and apparent molal enthalpies
of $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 298.15K

..... *Li Jicai, Zhai Zongxi, Zeng Zhongmin and Wang Luying* (332)

Thermochemistry of solution of salt lakes IV.

Heats of dilution, heat capacities and apparent molal enthalpies
of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ system at 298.15K

..... *Li Jicai, Zhai Zongxi, Zeng Zhongmin and Wang Luying* (336)

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,是我国著名盆地之一,其面积约等于福建省,计有十余万平方公里。这个海拔二千八百公尺的大盆地,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、食盐、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,正在许多地质学家、化学家、化学工艺学家等研究探索之中。

著名的察尔汗湖是一个结盖的干湖,盛产光卤石。过去由于黄沙盐土复盖,一直不知道是一个大的盐湖。解放以后在上面修筑公路时,才发现它是一个湖。盐盖一般三十、四十公分厚,其下有食盐晶体与卤水混合。卤水平均深度约三十公尺。在西南部盐盖下即有光卤石沉积与食盐混合一起,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。这湖面积约有一千六百平方公里,现在湖上有贯通南北长三十余公里的平坦公路,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七百吨的光卤石。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,产品质量和量俱会大大的跃进。现在已考虑利用湖以北一百三十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。湖面积为三百六十余平方公里,湖水深度在一至二公尺间,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。在盆地西北与新疆交界处有尕斯库勒湖,面积为一百一十余平方公里(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,水温最高摄氏六十八度(空气温度二十四度半),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为量不多的硼土。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。现在知道湖边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,盆地东部的阿什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。从一里平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,储量是以百亿千亿吨计的,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。

中国化学五十年

1932—1982

七、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*，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，此后二十多年，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**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四十多种矿物。除巨大石盐和镁盐蕴藏不计外，天青石、芒

* 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工管理工作。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，统此志谢。

** 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。

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,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*。

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

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

* 地质部地质科学院地质矿产研究所、中国科学院西藏综合考察队考察报告(1965年)。

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 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 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°C 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,再用水浸出硫酸锂.

2. 碘、溴的提取

中国科学院青海盐湖研究所与化工部有关单位研究了离子交换法提取碘,主要步骤是通氯氧化经过酸化的含碘盐卤水,用离子交换树脂捕集游离碘,再用二氧化硫食盐水混合液洗脱碘,用食盐水再生树脂,最后通氯于洗脱液和再生流出液使碘游离析出.该所与青海冷湖油矿在研究提取冷湖油田水中的碘时,又改进了上述方法,采用氯水来氯化料液,避免了原氧化工艺对设备的腐蚀,并使氧化易于调节控制.从中性油田水中提碘(含量低),收率比通氯氧化法高.

1972 年以来,青海盐湖研究所与南开大学化工厂合作,进行了多年的树脂吸附法提溴的研究,研制成功适用于从溴浓度高的卤水中提溴的高效树脂.

(四) 有关水盐体系的研究

结合盐湖资源和井卤的开发利用,我国化学工作者在水盐体系相平衡、固液反应以及浓盐溶液化学等方面做了不少工作.

金作美等研究了五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃时的介稳相平衡^[10],所得结果与 Van't Hoff 的该体系的稳定平衡相图比较,氯化钠饱和的 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及低水合硫酸镁结晶区消失, $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶区缩小, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区扩大,特别是 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区约增大 20 倍,它对制取硫酸钾具有重要意义. 介稳平衡相图为了解硫酸盐型卤水的自然蒸发结晶过程提供了理论和计算的依据.

程祖良等研究了一系列与提锂有关的水盐体系. 他们在研究氯化锂与铝酸钠在水溶液中的相互作用时发现,此反应除生成铝酸氢锂外,当起始溶液组成中的 $\text{Li}^+/\text{AlO}_2^- < 1/2$ (克离子比),所得沉淀组成的 Li/AlO_2^- 亦小于 1/2,且随投料比值下降而连续降低^[11]. 铝酸钠与氯化镁在水溶液中相互作用生成复盐沉淀 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{AlO}_2)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 此复盐沉淀对溶液中的氯化锂有强吸附能力,在 30℃时最大吸附量可达 Li/Al (原子比) = 1/3. 用酸酸化分散在溶液中的铝酸镁复盐沉淀,镁离子溶下而得活性氢氧化铝,它与氯化锂作用,30℃时可使沉淀中的 Li/Al 达 2/5. 此沉淀在加热过程中于 307℃分解,然后氯化锂可用水完全浸出. 作者认为上述作用不是一般的吸附,所产生的沉淀是不同于铝酸氢锂的另一化合物. 胡克鳌等研究了 $\text{Li}^+, \text{Al}^{3+} // \text{Cl}^-, \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 60℃的部分相图^[12],X 射线证实无定形氢氧化铝与水溶液中氯化锂相互作用生成稳定化合物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和亚稳化合物 $2\text{LiCl} \cdot 5[\text{Al}(\text{OH})_{2.83} \cdot \text{Cl}_{0.17}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. 证明上述作用是固液反应,反应初始阶段符合一级反应规律. 在氢氧化铝表面形成化合物后,反应总速度由反应速度和氯化锂通过产物层的扩散速度共同决定,符合阻滞规律. 60℃时的一级反应速度常数 $k_{60} = 4.17 \times 10^{-3}$.

在易溶盐的水盐体系方面研究了四元体系 $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 0、20、40℃时^[13],和 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 在 30℃时的等温溶解度^[14]. 在第一个体系中于 0℃有五个结晶区. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (占 60%), $\text{HCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (占 20%), $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和一个 HCl 饱和区 ($P_{\text{HCl}} > 1$ 大气压),相区分布十分有利于用氯化氢来盐析分离高浓氯化镁卤水中的 MgCl_2 和富集氯化锂. 在其余两温度 $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶区消失, HCl 饱和区扩大.

此外,高世扬等还测定了三元体系 $\text{H}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}^+, \text{Li}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 25℃液固相平衡条件下的氯化氢分压与水蒸气分压.

胡克源等还研究了氯化氢、碱金属和碱土金属氯化物构成的简单三元水盐体系中的盐析效应^[15],引入表征盐析作用的盐析系数 α 来判断盐析作用的强弱. $\alpha = C_K \cdot C_A / {}_0C_K \cdot {}_0C_A$, ${}_0C_K \cdot {}_0C_A$ 与 $C_K \cdot C_A$ 分别为加入盐析剂前后 K 盐的溶度积, C 以重量克离子浓度表示. 他们发现同一体系中盐析作用随温度升高而减弱,同一类体系中盐析作用随被盐析盐的阳离子半径增大而减小,随盐析剂的阳离子半径减小而增强. 从理论上论证了盐析系数 α 与离子在水溶液