

天然碱

资源 · 加工 · 应用

〔美〕 Donald E. Garrett 著



化学工业出版社

天 然 碱

资源 · 加工 · 应用

〔美〕 Donald E. Garrett 著
内蒙古伊克昭化工研究设计院组织翻译

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号
图字 01—96—0873 号

图书在版编目 (CIP) 数据

天然碱: 资源·加工·应用/ (美) Garrett, D. E. 著;
内蒙古伊克昭化工研究设计院组织翻译. —北京: 化学工
业出版社, 1996

书名原文, NATURAL SODA ASH OCCURRENCES,
PROCESSING, AND USE

ISBN 7-5025-1736-7

I. 天… II. ①G…②内… III. ①天然碱-资源开发
②天然碱制纯碱 IV. TQ114. 13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 10731 号
英文版©美国 Van Nostrand Reinhold 出版, 1992

出版发行: 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 煤炭工业出版社印刷厂

装 订: 三河市东柳装订厂

版 次: 1996 年 6 月第 1 版

印 次: 1996 年 8 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 $\frac{1}{16}$

印 张: 33

字 数: 845 千字

印 数: 1—1000

定 价: 40.00 元

本书编、译、审、校人员名录

组织者：内蒙古伊克昭化工研究设计院

翻译者：门 闯 钱自强 叶铁林 刘懋功 王义龙

梅志红 郜长水 左淑君

校 者：卢作德 郭如新 卢祥生 刘钊飞 周福纲

李校宽 王和春

统 编：郭如新 闫秉忠

审 定：李 武

其他工作人员：何树湧 王 珊 田晓丽 侯占和

序 言

本书是内蒙古伊克昭化工研究设计院依据美国 Donald E. Garrett 先生 1992 年版原著,组织邀请国内十多位有关专家翻译而成,是一部全面系统介绍世界各地特别是美国的天然碱资源及开发利用的专著。全书 4 篇 18 章 60 余万字,篇幅宏大;文图表并茂,内容翔实;引用文献 1500 余种,信息量多,具有相当大的参考价值和收藏价值。本书的出版发行,对我们学习借鉴世界同行业先进技术和成功经验,进而加速我国天然碱工业的发展,使其尽快达到国际先进水平必将产生积极的促进作用。我对本书的面世表示祝贺!向其组织翻译和出版单位及全体译校编审人员表示感谢!

我国是世界上天然碱资源分布较广、储量较多、开发利用时间较早的国家之一。但长期以来,开采加工技术落后,产品单一(天然碱块或锭子碱)、质量较差,且形不成规模,曾有几户私营业主开设的手工作坊断断续续进行过生产,行业经济相当脆弱。当代中国天然碱加工业,经过四十多年的建设,发生了翻天覆地的变化,已具备了一定的规模和水平。目前,在内蒙古、河南、吉林等天然碱主要产地,已建起了一批加工企业,形成了年采矿 100 多万吨、加工各种碱类产品 30 多万吨的生产能力。在采矿上,形成了浅层矿机械化剥离开采、深层矿钻井溶采、液相矿碱田日晒、贫矿湖区制卤等几类工艺;在加工上,形成了以蒸发结晶法生产纯碱、苛化法生产烧碱、碳酸化法生产小苏打为主的成熟配套的工艺技术体系;此外在碱液制备、节能降耗等技术上也取得了一批成果。工艺技术的进步,极大地促进了生产的发展,已生产出数种符合国标、个别达到国际先进标准的产品,成为我国碱类产品生产中的一支重要力量,为满足国民经济和人民生活的需要作出了积极贡献。近年,用天然碱生产的食用小苏打已占到全国食用小苏打总产量的 1/3 左右,以天然碱加工的优质粒状重质纯碱已应用到电视机显像管的生产上,减少了国家粒碱的进口量。所有这些,为今后我国天然碱工业的发展打下了坚实的基础。

我国的天然碱加工业虽然取得了辉煌的成就,但与国际先进水平相比差距很大,与当今行业发展趋势不相适应,其优势发挥得不够充分,还有很大的发展潜力。当今的天然碱工业,因企业靠近原料产地,一般矿床开采技术简单,加工工艺亦不复杂,加之产品质量优良,使其具有建设投资少、制造成本低、产品质量优、经济效益高等特点,具有很强的竞争能力,已成为有天然碱资源的国家争相发展的一个行业,发展势头强劲,前景十分广阔。我国执行扶持天然碱加工业的政策。在“九五”期间,要求其有大的发展。特别要求其加工技术有较大的进步,积极组织研究推广应用节能降耗技术,使大型企业的原料消耗指标达到或接近国际先进水平。希望我国天然碱加工行业及相关的科研院所、大专院校的广大干部职工,以邓小平同志建设有中国特色的社会主义理论为指导,以改革为动力,认真贯彻执行科教兴国的战略方针,强化现代化管理,加大科技投入,依靠科技进步,不断提高经济增长的质量、效益和全行业的整体素质,为缩小与国际先进水平的差距,为全行业更大发展,团结一致,振奋精神,开拓实干,再创辉煌。

借本书出版之机,应编审者的约请,写此数语,略陈己见,权充为序。

成思危

(化工部副部长)

