

# 天然碱矿床开发

Development of Natural Soda Deposits

张晨鼎 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://WWW.SINOPEC-PRESS.COM)

# 天然碱矿床开发

## Development of Natural Soda Deposits

张晨鼎 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书共分八章，全面系统地介绍了全球天然碱矿物与资源，天然碱成矿物质来源，天然碱成矿化学物质的相平衡和热力学性质，重要天然碱矿床概况和沉积地质环境与矿床的形成，天然碱矿的开采，天然碱加工的一水碱工艺、碳化工艺、倍半碱工艺和苛化工艺。附录中完善地提供出天然碱成矿化学物质五元体系的液固相平衡数据。

本书对从事天然碱和纯碱工业及无机盐矿床勘探开发的工程技术和管理人员具有参考价值。对高等学校有关地质、矿物、化学矿开采、化工工艺和设备设计等专业的师生也有参考价值。

## 图书在版编目(CIP)数据

天然碱矿床开发 / 张晨鼎编著。  
—北京：中国石化出版社，2012. 10  
ISBN 978 - 7 - 5114 - 1760 - 2

I. ①天… II. ①张… III. ①天然碱矿床 - 矿山开采  
IV. ①TD871

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 246145 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

## 中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010)84271850

读者服务部电话：(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 23.75 印张 600 千字

2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

定价：85.00 元

## 前　　言

全球天然碱资源分布广泛，主要集中于美洲北部、亚洲北部和非洲东部。储量大且已开发的国家首推美国，然后是中国、土耳其、肯尼亚和博茨瓦纳。从天然碱矿床开发的历史看，位于地表的碱湖如中国的鄂尔多斯碱湖群和肯尼亚的马加迪湖等开发较早，而深埋于地下的天然碱矿床如美国的绿河、中国的安棚和土耳其的贝帕扎里等，其工业化开发则是从20世纪50年代以后才逐渐发展起来的。全球天然碱储量约为 $800 \times 10^8$ t(以总碳酸钠计)。由天然碱加工的产品主要是纯碱、小苏打和烧碱。2010年全球纯碱总产量为 $46 \times 10^6$ t，其中由天然碱加工而来的占30%，合成纯碱占70%。与合成纯碱的生产相比，天然碱的开采加工具有成本低和污染少的优势。美国在天然碱矿的地质勘探、采矿和加工等方面的技术比较先进，有关研究工作做的也比较多。美国的纯碱产品全部来自天然碱。纯碱为重要化工原料，主要用于生产玻璃、各种化学品和洗涤剂等，在国民经济中占有重要地位，而天然碱矿床的开发也直接与国家的经济发展有密切关系。

本书共分八章，比较全面、系统地介绍了天然碱资源、矿物、矿床地质、矿床的形成、成矿物质来源、采矿和加工工艺等。对加工和水采涉及的反应动力学和相平衡等方面的国内外研究成果也重点作了介绍。对国内外在成矿化学物质 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡和热力学性质的研究成果，则单独作为一章进行介绍，为业内人士进一步研究这一体系的固液相变化与热力学性质的关系作一铺垫，有助于探究天然碱成矿、采矿和加工的机理。本书附录收入了文献中有关 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系及其四元和三元子体系的相平衡数据，供研究和设计工作选用。

编撰本书的资料来源，就其重要性来讲，首先是内蒙古工业大学的天然碱研究成果，其次是本人在国内外天然碱厂矿和研究设计单位进行考察和工作时所取得的第一手资料，再其次是国内外公开发表的有关论文和报告。

美国地质勘察局的纯碱专家D. S. Kostick，从1989年起即向本人提供了许多有关美国及世界各国天然碱矿床和开发状况的资料。之后，美国地质勘察局丹佛研究中心的J. R. Dyni博士、北美化学公司的技术经理J. L. Fairchild、FMC怀

俄明公司的技术开发副经理 W. R. Frint 和地面装置生产经理 E. A. Dunn、Solvay 矿物公司的常务经理 R. Hughes、Church & Dwight 公司的生产经理 J. F. Burdick、白河苏打石矿物公司的经理 R. L. Day 和美国硼砂公司的矿物专家 R. J. Kellie 等都曾向本人提供了有关天然碱矿床和厂矿生产的资料。美国犹他大学化工系的 D. A. Dahlstrom 教授对我在美国的研究和考察给予了热情帮助。在此对他们表示衷心感谢。原伊化集团总裁李武高级工程师为本人提供了一些在国内外天然碱厂矿进行考察和工作的机会，深表谢意。谨向提供资料的内蒙古伊化研究设计院和河南石油勘探局勘探开发研究院等单位致谢。

北京大学化学与分子工程学院魏雄辉博士，对本书的出版鼎力相助，深表谢意。内蒙古工业大学化工学院支继武、赵仁清和王红旺三位教授，内蒙古博源控股集团有限公司教授级高级工程师任保祥，对本书初稿提出了许多修改意见和建议，向他们表示诚挚谢意。内蒙古工业大学轻纺学院讲师张向宁及化工学院研究生郝峰和王红强，在书稿的文字输入和图表制作等方面做了大量工作，向他们表示感谢。

