JOURNAL OF SALT LAKE SCIENCE

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

(中国科学院盐湖研究所,西宁,810008)

摘 要 1957年中国科学院盐湖科学调查队在大柴旦盐湖地表卤水区内进行钻探。结果表明,在地表下 3.6-5.1米处有一层由碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐和淤泥形成的坚硬胶结层。该层岩芯样经系统的全化学分析、X-射线粉末衍射和结晶光学测定。确定该湖底硼酸盐是柱硼镁石(MgO • B₂O₃•3H₂O),这是除硼土之外,最早在该湖区发现的第一个天然硼酸盐矿物。

关键词 大柴旦盐湖 卤水 柱硼镁石

1957年中国科学院原学部委员柳大纲教授组织并亲自领导中国科学院综合考察委员会 下属盐湖科学调查队,于当年9月18日到达距离大柴旦盐湖仅数公理的大柴旦镇。当地已有 专业地质队-大柴旦地质队,按照地质部原苏联顾问尤金博士制定的方案,正在湖区外围进行 硼矿找矿工作.除硼土之外,一直没有找到任何一种天然硼酸盐矿物。柳大纲教授按排调查队 员们在对湖区进行初步踏勘,并对已有资料进行综合分析和研究的基础上认为:"既然大柴旦 盐湖区利用湖滨硼土生产硼砂已有多年历史,每年北山(达肯大阪山温泉沟)温泉水把数以百 吨计的硼带入湖表卤水:根据盐水体系物理化学原理推断,有可能在湖表卤水区的底部沉积中 找到天然硼酸盐"。为此,立即在湖表卤水区内布置了3个钻孔(位置见图1),随即使用轻便钻 具进行钻探。终于在2号钻孔发现,由硼酸盐、碳酸盐、硫酸盐和黑色淤泥胶结成的坚硬岩芯。 野外分析结果表明,该坚硬胶结层岩芯样酸溶物中含13.0% B₂O₃。收队回到北京后,1957年 低到1958年初,在中国科学院化学研究所盐湖组实验室内,对2号钻孔岩芯样进行化学分析、 热分析、X-射线粉末衍射和结晶光学数据测定。结果表明,该硼酸盐是柱硼镁石(MgO・B₂O₃ ·3H₂O)。这是大柴旦盐湖区除硼土之外,最早发现的第一个天然硼酸盐矿物。在此之后,陆续 在湖区发现多种硼酸盐矿物^[1,2,3,4]。

1 湖底硼酸盐沉积的发现

中国科学院盐湖调查队在该盐湖湖表卤水积水区内进行湖底盐沉积的钻探过程中,对 2 号钻孔岩芯进行分层取样。我们对该钻孔岩芯进行了系统分析,结果列于表 1。同时将表层卤 水的化学组成列于表 2。

从表 2 所列结果可见,该盐湖卤水含钠、钾、镁的氯化物、硫酸盐和硼酸盐。属富含硼的硫酸镁亚型盐湖^[5],即海水型硼酸盐盐湖。



图 1 大柴旦盐湖地表卤水区内钻孔布置图

表 1 湖底盐沉积的分析结果

	取样			- ਵਿ	将子重量	百分含量	t.			备	注
层次	深度 m~m	Na %	К %	М g %	Ca %	C1 %	SO₄ %	СО ₃ %	B ₂ O ₃ %	总盐量 %	酸不溶物 %
1	0.00~0.05	38.07	微	0.14	~	58.7	0.07	~	0.003	97.4	*0.02
2	$0.00 \sim 0.32$	33.43	微	0.58	\sim	50.0	4.28	\sim	0.07	88.4	*5.24
3	0.67~1.12	2.25	微	1.50	15.70	4.9	25.98	9.5	0.31	60.2	23.9
4	1.84~2.64	0.60	微	1.22	17.5	3.6	35.85	4.4	0.19	63.4	25.9
5	2.64~3.64	4.43	微	2.32	10.5	5.3	25.91	6.3	0.30	55.1	22.3
6	3.64~4.15	1.59	微	5.46	6.2	4.1	8.83	3.9	13.85	47.2	6.1
7	4.15~4.70	2.33	微	1.73	11.4	3.6	22.47	7.6	0.54	48.6	32.2
8	4.70~4.81	1.03	微	2.55	14.5	5.3	31.76	1.6	2.63	61.9	27.2
9	4.81~6.61	2.37	微	1.52	8.6	2.6	11.37	10.3	0.14	36.9	45.0