1995 年 12 月 5 日于北京

译 者 前 言

美国是世界上天然碱资源贮量最多、开采规模最大、加工技术最先进的国家。由美国 Van Nostrand Reinhold 出版公司 1992 年出版的这本书，是 Donald E. Garrett 先生结合 30 多年盐湖开发工作实践经验，在作了大量实地考察采访的基础上参考 1500 多篇文献撰写而成的，是迄今为止内容最为翔实的一部天然碱资源与开采加工专著。全书 4 篇 18 章，全面系统地介绍了世界各地特别是美国的天然碱资源，开采和加工工艺，安全生产，工业卫生，产品性能、用途、检测分析方法，包装贮运技术，纯碱生产消费统计等方面的情况，对我国化学工业特别是天然碱工业具有参考价值。为此，我们组织翻译出版此书。

在翻译过程中，尚有一些不如人意的地方：有些人名、地名和其他专有名词没有通用的译称，为避免误译而保持了原文或注有原文。而有些通用的译名就只写译名了。有少量图，原书不清楚或手工很难描绘，只能保持原书图样；原书除使用了国际标准计量单位外，尚有英制等非国际标准计量单位，对此保持了原书所使用的单位，按原文直译，其换算关系列附于书末；原书个别明显的错误，据实作了纠正，个别难于更改的，在其后加了“译者注”。

本书参考文献不是按章统一列出，而是随意列出，因此在目录中未列文献项。原书索引，译为中文后不便查索，因此予以删节。

本书的翻译工作，是由我院组织并邀请国内有关专家共同完成的。参加本书编译审校的全体人员，均付出了辛勤的劳动和给予了真诚地合作，对此表示衷心的感谢。

我院组织翻译出版书籍还是第一次，经验缺乏，加之本书涉及专业较多，译校者水平有限，书中错误之处在所难免，恭请各位读者给予指正。

内蒙古伊克昭化工研究设计院
及全体编译审校人员
1995 年 12 月

前言

纯碱 (Na_2CO_3 碳酸钠) 很可能是继盐 (NaCl) 和石灰 (CaO) 之后, 被人类利用的第三种化工产品。这几种物质都具有共同的特点, 即天然形成 (或接近天然形成) 和具有一些明显的用途。在许多矿藏中可以找到盐, 而且蒸发海水和其他一些含盐水也可以得到盐。不难想象人类很偶然地尝到了盐的咸味, 然后加到食物中去, 以改善食物的滋味, 并用它来帮助保存食品等等。从那以后, 盐矿的开采和蒸发制盐成了工商业的重要组成部分。

要确定人类是从何时起把石灰用于石膏、水泥, 还是象鞣革那样较次要的行业中是件不容易的事情。方解石或石灰石 (CaCO_3) 是很普通的矿物, 早期人类很可能看到了用火将其煅烧, 所得产物可以与水发生碱性反应, 使土壤或粘土在干燥后固化。对煅烧过程的观察, 以及发现煅烧产物的用途肯定经历了很长时间, 但这些事件依然发生在人类历史的早期。在很多史前建筑和聚居地的遗址中都发现了石灰砖、石膏和沙浆。

对纯碱的利用很可能是在上述两者之后进行的。因为纯碱的矿藏不那么随处可见, 并且它的用处不那么明显。纯碱和石灰相同, 人们一眼便可注意到它的碱性。但把这种观察与将其用作清洁剂、发酵剂和玻璃的制造, 是经过了漫长时间, 逐步建立起来的。特别是由于它在易于开采的天然矿中的零散分布, 以及难于将其从草木灰中分离出来, 情况更可能会象我们刚才讲的那样。有份资料记载, 非尼基水手在一个沙滩上发现了火堆中形成的粗玻璃块。这件事可能不是真实的, 但想想灰烬中含有碳酸钠, 在大火堆下部产生的极高的温度, 而沙滩的沙子中含有较纯净的二氧化硅, 在这些条件下是有可能形成玻璃的。不过无论如何, 5000 年以前的埃及文献中已描述过碳酸钠和玻璃, 碳酸钠的实物样品也在一个 3500 年前的古墓中发掘出来。这些材料来自 Wadi Natrun (那时称 Wady Atrein, 见第七章), 不过那时人们很可能也浸取草木灰, 就象在以后的几百年中一直作的那样, 来补充从天然矿藏中获得量的不足。

生产纯碱的最佳草木是沿海地区含钠量较高的植物。有一种这样的树叫卡利 (Kali) 树, 它的名字成了阿拉伯语中纯碱 (al Kali) 一词的词根。现在我们用的词 “alkali” (碱) 也是以其为基础形成的。许多海边植物中钾的含量也很高, 所以在这些植物的灰烬中既有钠的化合物, 也有钾的化合物, 这样碳酸钠就又有了一个名字 “碱灰” (Soda ash) (我们现译作纯碱——译者)。钾的化合物又可被称作罐灰 (意思是在罐中浸取。我们现译作钾碱, 多指氯化钾——译者), 拉丁语中 “Kalium” 指的是钾。不过, 大多数树木燃烧后, 灰分中含的碳酸钠远多于其中的碳酸钾, 这样人们就用它来生产粗纯碱以生产玻璃、清洁剂和诸如此类的物品。通常只用海藻或其他几种海边植物的灰烬来生产钾盐, 例如用猪毛菜。钠、钾化合物的溶解度很不相同, 如果需要, 利用分级结晶可以很容易地将其分离。不过, 人们很少这样做, 因为原盐和浸提物就可以满需要了。对天然碱矿也是一样, 人们直接使用开采出的天然碱。即使在今天, 小规模边远矿藏也是这样做的, 甚至包括 (除掉煅烧过程) 大一些的马加迪湖的工厂。