在本书编写和出版过程中还得到内蒙古工业大学和中国石化出版社的大力支持，在此一并表示感谢。

限于本人的学术水平和时间，书中错误与不妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

# 目 录

<b>第一章 天然碱矿物与资源</b> .....	( 1 )
1. 1 天然碱矿物 .....	( 1 )
1. 2 天然碱资源 .....	( 1 )
1. 3 天然碱矿物晶体的性质 .....	( 5 )
1. 4 难溶于水的含碳酸钠矿物的性质 .....	( 18 )
1. 5 与天然碱矿物共存的常见可溶性盐类矿物的性质 .....	( 22 )
<b>第二章 天然碱成矿物质的来源</b> .....	( 27 )
2. 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 的来源 .....	( 27 )
2. 2 $\text{CO}_2$ 的来源 .....	( 38 )
<b>第三章 天然碱成矿化学物质的相平衡和热力学性质</b> .....	( 45 )
3. 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 .....	( 45 )
3. 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 .....	( 65 )
3. 3 倍半碳酸钠溶解度的计算 .....	( 70 )
3. 4 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系与 $\text{CO}_2$ 的平衡 .....	( 75 )
3. 5 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡 .....	( 77 )
<b>第四章 重要天然碱矿床概况和沉积地质环境与矿床的形成</b> .....	( 90 )
4. 1 美国绿河晶碱石矿床和皮桑斯河苏打石矿床概况及矿床地质与矿床的形成 .....	( 90 )
4. 2 中国安棚苏打石矿床和吴城晶碱石矿床概况及矿床地质与矿床的形成 .....	( 105 )
4. 3 土耳其贝帕扎里晶碱石矿床和卡赞晶碱石矿床概况及矿床地质与矿床 的形成 .....	( 123 )
4. 4 俄罗斯希宾和罗沃泽洛碳酸钠石矿床地质与矿床的形成 .....	( 132 )
4. 5 美国西尔斯湖晶碱石矿床概况和矿床地质与矿床的形成 .....	( 135 )
4. 6 中国查干诺尔泡碱矿床概况和矿床地质与矿床的形成 .....	( 143 )
4. 7 东非马加迪湖和纳特龙湖晶碱石矿床概况及矿床地质与矿床的形成 .....	( 151 )
4. 8 博茨瓦纳苏阿干盐湖概况和地质与卤水成因 .....	( 157 )
4. 9 墨西哥德土喀喀干盐湖概况和地质与卤水成因 .....	( 158 )
4. 10 中国鄂尔多斯泡碱矿床概况和地质与矿床的形成 .....	( 160 )
<b>第五章 天然碱矿的开采</b> .....	( 173 )
5. 1 地下井巷机械化采矿 .....	( 173 )
5. 2 水溶采矿 .....	( 186 )
5. 3 露天开采 .....	( 214 )
<b>第六章 天然碱加工的一水碱工艺</b> .....	( 221 )
6. 1 倍半碳酸钠热分解反应动力学 .....	( 221 )
6. 2 晶碱石煅烧炉的传质与传热 .....	( 226 )
6. 3 碳酸氢钠的湿分解 .....	( 231 )

6.4	一水碳酸钠的脱水反应动力学	(234)
6.5	煅烧晶碱石的一水碱工艺	(237)
6.6	溶采苏打石或晶碱石的一水碱工艺	(246)
6.7	Swenson 蒸发结晶器	(252)
6.8	生产成本估算	(256)
<b>第七章</b>	<b>天然碱加工的碳化工艺</b>	(260)
7.1	碳酸钠溶液对 $\text{CO}_2$ 的吸收动力学	(260)
7.2	碳酸钠溶液吸收 $\text{CO}_2$ 的相平衡	(271)
7.3	—乙醇胺对 $\text{CO}_2$ 的吸收/解吸动力学	(274)
7.4	碳酸氢钠的结晶动力学	(277)
7.5	碳酸氢钠热分解动力学	(283)
7.6	由天然碱液碳化生产纯碱	(289)
7.7	由天然碱生产小苏打	(298)
7.8	PAM 对黏土矿物的絮凝作用	(301)
<b>第八章</b>	<b>天然碱加工的倍半碱工艺和苛化工艺</b>	(310)
8.1	溶解晶碱石的倍半碱工艺	(310)
8.2	用水采碱液的倍半碱工艺	(313)
8.3	直接煅烧晶碱石的工艺	(316)
8.4	天然碱苛化工艺	(317)
<b>附 录</b>		(337)
附表 1	$0 \sim 200^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(337)
附表 2(a)	$10^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(342)
附表 2(b)	$10^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(343)
附表 2(c)	$10^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(343)
附表 2(d)	$10^\circ\text{C}$ $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(344)
附表 2(e)	$10^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡 数据	(344)
附表 3	$20^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(345)
附表 4	$30^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(346)
附表 5	$35^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(347)
附表 6	$45^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(349)
附表 7	$60^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(349)
附表 8	$100^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(350)
附表 9	$100^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(351)
附表 10(a)	$150^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(351)
附表 10(b)	$150^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(353)
附表 10(c)	$150^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(354)
附表 10(d)	$150^\circ\text{C}$ $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡数据	(354)
附表 10(e)	$150^\circ\text{C}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡 数据	(355)

附表 11(a)	50℃、100℃ 及 150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(357)
附表 11(b)	50℃、100℃ 及 150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(358)
附表 11(c)	50℃、100℃ 及 150℃ NaOH – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(358)
附表 12(a)	50℃ 及 100℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(360)
附表 12(b)	50℃ 及 100℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(360)
附表 12(c)	50℃ 及 100℃ NaOH – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(361)
附表 13(a)	150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(361)
附表 13(b)	150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(362)
附表 13(c)	150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(363)
附表 14	50℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(363)
附表 15	100℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(365)
附表 16	150℃ NaOH – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaCl – H <sub>2</sub> O 体系相平衡数据	.....	(365)
附表 17	美国纯碱质量标准	.....	(367)
附表 18	中国重质纯碱质量标准(GB 210 – 1—2004)	.....	(369)
附表 19	美国药用和食品级碳酸氢钠的质量标准	.....	(369)
附表 20	中国食品添加剂碳酸氢钠质量标准(GB 1887—2007)	.....	(370)
附表 21	中国工业级氢氧化钠国家标准(GB 209—2006)	.....	(370)
附表 22	单位换算表	.....	(371)
	天然碱矿石标本照片	.....	(372)