* 系水不溶物结果

表 2 地表卤水的化学组成

Tire 444 VIEL mitte	山舌	组份 (%)							
取件溫度	几里	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	MgSC	MgCl ₂	MgB_4O_7	K Cl	NaCl	总盐量
10°C	1.228	0.04	0.18	3.87	3. 31	0.26	1.07	19.37	28.15

从表 1 所列结果可见,表面为 32cm 厚的氯化钠新盐沉积所覆盖。从地表以下 32cm 到 6. 6 米深处,水溶盐的含量都不高,主要是含钙的碳酸盐和硫酸盐。值得注意的是从 3.64 米到 4. 15 米处 B₂O₃ 的平均含量达 13.85%,水分含量较其它样品都高,其它盐类含量却明显地低。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

2 湖底硼酸盐的化学式

为弄清该湖底硼酸盐层的组成,我们将样品 6(3.64~4. 15m)按下述步骤(1)进行处理,然后按步骤(2)进行化学分析,结果列于表 3。

从表 3 所列结果可见,该湖底硼酸盐是一种酸溶性含镁 的天然硼酸盐,伴生矿物主要是碳酸钙和硫酸钙。考虑到含 钙、镁的天然硼酸盐在水中的溶解度较碳酸钙和硫酸钙在水 中的溶解度为高^[13]。因此该硼酸盐的化学组成应该是从表 3 所列酸溶物的分析结果中除去碳酸钙和硫酸钙之后,剩余阳 离子克分子数与 B_2O_3 克分子数结合而成。为了进行该硼酸盐 化学式的计算,我们将表 3 中所列酸溶物的分析结果换算为 相应的克分子数值,结果列于表 4。

从表 4 所列结果可见:其中钙离子的克分子含量与碳酸 根和硫酸根的克分子含量的总和正好相当。而镁和三氧化二 硼克分子含量的比值为

 $B_2O_3/MgO = 0.197/0.189 \cong 1$

由此可见,该硼酸盐矿物是一种含结晶水的硼酸镁盐,其中氧 化镁与三氧化二硼的克分子比值为: $MgO:B_2O_3=1:1$ 化学式为: $MgO \cdot B_2O_3 \cdot XH_2O$

表 3 湖底硼酸盐分析结果

结里	组 份													
4 代)	Na	к	Mg	Ca	CI	SO ₁	CO3	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	水不溶物 (950℃)	酸不溶物 (950で)	总计・
水溶物	1.59		0.67	0.75	4.10	3.43		0.67				43.18		54.39
酸溶物			4.79	5.42		5.42	3.93	13.18					6.12	38.86
酸不溶物			0.09	0.95					4.36	0.02	0.67			6.09

* 299.44

表 4 湖底砌	酸盐酸溶	\$物分析结果
---------	------	---------

		组份							
口里	Мg	Ca	SO ₄	CO3	B_2O_3				
重量百分含量(%)	4.79	5.42	5.42	3.93	13.18				
克分子含量(M)	0.197	0.133	0.056	0.066	0.189				

3 湖底硼酸盐矿物鉴定

我们在记录湖底硼酸盐的差示热分析曲线后发现:从130℃、174℃开始的两个小吸热峰

样品处理步骤(1)