纯碱的用途不断增多, 象埃及人用它来防腐、冶金和制取其他化学品。人们学会煅烧粗天然碱以获得纯净的碳酸钠, 如果需要更纯净的产品, 再进行分级结晶。粗纯碱的另一个用

途是在 18 世纪刚崭露头角的纺织业，布匹在阳光下被漂白之前，先用纯碱作清洗剂进行预处理。渐渐地由草木灰制纯碱已经供不应求，纯碱成为法国工业革命时期的第一种工业化生产的化工产品。1792 年，路布兰法纯碱合成工艺研制成功，不久就完全取代了由草木灰中浸提纯碱的方法。当时，天然碱只局限于较小的当地市场上。很快路布兰法又被更简单有效的索尔维法取代（起始于 1865 年），而且索尔维法的副产品并不难于处理，现在几乎世界上每个工业化国家都有索尔维法的工厂，而且在一个多世纪的时间中使纯碱成为了一种使用广泛，价格低廉的产品。在这个时期中，侯德榜先生在 1942 年出版了一本关于索尔维技术的出色论著，另外还有许多人写了数以千计的论文，覆盖了索尔维纯碱厂生产的各个侧面。

不过现在看来，纯碱生产似乎已完成了一个循环。像前面讲过的，刚开始时它完全来源于天然资源，或是小型天然碱 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 矿，或是由浸提草木灰得到。接下来的是在两个世纪中的合成碱制造，但随着储量巨大的怀俄明州绿河地区的天然碱矿的发现，天然碱的生产又占据了主导地位。由天然碱矿石生产的这种化学品成本更低，更纯净，基本上不会有索尔维法工厂所面临的那种环境问题。这种方法所需的能量也远低于索尔维法，并且随着贸易壁垒的松动，天然碱会再度成为世界主要纯碱来源。

综上所述就是本书的意义所在。人们对分布极广的天然碱矿的形成和资源分布，以及它形成的规律都知之不多。碱矿的处理加工方法与盐矿相似，但又与索尔维法不同。而且因需要量大，必须有特殊的方法和技术保证生产高效、可靠。本书对这些问题也都作了讨论。这些论述都是基于作者多年的咨询和实际工作经验。为了增加书的覆盖范围，书中又加进了纯碱的运输和装卸、应用以及物理特性等章节。我希望本书会对寻找新矿，无论是地表矿还是地下矿，对所有研究者都有所帮助，帮助他们开发这些矿藏。本书对从事纯碱生产的技术人员也许会有些帮助。也许会使纯碱用户对其商品特性、资源、加工要求和应用了解得更深入一些。

作者在此对帮助搜集本书资料的部门和个人表示诚挚的谢意：首先是加利福尼亚汉弗德县立图书馆提供了极有价值的资料。此后作者又得到了科罗拉多大学技术资料中心迅捷而富有成效的帮助，许多参考书目中的文章都是由他们提供的。在地矿部分，马克·泰勒（私人咨询顾问）、Ray E·哈里斯（怀俄明州地质调查局）、格林·M·梅森博士（怀俄明州大学）、约翰·R·丹尼博士（美国地质调查局）、孙大鹏博士（中国青海盐湖研究所）曾与作者进行过极有帮助的讨论。感谢下述公司安排作者参观工厂设施并进行技术讨论：德士喀喀公司；卡尔—马基公司；得克萨斯海湾公司（罗纳—普朗克）；通用化学公司和泰尼科公司；斯陶福公司（埃弗阿奎坦）还安排作者参观了他们的矿区。在这些参观中，德士喀喀公司总经理安东尼奥·科拉拉、得克萨斯海湾公司的里克·查斯坦和通用化学公司的戴尔·詹森以他们广博的知识和无私的帮助给作者留下了深刻的印象。特别是卡尔—马基公司允许作者现场拍摄照片。

另外，作者还想向那些送来难以得到的技术资料、提出宝贵意见的人们致谢：罗宾·罗纳特博士（有关加拿大不列颠哥伦比亚湖）；约瑟夫·基斯廷博士（粘度数据）。孙大鹏博士曾给予作者极大的帮助，他阅读了有关中国干湖的部分（第五章），并补充了有关西藏的资料。同样地，丹尼斯·S·科斯提克（美国内务部）慷慨地抽出时间阅读了有关统计的章节（第十六章），他改正了一些数据，提供了更新的图表，对内容作了补充，并给作者一些极为有用的历史文献。约翰·R·丹尼博士修改了地矿部分，尽管对有些问题和作者的观点不尽相同，作者还是深深感谢他的帮助。理查德·J·罗根（通用化学公司）曾慷慨地允许我复印他们的纯碱资料（第十五章）。

最后，作者对他的妻子麦琪表示感谢，感谢她在成书过程中的帮助和耐心，也感谢帕特·卫默太太帮助作者整理手稿。

(梅志洪译 郭如新校)