# 第一章 天然碱矿物与资源

纯碱是玻璃工业、化学工业和洗涤剂工业的重要原料，在国民经济中占有重要地位，与人们的生活关系密切。2010年全球纯碱总产量为 $46 \times 10^6/a$ ，大约有 $2/3$ 为氨碱法(Solvay法)或联碱法(侯氏法)所生产的合成纯碱， $1/3$ 来自天然碱加工。地球上现已发现的天然碱矿床主要分布于美洲北部、亚洲北部和非洲东部，总碳酸钠储量约为 $800 \times 10^8/t$ 。通常将具有开采和加工利用价值的天然含碳酸钠或碳酸氢钠的矿物称为天然碱矿物，主要有晶碱石、苏打石和泡碱等，它们的矿物性质已有许多矿物学家和化学家做过研究。

## 1.1 天然碱矿物

自然界存在的天然含碳酸钠或碳酸氢钠的固体矿物有10多种。表1-1所列矿物，在自然界中蕴藏量较大，能形成大型矿床，且易溶于水、易加工，是生产纯碱和小苏打的重要原料。这类矿物通常称为天然碱矿物。表1-2所列矿物，在自然界虽也有一定蕴藏量，但较难溶于水，其物化性质和加工方法与前一类矿物有所不同，还不能作为生产纯碱的原料。这类矿物不应包括在通常所指的天然碱矿物内。表1-3所列的矿物，虽不是天然碱矿物，但常与天然碱矿物共存，对天然碱矿物的开采和加工影响很大。除上述天然碱固体矿物外，自然界还存在与固体矿物共存的含碳酸钠及碳酸氢钠的卤水、地下含碱泉水和地表含碱湖水等，这些液体矿物也属于天然碱矿物范围。

## 1.2 天然碱资源

自然界存在的天然碱固体矿物和液体矿物统称天然碱资源。天然碱资源在地球广泛分布。表1-4列出位于11个国家的20处重要天然碱矿床的概况。除此以外，还有数以百计的小型天然碱矿床遍布于美洲、亚洲、非洲和大洋洲。在这些小型矿床中有的在进行小规模开采加工，有的曾经开采利用而目前资源已濒临枯竭，而另一些则未开发。

天然碱矿床的矿石储量或总碳酸钠储量是根据矿层(或卤水、湖水)面积、厚度(或深度)、体重(或密度)、品位(或成分、浓度)等实测数据，按地质学方法计算的。但固体矿层的围岩、夹矸和碱湖泥层中的总碳酸钠都不计算入内。通常在计算天然碱储量时，不把表1-2所列矿物中的碳酸钠计入，而对表1-3所列共存的盐类矿物则单独计算。

中华人民共和国国土资源部于2002年12月发布并于2003年3月实施了“盐湖和盐类矿产地质勘查规范”(DZ/T 0212—2002)，其中对天然碱等矿产储量计算的工业指标列入表1-5。规范中还特别注明各项工业指标均可根据矿石质量、开采方式和水溶性能的不同以及加工试验研究结果作适当调整。多种盐类共(伴)生并可综合利用的，其工业指标可适当降低。

由于不同国家对天然碱矿床的地质勘探程度和储量计算方式不尽相同，所以从各类资料汇集到表1-4中的储量数字，其可靠程度也不尽相同，但那些正在进行工业化开采和加工利用的天然碱矿床的储量数字，应当说是比较可靠的。表1-4中各重要天然碱矿床总碳酸

钠(含少部分碳酸钠 + 碳酸氢钠)储量为  $816.5 \times 10^8$ t, 其中北美为  $761.3 \times 10^8$ t, 占 93.2%; 其次非洲为  $35.5 \times 10^8$ t, 占 4.3%; 亚洲为  $4.6 \times 10^8$ t, 占 0.56%。

表 1-1 常见的天然碱矿物

编号	矿物名称			化学式	化学名称	晶系
	英文原名	中文正式命名	中文曾用名			
1	Trona	晶碱石	天然碱	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	倍半碳酸钠	单斜
2	Nahcolite	苏打石	重碳酸盐	$\text{NaHCO}_3$	碳酸氢钠	单斜
3	Wegscheiderite	碳氢钠石		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$	碳酸钠 - 碳酸氢钠复盐	三斜
4	Natrite	碳酸钠石		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	碳酸钠	单斜
5	Thermonatrite	水碱	菱晶碳酸钠石	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水碳酸钠	斜方
6	Natron	泡碱	苏打	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水碳酸钠	单斜
7	Burkeite	芒硝碱	碳酸钠矾	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	碳酸钠 - 硫酸钠复盐	斜方

表 1-2 难溶于水的含碳酸钠矿物

编号	矿物名称			化学式	化学名称	晶系
	英文原名	中文正式命名	中文曾用名			
1	Dawsonite	碳酸钠铝石	片钠铝石 丝钠铝石	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	碳酸钠 - 碳酸铝 - 氢氧化铝复盐	斜方
2	Shortite	碳酸钠钙石	石灰碱	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$	碳酸钠 - 碳酸钙复盐	斜方
3	Pirssonite	钙水碱	斜方钠钙石	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水碳酸钠 - 碳酸钙复盐	斜方
4	Gaylussite	针碳酸钙石	单斜钠钙石	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	五水碳酸钠 - 碳酸钙复盐	单斜
5	Eitelite	碳酸钠镁石	碳钠镁石	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	碳酸钠 - 碳酸镁复盐	三方
6	Northupite	氯碳酸钠镁石	氯碳钠镁石	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgCO}_3$	碳酸钠 - 氯化钠 - 碳酸镁复盐	等轴
7	Tychite	硫碳酸镁钠石	硫碳镁钠石	$2\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	碳酸镁 - 碳酸钠 - 硫酸钠复盐	等轴