固	样
,	,
捣细	混和
,	r
定量 (约5	取样 0克)
	,
烘失 (10	水份
	称重后
研磨 (10(过筛)目)
	,
混和	备用

可能是由于石膏(CaSO₁•2H₂O)脱水过程所引起,从238C开始的那个吸热峰明显地相应于 该水合硼酸盐的脱水过程^[13]。

样品分析步骤 (2)



4 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

从表 5 所列湖底硼酸盐样的粉晶分析数据与我国某地产柱硼镁石的粉晶分析数据对比结果,显然该湖底硼酸盐矿物是柱硼镁石。进行粉晶分析时所用半径为 9.00cm 相机,铜靶。实验条件:30K V,电流 40mA,曝光 6 小时。

在显微镜下确定该硼酸盐是一种结晶小的柱状透明矿物,折光率的测定结果: No=1. 5658 Ne=1.5753

一轴晶,正光性。与柱硼镁石文献^[14]的对比结果列于表 6。

柱硼镁石的色散曲线见图 3。

表 5 湖底硼酸盐样的 X-射线粉末衍射结果

	湖底柱硼镁石		某地产			
	·混样			木	主硼镁石*	
I .	d_Å	1	d Å	I	dÅ	
8	8.665					
10	7.893			6	7.63	
8	5.824					
10	5.400	10	5.33	10	5.39	
7	4.525	2	4.50			
10	4.308			6	4.21	
2	3.966	1	4.05			
10	3.798	4	3.78	3	3.82	
3	3.587	5	3.56	3	3.61	
4	3.324			3	3.40	
8	3.140	8	3.13	9	3.15	
10	3.056					
9	2.882			4	2.844	
10	2.812	2	2.79			
6	2.680			1	2.694	
4	2.576	3	2.551	2	2.572	
1	2.479					
3	2.428	4	2.410	2	2.426	
10	2.308	9	2.298	9	2.314	
4	2.252	4	2.236	3	2,238	
3	2.220					
3	2.130	1	2.140	1	2.156	
6	2.039	5	2.043	6	2.055	
10	1.979	1	1,981	2	1.979	
10	1.894	6	1.895	6	1.880	
9	1.802	4	1.794	1	1.794	
1	1.783					
1	1.751	3	1.746			
1	1.714	2	1.715	1	1.729	
2 ;	1.663			1	1.648	
ψ.						
ŧ,	? 	表 6 湖底柱6	硼镁石的折	光率对比	-	
			产	地	_	
	シリノL 4 	湖底硼酸	盐*	斯塔斯弗尔特产[14]		
	No	1.565	8	1.565		

*该结果系闵霖生同志所测定,所用单色光波长为589.5mu.

1.575

1.5753

Ne

4 湖底硼酸盐的 形成条件

在确定该湖底硼酸盐是柱硼镁 石的基础上,我们将表1中所列湖 底盐沉积分析结果换算为相应化合 物的重量百分含量,结果列于表7。

将表 7 中所列不同深度盐类化 合物的重量百分含量绘制成图 4。

从表 7 和图 4 中所示结果可 见:地表是一层 32cm 厚的氯化钠 新盐沉积,往下氯化钠的含量却只 有百分之几。值得注意的是 32 cm 以下到 6.81 米深处,自上而下,湖 底柱硼镁石、碳酸钙、石膏和酸不溶 物的沉积过程与氯化钠和硫酸镁的 含量变化之间呈现非常明显的正弦 式沉积规律。(见图)



图 2 湖底硼酸盐的差示热分析曲线图:





序 号	盐类化合物的含量 (%)										
	CaCO ₃	CaSO ₁	NaC1	Na ₂ SO ₄	MgSO1	MgCl ₂	MgO • B ₂ O ₃	H ₂ O	总盐量	水不溶物	酸不溶物
1			96.8		0.09	0.48	0.005	3.4	97.4	0.02	
2			82.4	3.08	2.75		0.12	6.2	88.4	5.24	
3	15.9	31.8	5.7		1.46	1.92	0.50	15.0	60.2		23.9
4	7,3	49.5	1.5		1.16	3.60	0.30	9.2	60.4		25.9
5	10.5	21.4	8.7	3.05	11.00		0.48	24.0	55.1		22.3
6	6.5	12.2	4.1		0.29	2.21	21.88	44.8	47.2		6.1
7	12.7	21.5	5.9		7.64		0.86	18.2	48.6		32.2
8	2.67	45.0	2.6			7.40	4.16	11.5	61.9		27.2
9	17.2	5.9	4.3	2.12	7.28		0.22	18.8	36.9		45.0