目 录

第一篇 天然碱矿床

第一章 成因	1	第三节 墨西哥德士喀喀	129
第一节 碳酸盐岩	1	第四节 土耳其贝帕扎勒	130
第二节 含碳酸钠矿泉	4	第六章 美国的产地	134
第三节 碳酸盐的细菌还原作用	6	第一节 阿拉斯加州	134
第四节 水洗岩石的淋滤	7	第二节 加利福尼亚州	135
第五节 二氧化碳的吸收	14	第三节 内布拉斯加州	143
第六节 离子交换反应	18	第四节 内华达州	144
第七节 大型矿床实例	20	第五节 俄勒冈州	148
第二章 绿河构造	23	第六节 华盛顿州	155
第一节 怀俄明州绿河	23	第七节 怀俄明州	162
第二节 科罗拉多州皮辛斯克理克盆地	41	第八节 其他地区	169
第三节 犹他州尤伊塔盆地	50	第七章 世界其他矿床资源	172
第三章 非州理夫特峡谷	53	第一节 非州（理夫特峡谷除外）	172
第一节 肯尼亚马加迪湖	53	第二节 澳大利亚	178
第二节 坦桑尼亚纳特龙湖	66	第三节 加拿大	180
第三节 其他理夫特峡谷湖	69	第四节 埃及	186
第四章 塞尔利斯湖流域盆地	94	第五节 印度	192
第一节 加利福尼亚塞尔利斯湖	94	第六节 墨西哥（德士喀喀除外）	194
第二节 加利福尼亚欧文斯湖	106	第七节 巴基斯坦	200
第五章 小型工业矿床	111	第八节 俄罗斯	201
第一节 博茨瓦纳苏阿盐田	111	第九节 南美洲	208
第二节 中国	115	第十节 其他产地	212

第二篇 加工工艺

第八章 怀俄明州绿河	216	第二节 加利福尼亚欧文斯湖	311
第一节 一水碳酸钠工艺	216	第三节 博茨瓦纳苏阿盐田	318
第二节 倍半碳酸钠工艺	244	第四节 墨西哥索萨德士喀喀	318
第三节 传统采矿	251	第十一章 其他生产工艺	326
第四节 溶解采矿	272	第一节 选矿（物理分选）	326
第九章 加利福尼亚州塞尔利斯湖	292	第二节 日晒蒸发	332
第一节 芒硝碱工艺	292	第十二章 碳酸氢钠生产	335
第二节 碳酸化工艺	297	第一节 卤水碳酸化工艺	335
第十章 其他生产厂家	310	第二节 纯碳酸氢钠生产	349
第一节 肯尼亚马加迪湖	310		

第三篇 应 用

第十三章 纯碱的应用	356	第四节 玻璃生产	380
第一节 化工产品	356	第五节 造纸	388
第二节 洗涤剂	370	第六节 水处理	393
第三节 烟道气脱硫	374		

第四篇 其 他

第十四章 安全卫生有关事项	400	第十七章 物理性质、溶解度数据和钠化学	432
第一节 与卫生有关的一些问题	400	第一节 溶液的物理性质	432
第二节 碱产品安全数据资料	407	第二节 固体碳酸钠或碳酸盐类	444
第十五章 工业纯碱的运输与装卸	409	第三节 溶解度数据	457
第一节 装卸和运输	409	第四节 钠化学	496
第二节 散装纯碱的装卸	412	第十八章 分析方法	498
第三节 贮存	414	第一节 分析手续	498
第四节 称量和装袋	417	第二节 标准溶液和指示剂	504
第十六章 生产消费统计资料	420	第三节 其他分析方法	507
第一节 纯碱生产	420	附录 国际计量单位、中国法定计量单位与 其他计量单位换算表	510
第二节 纯碱消费	426		
第三节 出口市场	429		

第一篇 天然碱矿床

第一章 成因

关于天然碱沉积的物质来源和沉积方式，人们已经提出了许多理论（天然碱这一名词是与在地质学章节中的碳酸钠及其有关的可溶性物质的名词是通用的）。其中，一些特别的，较大的矿层的形成学说，还只是初步的推测，人们还缺乏有力的证据证实它们的许多物资来源以及形成次序。当然，有一些情况，起源机理还是相当清楚的。其主要的沉积说明如下：

1. 碱性碳酸盐岩或碱性乃至超碱性岩石的淋滤〔非洲的理夫特峡谷（Rift valley）〕；
2. 起源于富含碳酸钠的热泉水的蒸发〔美国加利福尼亚的塞尔利斯（Searles）湖〕；
3. 硫酸钠由于细菌的分解作用生成硫化钠，在这同时或之后，硫化钠碳酸化形成碳酸钠而成矿〔（Wadi Natrnn）以及大部分其他较小型沉积〕；
4. 流域或蓄水层岩石（经常是火成岩）或土壤的淋滤提供了包括一些或较多的碳酸钠或碳酸氢钠混合物质。如果体系中 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{SiO}_3^{2-}$ 离子的总和（克分子）大于 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{其他} = \text{价、三价离子总和}$ 时，经过蒸发之后形成纯碱沉积（许多小型混合盐类沉积）；
5. 碳酸钠沉积中的碳酸根离子有的来源于吸收大气中的 CO_2 （许多小的沉积）；有的来自有机质分解〔科罗拉多州的皮辛斯克里克（Piceance Creek）盆地〕，有的来自深层火山喷发〔马加迪（Magadi）湖的热温泉水〕，这些 CO_2 形成碳酸、重碳酸盐或碳酸盐。由于 CO_2 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 之间存在着浓度——温度的平衡关系，所以溶液中的碳酸钠可以部分转变成碳酸氢钠〔欧文斯（Owens）湖〕，也可以从重碳酸盐溶液中脱去 CO_2 生成碳酸盐〔马加迪（Magadi）湖〕；
6. 在重碳酸盐溶液中存在着天然的离子交换盐类；由于离子交换作用， Na^+ 置换了 Ca^{2+} 〔海湾长滩（Gulf Coast）以及其他海岸附近的地下水，只是还缺乏确切认定的矿物〕。

机理 4 盆地的岩石淋滤，结合机理 5，有助于解释许多天然碱矿的形成。但是，不管怎样，尚不清楚它们是否是较大的天然碱沉积矿的主源泉，但在小碱矿的形成中，它是最常见的沉积方式。机理 1 和 2 说明绝大多数大型沉积的形成原因。在以下几节中，将分述主要的形成过程。