表 1-3 常见与天然碱共存的可溶性盐类矿物

编号	矿物名称			化学式	化学名称	晶系
	英文原名	中文正式命名	中文曾用名			
1	Halite	石盐		$\text{NaCl}$	氯化钠	等轴
2	Thenardite	无水芒硝		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	硫酸钠	斜方
3	Mirabilite	芒硝		$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水硫酸钠	单斜
4	Hanksite	黄方石	碳钾钠矾 碳酸芒硝	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KCl}$	碳酸钠 - 硫酸钠 - 氯化钾复盐	六方

表 1-4 世界重要天然碱矿床概况

国 别	矿床名称及位置	矿床地质特征	化学成分	储量/ $10^6$ t	
美国	绿河 ( Green River ) , 怀俄明州西南	第三纪始新世绿河盆地, 有42个晶碱石矿层, 面积 $3370 \text{ km}^2$ , 埋深 $198 \sim 914\text{m}$	矿石平均含晶碱石 90%, $\text{NaCl}$ 0.04%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.02%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 56,000	
	皮桑斯河 ( Piceance Creek ), 科罗拉多州西北	第三纪始新世皮桑斯河盆地, 有多层与石盐和碳酸钠铝石共生的苏打石矿, 面积 $666\text{km}^2$ , 埋深 $400 \sim 700\text{m}$	波依斯矿层平均含苏打石 80%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 18000	
	丹佛茨山地 ( Danforth Hills )	第三纪始新世犹因他盆地, 有多层与石盐共生的碳氢钠石、苏打石和晶碱石的矿层, 面积 $223\text{km}^2$ , 埋深 $753 \sim 1295\text{m}$	深 $1262 \sim 1264\text{m}$ 矿层含碳氢钠石 20% ~ 40%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 500	
	犹因他 ( Uinta ) 犹他州东北山地	西尔斯湖 ( Searles Lake ), 加利福尼亚州东南阿古斯山 ( Argus ) 和斯莱特山 ( Slate ) 间盆地	含碱干盐湖, 面积 $100\text{km}^2$ 。矿层主要含晶碱石、石盐、钾芒硝、硼砂和芒硝碱等。有晶间卤水	上部矿体晶间卤水含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 4.8%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 6.7%, $\text{NaCl}$ 16%, $\text{KCl}$ 5%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1.6%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1500
	欧文斯湖 ( Owens Lake ), 加利福尼亚州东南内华达山和因约山间谷地	含碱盐湖, 面积 $87\text{km}^2$ 。表层固体矿物含晶碱石、芒硝碱和水碱等。有晶间卤水	卤水含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 9%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 4.5%, $\text{NaCl}$ 18%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 53	
	墨西哥	德士喀喀湖 ( Lake Texcoco ), 墨西哥城北谷地	含碱干盐湖, 卤水存在于 30 ~ 60m 深的含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaCl}$ 的黏土层中	卤水平均含总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 3.72%, $\text{NaCl}$ 4.73%, $\text{KCl}$ 0.48%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 80
中国	安棚, 河南省南部	第三纪始新世泌阳凹陷, 存在 17 个苏打石矿层, 面积 $21\text{km}^2$ , 埋深 $1310 \sim 2651\text{m}$	矿石平均含 $\text{NaHCO}_3$ 77%, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 16%, $\text{NaCl}$ < 1%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 104	
	吴城, 河南省南部	第三纪始新世吴城盆地, 存在 36 个晶碱石矿层, 面积 $4.6\text{km}^2$ , 埋深 $642 \sim 973\text{m}$	下部矿层平均含总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 54.9%, $\text{NaCl}$ 0.3%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 36	
	查干诺尔, 内蒙古自治区中部	含碱干盐湖, 地表 20m 下存在 9 个泡碱矿层及卤水, 面积 $21\text{km}^2$	3 个主要矿层平均含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 24.5%, $\text{NaHCO}_3$ 3.1%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10.9%, $\text{NaCl}$ 1.7%	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 11	
	鄂尔多斯, 内蒙古自治区西南部	荒漠上有 10 多个碱湖, 含有面积不等的泡碱矿层和卤水。较大的合同查汗淖面积 $29\text{km}^2$	合同查汗淖卤水含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 8.8%, $\text{NaHCO}_3$ 2.6%, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2.3%, $\text{NaCl}$ 7.5%, $\text{KCl}$ 0.8%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 13	