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

7

据此我们认为湖底柱硼镁石可能是在湖区经历潮湿时期,接受大量淡水补绘之后转入干燥时期,由于蒸失水量大于补给水量,湖水浓缩到氯化钠泻盐析出之后,在经受补给淡水稀释过程中沉积出的镁硼酸盐,然后被覆盖埋藏的结果。

结 语

我们在对大柴旦海水型硼酸盐盐湖的湖底盐沉积进行研究过程中,使用化学法确定了中 国科学院盐湖调查队发现的湖底硼酸盐的化学式为

$$MgO \cdot B_2O_3 \cdot xH_2O$$

通过对差示热分析数据、粉晶分析数据和结晶光学数据的研究确定该湖底硼酸盐矿物是柱硼 镁石,分子式为

$$MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O_3$$

在对湖底盐沉积规律进行分析之后,我们认为湖底柱硼镁石的形成条件可能是,在湖区经历潮 湿时期,接受四周大量淡水补给之后,转入干燥时期,由于蒸失水量大于补给水量,湖水被浓缩 到氯化钠和泻盐析出后,经受补给淡水的稀释过程中沉析出镁硼酸盐,然后被覆盖埋藏的结 果。

参考文献

- [1] 钱自强,刘来保,××地区硼酸盐矿物的初步研究(未发表)
- [2] 曲懿华,韩蔚田,钱自强,刘来保,闵霖生,地质学报,1965,45(3):298-305
- [3] 曲懿华,谢先德,钱自强,刘来保,地质学报,1964,44(3):351-357
- [4] 谢先德,钱自强,刘来保:地质科学,1964,(3):91-99
- [5] М.Г. Валяшко, ДАНСССР, 1939, 23, 689
- [6] Beind Kann, Anal. Chem., 1957, (8):1210
- [7] J.F. Thomas, J. Am. Water Works assoc., 1954, (46), 257
- [8] Biedermann W. and Schwaryenbach G., Chimia, 1948, (2); 1
- [9] Руснов А. К., и Хитров В. Г., Зав. аб., X X II ,1957, (2):175
- [10] I. M. Kalthoff & E. B. Sandell, TextBook of quantitative inorg. Analysis third edition 332-333
- [11] ЮВМорагевского и Е. М. Петрвой, Методы Анализа рассолов и Солси Москва, 1964, 141-143
- [12] Hillebrand, Lundell, Brighs, Hoffman, Applied inorg, Analysis Second edition, 1955, 844-877
- [13] А. В. Николаев, Физико-Химическае изучение прирогных Боратов, 1974, 44-69, 123
- [14] Д.Ж. Д. Л. Эна, Э. С. Д. эна; Система Минералотим Том I. полутом I. Москова, 1953, 396

Discovery of Pinnoite from the Deposit of Dachaidan Salt Lake

Gao Shiyang. Liu Dagang

(Institute of Salt Lakes, CAS, Xining 810008)

ABSTRACT

Early in 1957. a scientific investigation team. Chinese Academia of Sciences. came to Dachaidan town and began to investigate the salt resources of Dachaidan salt lake. from a drilling bore in the surface brine area of the lake. it was found that from 3.6 to 5. 1m under the brine floor. there was a lager precipitation with hard material which consists of carborate. sulfate. borate and clay. The results of chemical analysis and X-ray powder diffraction showed that the borate is pinnoite.

Keywords Dachadan Salt Lake. Brine, pinnoite