第一节 碳酸盐岩

在东北非的 Rift 峡谷地带的一些湖中，发现了矿化的大量天然碱沉积，已知和证实的机理是碳酸盐岩（即碱性的，含碳酸盐的火成岩或火山灰）淋滤。例如马加迪湖和纳特朗（Natron）湖。这些地区在近代曾有火山剧烈活动，一些火山岩或火山灰中富含碳酸钠和一些水溶的超碱性硅酸盐。这种碱性的含碳酸盐的火成岩，大致分类为碳酸盐，无论含不含有可溶性 Na_2CO_3 （被称为碳酸钠盐岩）。

据报道，全世界各种各样的火山型地层构造区中，都发现有碳酸盐岩。虽然如此，与纯碱有关的沉积除了 Rift 峡谷之外，仅有三个地区：即中非的切尔瓦（Chilwa）湖、南非德兰、

土瓦省 (Transvaal) 的比勒陀利亚 (Pretoria) 盐地和俄罗斯的希毕尼地台 (Kpibing Massif)。其中前两个规模都不大, 而且还只能推测它们的存在。但在希毕尼 (Kpibiny) 和主毗邻的洛沃泽罗 (Lovozero), 明显地有大的天然碱矿藏 (Khomyakov 1983; Snyatkeova 等 1984)。在具有若干其他超碱性火山熔岩, 岩石或碳酸盐岩中, 也报道过有碳酸盐矿, 它们可能有相似的成因。它们的物质来源包括维苏威山 (Vesuvius) 的火山熔岩里的重碳酸钠矿微晶质硬壳 (Quercigh 1937)。重碳酸钠夹杂在产自东非的霓霞石和碳酸盐岩之中 (Rankin 和 lebas, 1974); 南格陵兰 (Green-Land) 的依里那沙 (Ilinaussay) 碱性侵入岩中含有的倍丰碱 (Trona) 和水碱 (thermonatrite, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Soerensen 等 1970); 还有蒙特利尔 (Montreal) 的片钠铝石碳酸盐岩 (Jambor 等, 1976)。另外, 关于各种火成岩的碳酸钠矿也有报道。在非洲 Wasaki、Ruri、Homa 和 Tororo 都发现了非洲重碳酸钠石, 这就足以推定在火山喷发、岩浆四溢的同时, 也形成了碳酸钠矿。其他各矿也同此理 (Davies, 1952)。这也被用来预测天然碱矿的存在。在每个这样的地区, 往往都存在着高碱度的热泉和天然碱矿。

超碱岩石和碳酸盐岩, 或许就是世界上许多大型天然碱沉积的最初物质源。因为绝大多数都出现于火成岩、碱性的超碱基岩、玄武岩地区。整个 Rift 峡谷地区都是如此。从沉积经常出现在火山灰层这一情况来判断, 绿河构造至少也有火山的活动。从中加利福尼亚到俄勒冈 (Oregon) 中心地区的许多常见的沉积, 是与一个活动板块构造隆起地和温泉地带相毗邻的, 这其中一些湖的成矿作用同 Rift 峡谷很类似。然而, 这是一个纯理论的假设, 现在还没有, 甚至以后永远都不能加以证实。因为碳酸盐岩和超碱性岩石中所含的纯碱在表面溶解得相当快, 从没有留下存在的确切的矿藏。

地质学

(Dawson 1966) 碳酸盐岩是由火山熔浆, 火山灰或其他火山物质演变而来的火成岩。不论哪种情况, 它们都含有充足的碳酸盐并呈碱性。以钙、镁的碳酸盐乃至较纯的碳酸钠盐的形式存在。很显然, 与地壳表层的玄武岩有关, 因为喷发的碳酸盐岩都包裹在玄武岩岩浆内。还有, 在地层弯曲表面或是裂谷等处像这种地球构造板块的强烈活动区, 将有碳酸盐复合体的富集。通常碳酸盐岩形成时含有磷灰石矿、稀土矿等较大矿物沉积或者一同伴生。

有两个像这样的碳酸盐岩构造的例子: 一个是凯理马斯 (Kerimasi) 死火山 (Enbayai Hay, 1983); 一个是坦桑尼亚的

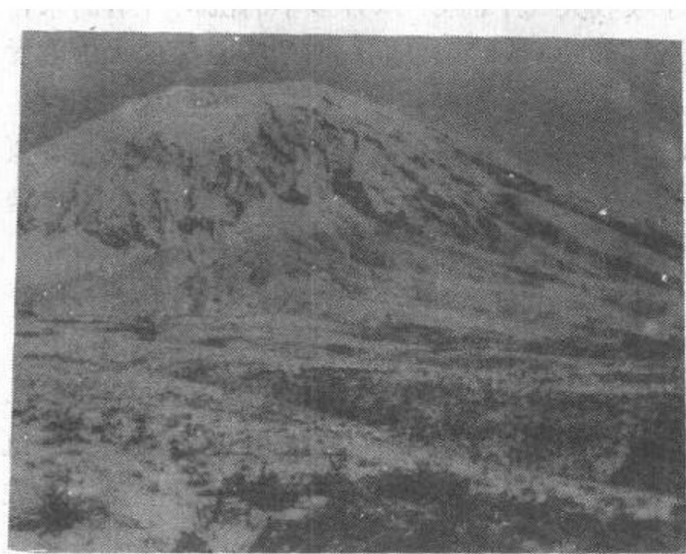


图 1-1 Oldoinyo Lengai 山在 1966 年喷发间歇期碳酸岩上天然碱白色覆盖 (经 Gerald Cubitt 同意刊出)