续表

国 别	矿床名称及位置	矿床地质特征	化学成分	储量/ $10^6$ t
土耳其	贝帕扎里( Beypazari )，安那托里省中部山地	第三纪中新世贝帕扎里盆地，有 33 个晶碱石矿层，面积 $8\text{km}^2$ ，埋深 $250 \sim 430\text{m}$	矿石平均含晶碱石 96%， NaCl 0.03%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 166
	卡赞 ( Kazan )，位于安卡拉西北 $35\text{km}$	形成于第三纪始新世，有 12 个晶碱石矿层，埋深 $420 \sim 850\text{m}$	矿石平均含晶碱石 31%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 131
俄罗斯	西比尼 ( Khibiny ) 和罗沃泽洛 ( Lovozero )，在科拉半岛	原生碳酸钠石和水碱呈细脉状或巢状分散于霞石正长岩岩体中，并与其他碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐共生。埋深 $300 \sim 500\text{m}$ 到 $1500 \sim 2000\text{m}$		估计总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 超过 1000
肯尼亚	马加迪湖 ( Lake Magadi )，肯尼亚南部，靠近坦桑尼亚	非洲东部大裂谷中的盆地，全湖 $164\text{km}^2$ 中有 $75\text{km}^2$ 存在晶碱石矿层和卤水	矿石平均含晶碱石 98%， NaF 1.3%；卤水平均含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 13.2%， $\text{NaHCO}_3$ 0.3%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.3%， NaCl 13.6%， NaF 0.3%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 3000
	波哥利亚湖 ( Lake Bogoria ) 汉宁顿湖 ( Lake Hannington )，肯尼亚西北部	非洲东部大裂谷中的盆地，存在晶碱石 - 苏打石矿层和卤水，面积 $34\text{km}^2$	卤水含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 7.0%， $\text{NaHCO}_3$ 1.5%， NaCl 1.1%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.05%， NaF 0.18%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 70
坦桑尼亚	纳特龙湖 ( Lake Natron ) 位于马加迪湖南 $30\text{km}$ ，在同一盆地中	湖中存在粉红色或白色的含盐碱壳，面积 $370\text{km}^2$ ，碱壳下为卤水	碱壳平均含晶碱石 60.3%， 水碱 30.7%， NaCl 5.45%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2.80%， NaF 1.37%；卤水含总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 20.1%， NaCl 11.2%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.69%， NaF 0.25%；K 0.41%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 198
乌干达	凯特威湖 ( Lake Katwe ) 位于爱德华湖 ( Lake Edward ) 东北	火山口碱湖，存在含晶碱石、芒硝碱的矿层	卤水含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 5.8%， $\text{NaHCO}_3$ 0.75%， NaCl 17.1%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 7.7%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 17
博茨瓦纳	苏阿干盐湖 ( Sua Pan )，位于马卡迪卡迪 ( Makgadikgadi ) 盆地的东部	干盐湖地下赋存有含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的盐卤水，面积 $915\text{km}^2$	卤水含 NaCl 11.3%， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2.05%， $\text{NaHCO}_3$ 0.85%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1.22%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 233
纳米比亚	欧吉瓦隆达 ( Otjihwunda ) 碱矿，在埃托沙盐沼 ( Etosha Pan ) 以西	地表黑色淤泥中存在含晶碱石、芒硝碱和无水芒硝的矿石	高品位矿石含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 36% ~ 42%， $\text{NaHCO}_3$ 22% ~ 32%， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 5% ~ 30%， NaCl 2% ~ 3%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 40

续表

国 别	矿床名称及位置	矿床地质特征	化学成分	储量/ $10^6$ t
澳大利亚	戴尼森地槽(Denison Trough)在昆士兰州东部	盆地中地下600~1100m存在含 $\text{NaHCO}_3$ 卤水和晶碱石、苏打石	卤水含 $\text{NaHCO}_3$ 1.6%~2.5%	总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 500

注：总 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为矿物中的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 量与折算为 $\text{NaCO}_3$ 的 $\text{NaHCO}_3$ 量之和。

表 1-5 盐类矿产储量计算一般工业指标(DZ/T 0212—2002)

矿产及计量组分	开采方式	边界品位/%	最低工业品位/%	最小可采厚度/m	夹石剔除厚度/m
天然碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	钻井水采	≥17	≥25	0.1	0.05
	坑道采	≥17	≥25	0.7	0.02
	露天采	≥20	≥25	0.6	0.1
	卤水	≥2	≥3.5		
石盐 $\text{NaCl}$	钻井水采	≥30	≥50		
	硐室水采	≥15	≥30	2~20	2
	露天采	≥30	≥50	0.3~0.5	0.3~0.6
	卤水	≥5	≥10		
芒硝 无水芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	钻井水采	≥30	≥45	0.1~0.3	0.2~0.6
	露天采	≥30	≥45		
	卤水	≥3	≥5		

### 1.3 天然碱矿物晶体的性质

各种文献和矿物手册所给出的含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 矿物的晶胞参数、光学性质和物理性质等数据不尽相同，本章所列矿物的晶胞参数、光学性质和物理性质等主要取自国际公认数据，点群(对称型)和空间群均采用国际符号，长度单位为 $\text{\AA}$ 。

#### 1.3.1 晶碱石(Trona)

分子式  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量 226.03

**晶体结构** Brown 等(1949)用X射线衍射仪研究了晶碱石单晶的晶体结构，确定 $\text{CO}_3^{2-}$ 基团为平面构型，C原子居中心，3个O原子在三角形的3个顶角；3个C—O键长度分别为 $1.23 \pm 0.02\text{\AA}$ 、 $1.23 \pm 0.02\text{\AA}$ 和 $1.26 \pm 0.02\text{\AA}$ ，夹角 $120^\circ$ ；一个长为 $2.53\text{\AA}$ 的较强的氢键与2个 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子中的O原子连接，形成了复杂的阴离子 $[\text{HC}_2\text{O}_6]^{3-}$ ；两个水分子以长度为 $2.72 \pm 0.03\text{\AA}$ 和 $2.77 \pm 0.03\text{\AA}$ 的氢键分别与阴离子两端 $\text{CO}_3^{2-}$ 基团的O原子连接。Bacon 和 Curry(1956)以二维单晶中子衍射数据，Candlin(1956)以二维X射线衍射数据，使晶碱石的结构研究更加精确，他们都认为 $[\text{CO}_3 - \text{H} - \text{CO}_3]^{3-}$ 阴离子中的H原子是无序的。Choi 和 Mighell(1982)采用三维单晶中子衍射又仔细研究了晶碱石的结构，所测定的键长和键角列入表1-6。 $\text{CO}_3^{2-}$ 基团基本上是平面状，各原子与平均平面的距离小于 $0.005\text{\AA}$ 。3个C—O键长范围为 $1.26 \sim 1.31\text{\AA}$ ，3个键角范围为 $116.4^\circ \sim 123.5^\circ$ 。两个 $\text{CO}_3^{2-}$ 基团中的长C—O键的O原子与H原子构成很强的 $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键连接，H原子处于对称中心， $\text{O}\cdots\text{H}$ 键长度

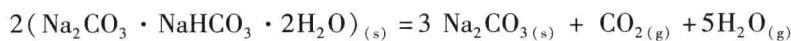
为  $1.232\text{\AA}$ , 形成了  $[\text{CO}_3-\text{H}-\text{CO}_3]^{3-}$  复杂阴离子, 其中的两个  $\text{CO}_3^{2-}$  平面之间的距离为  $0.047\text{\AA}$ 。 $[\text{CO}_3-\text{H}-\text{CO}_3]^{3-}$  阴离子两端分别以氢键与水分子相连, 其  $\text{O}\cdots\text{H}$  键的长度分别为  $1.736\text{\AA}$  和  $1.856\text{\AA}$ 。连着较短  $\text{O}\cdots\text{H}$  键的水分子与阴离子平面靠得很近, 而另一个水分子还连接着相邻的阴离子, 这样就形成了二维的水分子和  $[\text{CO}_3-\text{H}-\text{CO}_3]^{3-}$  阴离子的氢键连接的网状结构。每个阴离子层与钠离子层相邻(参见图 1-1), 故从整个构型看,  $\text{Na}_3(\text{HC}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为离子型层状结构。研究结果还表明阴离子中的 H 原子在间隔为  $0.211\text{\AA}$  的两个相当位置中间呈动态无序状态。

**晶胞参数** 单斜晶系, 斜方柱晶类, 点群(对称型)  $2/m$ , 空间群  $12/a$ 。 $a_0 = 20.106$ ,  $b_0 = 3.492$ ,  $c_0 = 10.303$ ;  $Z = 4$ ;  $\beta = 103.05^\circ$ ,  $V = 704.69\text{\AA}^3$ 。X 射线衍射  $d(I/I_0)$ :  $2.647(1)$ ,  $3.071(0.8)$ ,  $4.892(0.55)$ 。

**光学性质** 二轴晶(-),  $n_p = 1.412$ ,  $n_m = 1.492$ ,  $n_g = 1.540$ ,  $n_g - n_p = 0.128$ ,  $2V = 72^\circ$ 。色散较强。

**物理性质** 颜色为无色、灰、浅灰、黄和浅黄等。条痕白色, 半透明, 玻璃光泽。密度  $2.11 \sim 2.17\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 平均  $2.13\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。硬度  $2.5 \sim 3$ 。脆性破裂, 断口半贝壳状, 参差不齐。解理  $[100]$  完全,  $[111]$  和  $[001]$  不清楚。集合体常见为柱状、纤维状或块状。

**溶解度和存在温度** 在水中的溶解度  $0^\circ\text{C}$  时为  $13\text{g}/100\text{mL}$  水,  $100^\circ\text{C}$  时为  $42\text{g}/100\text{mL}$  水。常温下结晶水稳定。在  $111^\circ\text{C}$  下脱除结晶水, 继而在  $127^\circ\text{C}$  下分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



通常认为在  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  体系中, 晶碱石形成和存在温度范围为  $21.4 \sim 122^\circ\text{C}$ , 但在压力下热至  $150^\circ\text{C}$  仍有碱晶石形成。在  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中, 由于高浓  $\text{NaCl}$  的影响,  $0^\circ\text{C}$  时仍有晶碱石生成。

表 1-6 晶碱石晶体结构的键长( $\text{\AA}$ )和键角( $^\circ$ )(Choi 和 Mighell, 1982)

C—O(1)	1.272(1)	O(1)—C—O(2)	116.4(1)
C—O(2)	1.309(1)	O(1)—C—O(3)'	123.5(1)
C—O(3)	1.262(1)	O(2)—C—O(3)	120.0(1)
O(4)—H(1)	0.972(3)	H(1)—O(4)—H(2)	107.4(2)
O(4)—H(2)	0.961(2)	O(4)—H(1)…O(1)	170.8(2)
H(1)…O(1)	1.736(3)	O(4)—H(2)…O(1)	173.1(2)
H(2)…O(1)	1.856(2)	O(2)…H(3)…O(2)'	180.0
H(3)…O(2)	1.232(1)		
Na(1)—O(2)	2.424(1) $\times 2$	动 态 无 序	
Na(1)—O(3)	2.386(2) $\times 2$	O(2)—H(3)	1.128(5)
Na(1)—O(3)	2.415(2) $\times 2$	O(2)'…H(3)	1.337(5)
Na(2)—O(3)	2.374(2)	O(2)—H(3)…O(2)'	1.785(7)
Na(2)—O(1)	2.364(2)		
Na(2)—O(1)	2.663(2)		
Na(2)—O(2)	2.450(2)		
Na(2)—O(4)	2.378(2)		
Na(2)—O(4)	2.388(2)		

**产状** 碱晶石形成的温度范围和  $\text{CO}_2$  浓度范围较宽(参见图 3-18)。主要由含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

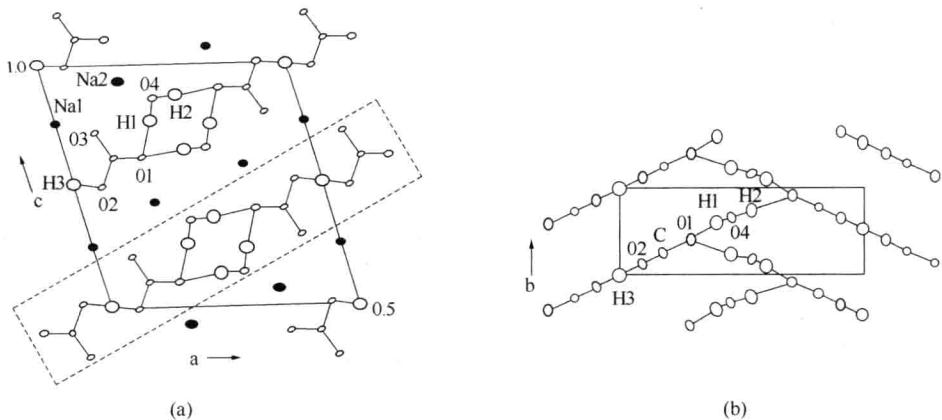


图 1-1 晶碱石晶体结构示意图(Choi 和 Mighell, 1982)