Natron 湖附近的活火山奥尔多因约伦埃 (Oldoinyo Lengai) (见图 1-1 和图 3-9), 在近代已形成了天然碱、碳酸盐岩和熔岩流。从 1880 年至今, Oldoinyo Lengai 火山已有 12 次喷发的记录。至少在最后三次喷发产物中富含碳酸钠。另有两个碳酸盐岩火山位于 Natron 湖流域盆地内。两者在距湖约 16km 的东南。伦埃 (Longai) 火山的火山灰及熔岩的成分, 列于表 1-1 和表 1-2 中。

在仔细研究了这些火山喷发的熔岩和灰之后, Dawson (1966) 提出了也许有助于解释世

表 1-1 最近的 Oldoinyo Lengai 火山碳酸盐熔岩和灰分析表 (主要成分 wt%)

	早期 硅酸盐熔岩	1940~1941 灰	1960~1961 熔岩	1966~1967 熔岩灰
Na ₂ CO ₃	2.5	42.6	43.9	35~60
KF ^①	0.5	6.5	6.9	
NaCl	—	—	4.8	
Na ₂ SO ₄	1.2	8.2	4.4	
CaCO ₃	16.2	18.5	27.8	
MgCO ₃	4.0	1.2	2.5	
SiO ₂	46.1	0.16	0.58	
补给的 Na ₂ O	8.1			

(Dawson 1966; Wilcock 和 Plage 1974)。

① F 和 K 是人为的离子平衡法以 KF 表示。

表 1-2 Oldoinyo Lengai 熔岩全分析

碳酸钠熔岩			硅酸盐熔岩		
1960~1961 ^①			1940~1960 wt%		
	ppm				
CO ₃	43.3		1.6		
Cl	2.9				
SO ₄	3.0		0.8		
F	2.3		0.4		
PO ₄	1.3		0.9		
SiO ₂	0.6		46.1		
S	0.1				
Na	21.9		7.0		
K	5.9		3.5		
Ca	11.1		6.5		
Mg	0.7		1.1		
Sr	0.9				
Ba	1.1				
			Mn	0.1	0.2
			TiO ₂		1.7
			Al ₂ O ₃	0.1	16.3
			Fe ₂ O ₃		4.8
			FeO		2.8
			La	400	
			Rb	300	
			Li	100	
			V	88	
			U ^②	35	
			Ta	25	
			Nb	15	
			Th	4.3	

(Bowden 1962; Dawson 1962a, 1962b, 1966; Tuttle and Gittins 1966)。

① 在流动时立即采集的样品。

② 放射性的花岗岩当量。(Poole 1963)。

界其他地方的火成碳酸盐岩的模型。实质上，每次连续喷发的组成有明显地变化，从后来的碳酸钠火成岩近似组成的原始熔岩出发，他提出：Oldoinyo Lengai 火山可能是碳酸盐侵入岩形成的 4 个相的结果。

第一相：Na、K、Ca 熔融的碳酸盐岩浆侵入作用。它侵入到具有从“花岗岩”通过长霓石到霞霓纳辉岩的交代〔(melasomatic) 意为时代交叉〕的外壳构造的结晶状基底岩，这主要是由于碱性碳酸盐的作用。高压是起因于这个反应过程释放出的 CO₂，又引起外壳上部破裂，喷发出黄色的火成碎屑物。在交代的外壳中由于相似带的化学活动作用形成了响岩和霞石矿的互层。

第二相：明显地富含钙质碳酸盐岩侵入作用（它可能来自第一相中碳酸盐岩浆的残余物）。与已部分失去硅酸盐的外壳反应其结果形成低硅石构造。它喷发出黑色霞石的火成碎屑物。碳酸盐岩的高钙量被反弹回早期岩石的交代中形成硅灰石，硅灰霓霞石和碳酸化的尤耐特石 (Urite)。

第三相：与第二相类似，只是硅含量甚至更低，形成了黑色霞石。

第四相：Na、K、Ca 的碳酸盐岩浆的侵入作用。它包裹在岩浆囊周围，此时被脱除硅酸盐，因为在早期碳酸盐岩阶段，岩浆事实上是无杂质的。它是作为富钠碳酸盐灰和熔岩喷发的。

概括地讲，Dawson 确信火山是碳酸盐岩浆连续侵入的结果，而每一次侵入都使母岩上污染的硅量减少，因此，可以把碳酸钠灰和熔岩近似看作是无污染的次火山的复合物的原始岩浆。