(a)  $1^{1/2}$ 晶胞的(010)投影, 示钠离子(黑点)和阴离子与水分子层(虚线内)都平行于(101)面;  
 (b) 阴离子层在(101)面上的投影, 示二维氢键网状构型

和  $\text{NaHCO}_3$  的内陆碱湖或盐湖蒸发沉积而成, 常与其他含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的矿物共生, 形成巨大的矿层, 产于碱湖卤水中的晶碱石集合体有马牙状、放射状和柱状等。

### 1.3.2 苏打石(Nahcolite)

分子式  $\text{NaHCO}_3$

相对分子质量 84.01

**晶体结构** Sharma (1965) 和 Sass 与 Scheuerman (1962) 对  $\text{NaHCO}_3$  晶体结构做过研究, 认为平面三角形构型的  $\text{CO}_3^{2-}$  基团被  $\text{H}\cdots\text{O}$  氢键连接成链, 链与链之间由配位数为 6 的  $\text{Na}^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  基团中的 O 相连。图 1-2 为  $\text{CO}_3^{2-}$  基团与氢键的电子密度平面图,  $\text{NaHCO}_3$  晶体中原子间距和角度列于表 1-7。

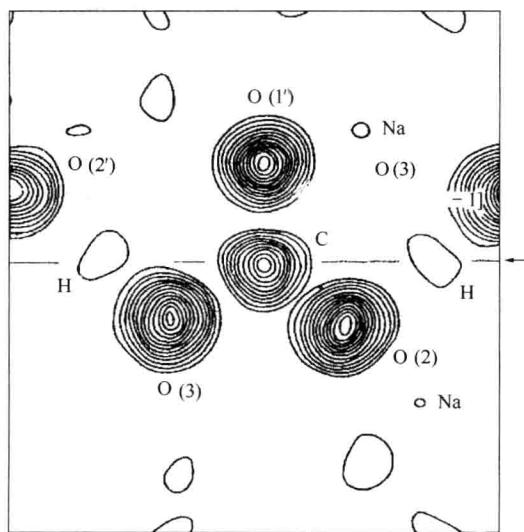


图 1-2  $\text{CO}_3^{2-}$  基团与氢键电子密度平面图(Sharma, 1965)

(等密度线间隔为  $1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ , H 原子与  $\text{HCO}_3^-$  离子平面的距离为  $0.1\text{\AA}$ )

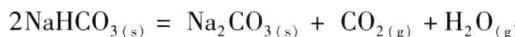
**晶胞参数** 单斜晶系, 斜方柱晶类, 点群(对称型)  $2/m$ , 空间群  $\text{P}2_1/n$ 。 $a_0 = 7.475$ ,

$b_0 = 9.686$ ,  $c_0 = 3.481$ ;  $Z = 4$ ;  $\beta = 93.38^\circ$ ,  $V = 251.60 \text{ \AA}^3$ 。X射线衍射  $d(I/I_0)$ : 2.97(1), 2.6(0.9), 3.08(0.25)。

**光学性质** 二轴晶(-),  $n_p = 1.377$ ,  $n_m = 1.503$ ,  $n_g = 1.583$ ,  $n_g - n_p = 0.206$ ,  $2V = 75^\circ$ 。多色性:  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  均为无色。

**物理性质** 颜色为无色、白、灰、棕、褐等。条痕白色, 透明或半透明, 玻璃光泽或树脂光泽, 有荧光。密度  $2.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 硬度 2.5。脆性破裂, 断口贝壳状, 断面较平整。解理[101]完全, [111]良好, [100]清楚。集合体为柱状, 双晶为斜十字状。

**溶解度和存在温度** 在水中的溶解度 0°C 时为  $6.9 \text{ g}/100 \text{ mL}$  水, 60°C 时为  $16.4 \text{ g}/100 \text{ mL}$  水。常压下受热分解, 在 120°C 下分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ :



在  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  体系中,  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度较小, 易于结晶析出。其存在的温度范围较宽, 低至 0°C 或在有压力的情况下高至 200°C 都有  $\text{NaHCO}_3$  结晶生成。在  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中或  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中, 由于高浓  $\text{NaCl}$  的影响, 在 -22°C 时仍有  $\text{NaHCO}_3$  结晶存在。

**产状** 主要在有充足  $\text{CO}_2$  供给的含  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的内陆碱湖或盐湖中沉积形成,  $\text{CO}_2$  可来自大气、微生物、矿物和热泉水。常与碱晶石、碳氢钠石共生, 形成巨大的矿层。

表 1-7  $\text{NaHCO}_3$  晶体中原子间距(Å)和角度(°)(Sharma, 1965)

C—O(1)	1.249	O(1)—C—O(2)	125.5
C—O(2)	1.275	O(1)—C—O(3)	119.9
C—O(3)	1.345	O(2)—C—O(3)	114.6
O(3)—H	1.07	H—O(3)—C	103.1
O(3)…O(2')	2.611	C—O(3)…O(2')	112.1
H…O(2')	1.56	O(3)—H…O(2')	165
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(1')$	2.477	$\text{O}(1') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(1'')$	84.5
		$\text{O}(1') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(1''')$	84.0
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(1'')$	2.442	$\text{O}(1') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2'')$	83.6
		$\text{O}(1') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2)$	84.3
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(1''')$	2.464	$\text{O}(1') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	162.6
		$\text{O}(1'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(1''')$	91.4
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(2'')$	2.385	$\text{O}(1'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2'')$	168.1
		$\text{O}(1'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2)$	86.0
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(2)$	2.425	$\text{O}(1'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	78.5
		$\text{O}(1''') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2'')$	86.4
$\text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	2.432	$\text{O}(1''') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2)$	168.2
		$\text{O}(2'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	92.5
		$\text{O}(2'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(2)$	93.7
		$\text{O}(2'') \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	113.2
		$\text{O}(2) \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}(3')$	98.2

### 1.3.3 碳氢钠石(Wegscheiderite)

**分子式**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$  或  $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{CO}_3)_4$

**相对分子质量** 358.01

**晶体结构** Fernandes 等(1990)采用自动四圆衍射仪对制备的  $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{CO}_3)_4$  即  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$  单晶进行了 X 射线研究, 结果证明晶体的结构含有两个  $[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]^{5-}$  链条, 其中  $\text{CO}_3^{2-}$  基团通过氢键连接,  $\text{Na}^+$  居于链条中间。图 1-3 示出一个晶胞包含物的立体图像。原子之间的距离和角度列于表 1-8。图 1-4 示出两个  $\text{CO}_3^{2-}$  基团中 C—O 键和氢键电子密度。

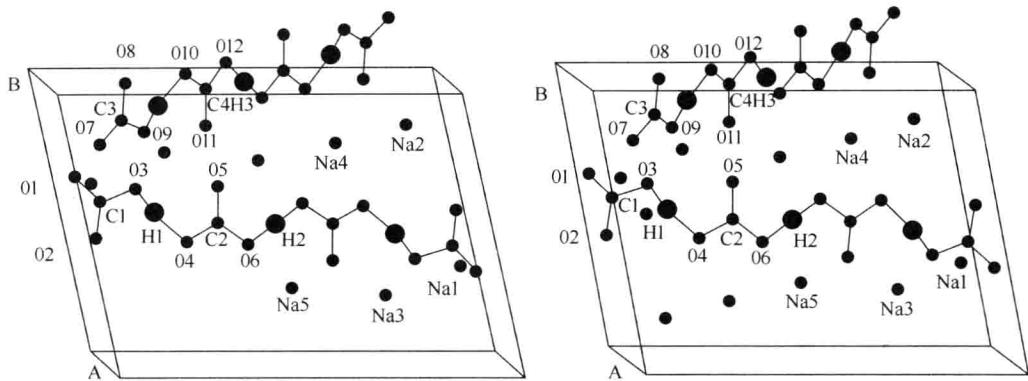


图 1-3  $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{CO}_3)_4$  晶胞包含物立体图像(Fernandes 等, 1990)

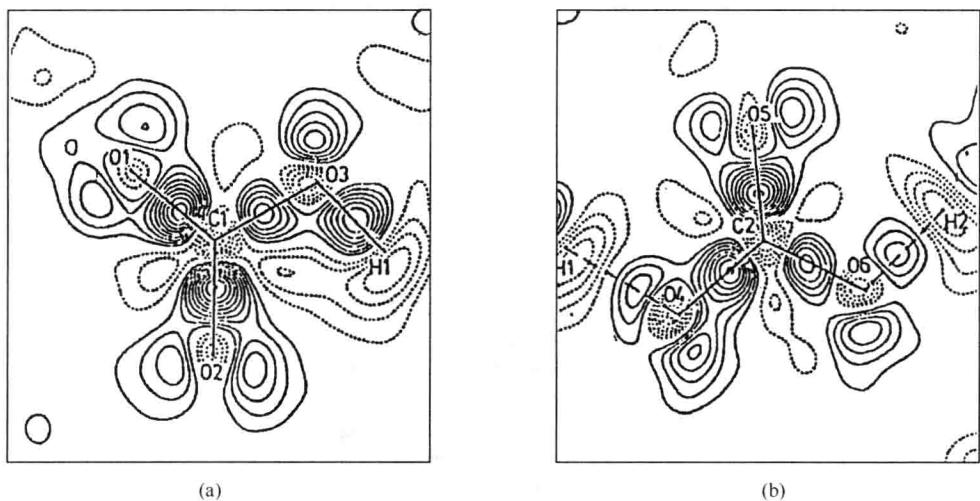


图 1-4  $\text{CO}_3^{2-}$  基团中 C—O 和氢键电子密度(Fernandes 等, 1990)

(图中等密度线间隔为  $0.05\text{e Å}^{-3}$ , 实线和点线分别代表正和负的密度线)

$\text{CO}_3^{2-}$  基团为三角形平面构型, 基团中任一原子与平均平面的距离只有  $0.007(1)\text{ Å}$ 。但整个  $[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]^{5-}$  链条并不完全处于一个平面,  $\text{C}_1-\text{O}_1-\text{O}_2-\text{O}_3$  平面和  $\text{C}_2-\text{O}_4-\text{O}_5-\text{O}_6$  平面之间夹角为  $4.0^\circ$ ;  $\text{C}_3-\text{O}_7-\text{O}_8-\text{O}_9$  平面和  $\text{C}_4-\text{O}_{10}-\text{O}_{11}-\text{O}_{12}$  平面之间夹角为  $7.9^\circ$ 。氢键的键长各不相同如:  $\text{O}_3-\text{H}_1-\text{O}_4$  键长为  $2.572(1)\text{ Å}$ ,  $\text{O}_9-\text{H}_3-\text{O}_{10}$  键长为  $2.597(1)\text{ Å}$ 。在  $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{O}_5$  原子之外各有一对电子密度峰, 在  $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_4$  和  $\text{O}_6$  原子之外也各有一个电子密度峰, 这些峰可能是氧的不成键电子所形成的。

根据 Brown(1988) 的研究晶胞中 Na 原子的配位数为  $4 \sim 8$ 。Fernandes 的研究结果表明  $\text{Na}-\text{O}$  原子间距范围为  $2.29 \sim 2.56\text{ Å}$ ,  $\text{Na}1$  配位数为 7,  $\text{Na}2$  配位数为 5,  $\text{Na}3$  至  $\text{Na}5$  的配位数为 6(如图 1-5 所示)。 $\text{Na}2$  有第 6 个相邻的氧原子  $\text{O}_4$ , 形成八面体构型, 但