对熔岩的硅酸盐—碳酸盐—CO₂ 体系的试验工作 (Wywie 1966; Vangroos 和 Wywie 1968; Cooper 等 1975; Dernov-pegarev 等 1977; Kotov 1978)，证明了至少有 3 个液相存在。其中一相，极类似碳酸钠熔浆。White 和 McKenzie 1989 年已经指出，在断裂带岩浆的液化相对容易些，只要粘度稍有变化，或温度升高就形成更易流动的熔融相的碎片岩浆流。也有一些人认为在地球内部深处存在着大量的二氧化碳。它是随靠近地表的硅酸盐矿物中氧含量增加，与地球原始物质（象陨石）中的碳，逐渐在上部氯化而形成的 (Taylor 1989)。这种上升的 CO₂ 和下渗的水（现在认为偶然会渗入地幔数十公里）两者都可以降低岩浆的粘度。所以，特别在断裂带和其他地方，二氧化碳可能会浓缩形成更易流动的岩浆，例如碳酸盐岩或碱性甚至超碱性熔岩。这种包括碳酸钠的碳酸盐岩，或者 CO₂ 仅与部分钠反应生成大量的碳酸钠含量高的超碱性熔岩，像俄罗斯的洛沃泽罗 (Lovozero) 地台；或者像在维苏威山脉 (Vesuvius)，东非，格陵兰以及其他地区那样含大量纯碱的矿体。因为大部分火山喷发中存在着大量的 CO₂，尤其在断裂和隆起地带，从碱性到超碱性的熔岩或火山灰的出现，随后就可能出现天然碱或者至少是极可淋滤的岩石，这比原来的设想更常见。Hay (1983) 曾提出，十水碳酸盐通常与火山喷发出的碳酸岩岩浆有关系。

Oldoinyo Lengai 火山最近的第二次的喷发是在 1960 年的一月、六月、九月和十月以及 1961 年的八月，富含碳酸钠的岩浆从火山口喷出；相继在 1966~1967 年间又发生了一次类似的喷发。碳酸盐岩浆流既有高游离的绳状 (“pahoehoe”) 流，又有粘稠块状的块状 (“aa”) 流，其性质均与硅酸盐岩浆相似，绳状 (“pahoehoe”) 岩浆显示出粘稠结构而成为熔岩滴锥 (即钟乳石状)，以升华的重碳酸钠石包复在绳状 (“pahoehoe”) 流裂缝处。熔流的一个显著的特征是它们颜色的变化：刚喷发出来时是黑色的，过很短的时间 (24~36 小时) 后变成白色，六、七天后岩浆又变成有光亮的灰白色。这种状态下，它是易潮解的。Oldoinyo Lengai 形成的碳酸钠灰或岩浆均有较好的水溶性，这一事实有助于解释古老的火山中碱性的碳酸盐岩贫化的原因。DuBois 等 1963 年指出，十水碳酸盐很快地就会转变成方解石和倍半碱。它们仅存在于俄罗斯地台中，因为有较多的现代 (邻近) 的火山流覆盖了它们。

第二节 含碳酸钠矿泉

人们发现：世界上数量很大的碳酸钠湖或沉积的矿物资源都部分或大部分来自富含碳酸钠或重碳酸钠的泉水。像上面已提到的，它们形成了 Rift 峡谷沉积。基于一组含不同性质的一系列含盐类热泉水的物料平衡，以及从塞尔利斯湖沉积的年代，可以明确地计算出加利福尼亚州的塞尔利斯湖中除石盐以外所有可溶性盐的量。对于世界上许多较大型的固体纯碱矿来讲，温泉显然是最能立足的起源理论。同样地，人们已经注意到深层构造的温泉和地下水，存在许多世界上较小的纯碱矿藏。

热泉水

在许多深层的热泉水中 (含碱泉) 发现碳酸钠和碳酸氢钠是占优势的盐类，为此已经提

出几种解释来阐明它的存在，其一是根据板块构造学说。地壳层沿着地壳表面的一些线或一些带，平稳作用于其他板块（移去的）并进入地幔下的深层熔岩中。石灰岩和白云岩是地壳中最普遍的沉积层，当把这些构造移到岩浆下部时，其中一些碳酸盐受到岩浆的热易被分解（煅烧）；形成（碱性）石灰或白云石质石灰，二氧化碳被压缩后喷出（Berner 等，1989）。当后来 CO_2 气体随火山或蒸汽或水通过火山口或地层裂缝上升到地表而释放。逸散 CO_2 后，将留下当量的石灰或白云石质石灰（ $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ ），而它们与其他的岩石反应形成碱性岩浆。如果压力和温度条件适宜，石灰石和白云石就仍然不会被分解，这是通过碳酸钙或白云石碳酸盐岩来说明的。但岩浆仍然会变成碱性的（它将是含有强碱弱酸的化合物）。

Barnes 等（1988）等证明了碱性泉水的地方与地球表面经历断裂的地区之间有很好的相关性。如上所述，如果这种泉水持续与下层碱性乃至超碱性岩石接触，就会有很强的碱度。这时，如果泉水上升经过中性或碱性岩石层，那就存在过量的碱度（即部分 CO_2 会被移走或逸散）。或者，如果 CO_2 解吸而被移走，这时泉水会初步或完全恢复原来的成分，即以碳酸盐而不是碳酸氢盐形式存在。这是在一般情况下的现象，而在开始或在后来的岩石淋滤，或与上升的热水、蒸汽反应，都会提供伴生的钠量，在某些情况下，或许提供铝或其他阳离子。

如果在 CO_2 过剩的情况下（例如释放的 CO_2 没有与碱性盐结合），则热泉水以碳酸氢盐形式为主存在。在一些情况下它们也接触石灰石或白云石，使部分钙、镁溶解。随着压力的释放或蒸发，碳酸氢钙被分解，其表面就会形成凝灰石。表 1-3，2-5，3-6，3-7，3-8，3-10，3-13，3-14，3-16 和 5-9 给出的是各种类型深层碱性热泉的分析结果。

表 1-3 深部原始泉水典型比例和含量

分析 次数	Ca/ Na	Mg/ Ca	K/Na	Li/ Na	$\text{HCO}_3^{\text{①}}$ /Cl	SO_4 /Cl	F/Cl	Br/Cl	I/Cl	B/Cl	总溶解 固体量 ppm	SiO_2 ppm	总 N 以 NH_4^+ 计	pH
含火山水的 泉水														
HCO_3^- - SO_4 型	5	1	0.2	0.4	0.005	50	10			0.4	500	70	1±	7.0
含变质水的 泉水														
NaHCO_3 - 硼型泉水 沉积	10	0.05	0.6	0.02	0.002	5	0.05	0.001	0.002	0.002	0.1	12.000	80	5 6.8
钙 华	6	1	0.3	0.15	0.002	20.2	1.4	0.01			0.02	2.000	60	1 6.5
被加热的大 气中水	6	0.2	0.2	0.1		15	4	0.06			0.1	200	50	9.2
分析														
次数	Na	K	Li	HCO_3	CO_3	Cl	SO_4	F	SO_2	B	TDS		温度	pH
火山热泉水 NaCl 型 ppm	5	815	101	9.4	177	17	1255	53	7.2	352	36	2850	93 C	8.1

(white1957a,b).

① 包括以当量 HCO_3 计的 CO_3 。

成分较纯的碱泉通常会形成几个大型的如 (Rift) 峡谷倍半碱沉积矿, 如在 Magadi 湖和 Natron 湖。当然, 世界上许多大型的倍半碱或重碳酸钠沉积矿形成时的碳酸化作用, 都是由碱性泉水完成的。它有两个奇异的特征: 第一, 许多这样的矿中除了碳酸盐物质外, 几乎不含可溶性盐。在一些情况下含有少量氯化钠。在此情况下, 如大型矿藏中不存在其他一些普通可溶性盐类, 这是难以解释的, 除非假设碳酸钠矿藏是由较纯的来源所形成才能解释。关于这一课题, 参见第二章“倍半碱—石盐矿形成机理”部分, 在那里作了较详细的讨论。第二, 在大多数大型沉积中, 岩石或沉积的化学性质, 在碳酸盐沉积周期之前, 沉积之中或沉积周期之后, 存在着一个突然的变化, 这又是难以设想的, 除非是碱性泉水引起这样的突然变化。例如在 Picamce Creek Basin 盆地的重碳酸钠沉积和安棚 (中国河南) 的倍半碱矿。两者下面的沉积物完全是含有一些石膏的硅酸盐。安棚矿在倍半碱周期之后又回复石膏沉淀。石膏在含碳酸盐的水中既不能沉积, 也不能存在, 因此有一点可以推断, 除了倍半碱周期之外, 过量的碳酸盐是不存在的。在见帕扎里 Beypazari 的倍半碱沉积中, 底层矿完全由硅酸盐所组成, 其后在倍半碱沉积周期内变成为碳酸盐。塞尔利斯湖混合层, 怀俄明州的绿河以及中国吴城天然碱沉积矿, 都经历了由纯倍半碱到岩盐带的突变, 很明显, 在这些周期之间或其中, 都伴随着相当充分的蒸发以及盐类结晶。

低温泉水

对于低温或源于地表的纯净泉水, 前面讨论的一般性原理将不再适用了。这种泉水中所含的碳酸盐、碳酸氢盐一般有下面几个来源: 与先前的沉积、或含可溶性碳酸钠的泉水接触, 更多的是空气中或地下有机物氧化产生的二氧化碳被水吸收 (碳酸化) 形成的碳酸盐, 继之以盆地岩石淋滤。已经知道许多天然碱沉积起源于含碳酸氢钠的冷的地下泉水, 通常都是以碳酸盐、氯化物、硫酸盐和许多其他离子的混合物的形式存在, 正如所预料的那样是来自地下岩石淋滤。如果怀疑离子混合物是来自深部泉水、地表附近泉水, 那么人们就可以根据特定物质 (含硼、锂、氟化物等) 的存在与否, 来推测这些泉水中离子相应比例。地表和地表附近的水已经历了许多生物 (生物体) 反应, 这足以使其转变, 而消耗或释放钙、磷酸盐、硝酸盐等 (lee 和 Hoadley 1967)。

因为有一些毛细管作用的蒸发, 地表附近的地下水 (泉水和井水) 的物质浓度经常在提高, 同河水比较, 经历了较长时间的淋滤和再沉淀过程。除了地下水位较低的地区外, 一些地下水通过毛细管作用而上升到地表, 在干周期内, 在那儿部分或全部被蒸发。当下次大雨时, 又洗回可溶性的盐, 并提高了地下水的浓度。因此当地下水流过矿体, 或当泉水存在于活动地或“干湖”时, 其浓度往往与湖水中卤水蒸发的路程有直接的关系, 这样也许可认为它们就是沉积的原始 (立即产生) 物质的来源。

第三节 硫酸盐的细菌还原作用

在世界上许多活动的天然碱矿中 [如埃及的 Wadi Natrun; 内布拉斯加州的桑得希 Sand Hills; 加利福尼亚州的塞尔利斯湖; 俄勒冈 (Oregon) 湖等], 明显地存在已被证实的第三种机理是硫酸盐的细菌分解生成碳酸钠和硫化氢气体。它成为这些沉积或许多其他碳酸盐沉积部分或主要成因。这一机理可能也同样适用于石膏。残留的 CaO 后来与含钠的岩石反应产生氢氧化钠或它的当量的物质, 并且固定了钙 (例如碱性的俄罗斯油田水)。它属于噬硫干菌族的特定的细菌—Desulfovibrio 族, 在有机物做还原剂的灰氧环境中, 将硫酸盐分解成硫化氢, 下面是这种反应的一个例子: