

# 青海盐湖大规模盐业生产中的重大科学问题

高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

**摘要** 本文针对盐湖沉积的周期性、物理化学成盐作用和过程、盐湖资源开发利用中的地球化学工艺学以及盐湖企业在盐业生产活动中的灾害问题进行了探讨与回顾,提出了青海盐湖大规模开发、生产中应予以重视的重大科学问题。

**关键词** 盐湖沉积 资源开发 重大科学问题

青海盐湖中的钾、镁、硼、锂资源极其丰富,是亚洲、太平洋地区的天然盐化学品生产基地之一。高原盐湖海拔高,气压低,温差大,年蒸发量远大于降水量,是罕见的物理化学成盐环境,盐湖中过去的盐类沉积是以往气候的原始记录,盐湖资源对环境变化极为敏感。因此盐卤的开发利用远比固体金属矿要复杂。古今中外,盐湖资源开发利用过程中的经验和教训值得借鉴。青海盐湖在中国科学院和许多部门过去研究工作积累的基础上,钾肥厂一期工程(20万吨/年)已建成投产,80万吨二期工程即将动工兴建。在重视解决工程技术难题的同时,应当考虑对青海盐湖大规模盐业生产中重大科学问题的基础研究给予继续支持。

## 一、盐湖沉积的旋迴与周期性

### 1. 柴达木盐湖沉积的时代性与周期性

柴达木盆地盐湖沉积环境、沉积时代、沉积规律的研究表明具有明显的旋迴与周期性。

#### 1.1 柴达木湖盆中的沉积旋迴<sup>[1]</sup>

对察尔汗湖区钻孔 101m 深的岩芯进行研究认为,在距今 35000 年沉积物中,以淤泥和粘土为稀释沉积标志划分成 5 个(从老到新以 I—V 表示)沉积旋迴。

旋迴— I 在 26000B. P. 以前的沉积,由于钻孔深度不够,只反应该沉积旋迴的后期沉积,它是一套灰黑色粉砂质淤泥沉积,中部偶尔含石膏和石盐的微小晶体,结合<sup>14</sup>C 年代分析结果认为该旋迴— I 早期水质较淡,在 3 万年以后咸化,没有大量盐类析出。

旋迴— II 在 26000~22400B. P. 之间形成的沉积,下部沉积大量碳酸盐粉砂,粘土,随即出现沼泽相石膏淤泥,之后析出大量石盐,沉积旋迴比较完整,盐类沉积从碳酸盐开始,经硫酸盐而后进入氯化钠沉积。

旋迴— III 在 22400~15000B. P. 之间形成的沉积,下部沉积大量氯化钠,中间出现粉砂粘土和石膏粘土沉积。后期又出现含沙粘土和粘土夹层的石盐沉积。

旋迴— IV 在 15000~9100B. P. 之间形成的沉积,下部沉积大量粘土,接着是钾盐沉积。

旋迴— V 从 9100B. P. ~至今形成的全新世冰后期盐沉积,在冰期(沉积大量含石膏粘土)之后,形成含钾盐的粘土层,后期在沉积大量石盐之后,进到目前的钾盐沉积和局部水氯镁石沉积阶段。

柴达木盐湖从 I~V 沉积旋迴的特点是:淡化期越来越短暂,咸化的盐类沉积居主导地位,盐、泥沙互层频繁出现,反映了在干旱成盐条件下气候变化比较频繁。

## 1.2 柴达木盆地北部山间湖盆中的沉积旋迴<sup>(2)</sup>

从大柴旦盐湖 CK3-72 钻孔沉积剖面中的矿物分析、化学组成和<sup>14</sup>C 年代测定结果,认为该盐湖形成于距今 20000 年以前,盐类沉积超过 20m,分下部盐沉积和上部盐沉积,两者之间的稀释淡化期约在距今 7630~9600 年,可以进一步划分成以下 4 个盐类沉积旋迴。

旋迴—I 在距今 22000~16800 年之间形成的盐类沉积,下部为含 10%粉砂的粘土碳酸盐(90%),中间是 5%柱硼镁石的芒硝盐粘土石膏层,这里的硼酸盐形成于距今约 19500 年,上部是灰色或黑色石盐石膏粘土层。

旋迴—II 形成于距今 10500~16800 年之间,下部是大量的石膏碳酸盐粘土,中间是粘土石膏石盐层,最上部是石膏石盐层。

旋迴—III 距今约 10500~4610 年间,下部沉积(全新世冰期沉积)为含少量石盐(5%)的石膏粘土层,中部是石膏石盐粘土层,上部是含芒硝的石膏石盐柱硼镁石钠硼解石层。

旋迴—IV 从距今约 4610 年至今,下部是黑色含柱硼镁石的粘土石膏石盐层,中间是石膏粘土石盐层,上部是白色石盐新盐沉积。

## 2. 柴达木盆地盐湖的年变化

### 2.1 大柴旦盐湖地表卤水的年变化规律<sup>(3)</sup>

大柴旦盐湖地表卤水不同月份的化学组成在  $\text{Na}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  四元体系相图上的变化轨迹呈一个斜置三角形;斜边表示每年 4~9 月期间(蒸发季节),湖表卤水被蒸发浓缩而析出 NaCl 的过程。另一边表示每年从 10 月到翌年 1 月,浓缩卤水被湖区周边淡水稀释,在 NaCl 回溶的同时,卤水被冷冻而析出芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )的过程,第三边则表示每年 1~4 月期间,由于气温回升,大地解冻,补给水量增加,使石盐和芒硝大量回溶的过程。该三角形通过向量解析,成为近似矩形的四边形,表示夏季湖水被蒸发浓缩而析出 NaCl 的过程和冬季湖水被稀释使 NaCl 回溶的过程,入冬期间,湖水冷冻析出芒硝的过程,天气转暖期间,引起芒硝回溶的过程。随着年份的不同,三角形显然也发生相应的位移。

### 2.2 小柴旦盐湖卤水的年变化规律<sup>(4)</sup>

小柴旦盐湖不同季节卤水化学组成在  $\text{Na}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系相图中的变化,由于芒硝的析出和回溶而呈现周期性的往复运动。同时可以从水图上看到,湖水组成随着不同季节水温的变化,降水和地表淡水补给而呈现蝶翅形变化规律。

## 二、物理化学成盐<sup>(5)</sup>

地质学家们对天然盐的形成条件、过程和机制,提出过各种地球化学成盐理论,在对盐水体体系物理化学成果进行总结基础上,结合青藏高原盐湖沉积环境和盐类矿物共生组合的实际情况,在实验基础上归纳出下述物理化学成盐作用和过程。

众所周知,指导盐水体体系相平衡实验和计算的理论基础是相律,用于盐水凝聚体系的相律公式是  $F(\text{自由度}) = C(\text{独立组分数}) - P(\text{相律}) + 1(\text{强度因素温度 } T)$ 。可见,在盐湖中决定天然盐水体体系成盐的主要因素是温度  $T$  和独立盐份浓度  $C_i, C_j$  等。因此,在盐湖中应当存在着温度成盐、浓度成盐和盐份之间相互作用成盐的过程。

### 1. 温度成盐

盐水体体系热力学平衡态和非平衡态溶解度测定结果,可以表示成为  $T-C, T-C, -C_i$  的

相关几何图形——相图。其中,组份的溶解度温度系数( $ds/dT=K_c$ )是该组份的相关特征系数。盐水二元体系的  $K_c$  值,理论上可能有三种情况  $K_c=+m;0;-m$ (实数)。实际上却只能是正值或负值。可见,溶解度温度系数为  $+m$  的盐具有负温度成盐作用,也就是说在给定温度时,对某种盐的饱和溶液来说,可以采用降低温度的办法使之结晶析出水合盐或无水盐。反之溶解度系数为  $-m$  的盐具有正温度成盐作用,也就是说在给定温度时,可以从某种盐的饱和溶液中采用升高温度的办法,使之结晶析出水合盐或无水盐。

## 2. 浓度成盐

### 2.1 正浓度成盐

几千年前,古人就已观察并了解到山西解池(运城盐湖)中的正浓度成盐过程——即蒸发成盐过程,并在那里创造了卤水日晒制盐的绿色盐湖就地制盐工艺,正浓度成盐的含义是:在温度不变的条件下,使盐水溶液中盐分浓度增加的方式(通常采用蒸发介质水来实现),出现  $+\Delta C_1$  的情况下,结晶析出水合盐或无水盐。

最常见的例子是从盐水溶液中结晶分离氯化钠。 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  二元体系溶解度结果表明, $\text{NaCl}$  在水中的溶解度温度系数是正值,但却很小,采用在较高温度溶解达到饱和溶液,然后降低温度冷却结晶得到的固体量很少,不经济,因此,一般都采用高温蒸发结晶或天然蒸发浓缩结晶析出氯化钠。

### 2.2 负浓度成盐

对于固液同成分盐类化合物来说,按照热力学平衡溶解度的定义,盐水溶液是不可能存在稀释(不饱和)成盐。正是这样,长期以来,成盐地球化学家们和盐水溶液物理化学家们都不曾考虑,也没有谈到过,在实验室,在自然界是否存在负浓度( $-\Delta C$ ——稀释)成盐作用和过程。近年来,我们在研究“盐卤硼酸盐化学”过程中,用不同含硼浓缩盐卤的稀释实验结果证实,对青藏高原盐湖中的镁硼酸盐来说,确实存在着稀释成盐这一过程。

稀释成盐实验之一:含 4.28%  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  的氯化镁共饱和卤水的稀释实验<sup>[6]</sup>

大柴旦盐湖卤水经日晒,蒸发浓缩到含 4.28%  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  的氯化镁共饱和卤水,用蒸馏水按不同容积比进行稀释,室温放置过程中观察到加水稀释可以加速硼酸镁盐的析出,当卤水稀释到 10 倍以上时,溶液 PH 从 4.7(未稀释样)上升到 8.4,出现少数水解产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀,室温放置一星期后,从 No. 1 和 2 样中结晶析出  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;10 天后从 No. 3 样中结晶出章氏硼镁石;半年后在未稀释卤水和稀释样 No. 1 和 2 溶液底部都已析出  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ;从 No. 2 到 No. 7 的溶液中结晶析出多水硼镁石,将所有析出硼酸盐固相的上层清液转入另一容器内,继续在室温放置 5 年后,从浓缩卤水和 No. 1 溶液中继续析出  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,其它所有稀释卤水中析出的固相都是多水硼镁石,甚至在稀释度最大的两个溶液中,先前的水解产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  完全消失,形成粒度较大的多水硼镁石晶体。这时候的所有溶液已不再析出任何固相,可见最后溶液的组成是析出固相的平衡溶解度。

稀释成盐实验之二:含 2.95%  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  的共饱和卤水加水稀释实验<sup>[7]</sup>

将大柴旦盐湖浓缩卤水〔含 2.95%  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ , 29.93%  $\text{MgCl}_2$ , 2.81%  $\text{MgSO}_4$ , 0.2% ( $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ), 0.77%  $\text{LiCl}$ 〕,加水稀释,当溶液 pH 值升高到 8.3 时,析出少量  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,不同稀释卤水在室温放置 3 年后,未稀释卤水(No. 0)和 No. 1 溶液中结晶析出的是  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ;从 No. 2 溶液中析出的是  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ;从 No. 3~6 溶液中析出的都是多水硼镁石( $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot$

15H<sub>2</sub>O),值得指出的是, No. 7 溶液中先前析出的 Mg(OH)<sub>2</sub> 在室温放置 3 年后全部消失,形成几颗无色透明的多水硼镁石晶体,而最后一个稀释卤水中的 Mg(OH)<sub>2</sub> 却没有发生任何变化。

### 三、盐湖资源开发利用中的地球化学工艺学

人们在认识自然,最大限度利用自然资源,创造各种物质财富时,按照地球化学观点,通过各种方式将地球上的某种元素和/或它的化合物进行富集、分离和提取,在使用过程中再次将其分散,从而满足人们生活和工作中的需要,对无机资源而言,要求人们在生产中消耗的能量和为之付出的劳动(功)最小,使用寿命最长,也就是为人们作的功最大。

#### 1. 古代解池制盐中的地球化学工艺

据研究考证,由于冰期(7000~9000B. P.)来临给人们开采固体食盐带来巨大灾难,殷周甲骨文中的“\*”字象形描绘了四步晒盐工艺,卤水在第 1 步池中进行蒸发,在 2 步池中冷冻析出芒硝,在 3 步池中结晶氯化钠,把制盐苦卤储存在 4 号池中,经过 1~2 千年的实践,才形成古繁体“盐”字是“臣”、“人”、“卤”和“皿”复合而成)中所记述的三步晒盐工艺,人工汲卤在地平面上取土筑埕建成的三步池中进行晒盐,一步池用作蒸发浓缩,在二步池中析出白钠镁矾,三步池中结晶氯化钠。在晒盐过程中将不能食用的中间产物白钠镁矾自动沉积并堆积在太阳池底,在池底被抬高后,运来粘土,加高堤埕使晒池新生,再用,至今已形成 2 米多厚、储量 2 千多吨的白钠镁矾矿,这是我国古代非常典型的地球化学工艺过程。

#### 2. 察尔汗氯化钾生产中的盐湖原地工艺

1957 年在察尔汗盐滩发现光卤石和含钾卤水之后,开展含钾卤水的天然蒸发,隔离性太阳池建造。太阳池相分离光卤石工业性试验,已被普遍采用,察尔汗湖区蒸发量远大于降水量,当地又有淡水源,通过对 KCl—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 三元体系相图进行工艺解析,并通过实践,完成光卤石加水全溶日晒氯化钾的原地工艺,操作简单易行,成本低。

#### 3. 大柴旦盐湖卤水钾硼锂就地工艺

大柴旦盐湖是一个新类型硼酸盐盐湖,湖底硼酸盐(柱硼镁石和钠硼解石)可划分为:封闭性沉积和开放性沉积。后者可以与一般盐沉积、晶间卤水和地表卤水一道采用水溶开采,泵取湖水,利用太阳池相分离技术,夏季日晒析出氯化钠、泻盐和钾盐后,生产高含硼锂氯化镁浓缩卤水,入冬前,可将氯化钠阶段后期浓缩卤水适当稀释后贮卤越冬,析出并分离芒硝。含硼浓缩卤水加水稀释贮存越冬,可析出并分离多水硼镁石,或者加酸分离硼酸后,贮存越冬析出泻盐后,继续日晒浓缩,当锂盐在浓缩卤水中含量达到 2.5~3.0%LiCl,硫酸盐含量达到饱和时,结晶析出一水硫酸锂,采用化学法或浮选法分离硫酸锂。夏季日晒过程中析出的钾混盐,加水全溶后继续日晒相分离软钾镁矾,这样就形成无能耗,无污染的盐湖卤水综合利用的就地工艺。

### 四、盐湖企业在盐业生产活动中的灾害

#### 1. 古解池盐业生产中的汲卤晒盐

##### 1.1 从开采湖表盐沉积到灾害问题

在对古解池盐业生产发展进行技术性考古研究中推测,古人在 1 万年以前就从解池中手采氯化钠(像解放前青海茶卡盐湖采盐那样)以供食用,由于全新世冰期的来临,气候由干燥变得潮湿,年蒸发量比降水量明显减小,湖水被稀释,使表层盐类沉积消溶,给开采固体盐带来极大灾难。正是在与这样的自然灾害进行长期残酷的斗争中,在长期的实践中创造了汲卤晒盐的新工艺。

## 1.2 汲卤晒盐引起湖水的化学变质

人们最初汲取湖表卤水日晒制盐。然后将含有硫酸镁和氯化镁的老卤排放,返回湖水中,天长日久,导致湖水发生化学变质,最终使晒制的氯化钠不能食用,这样不得不进行晒盐工艺的改革。

解池汲卤晒盐工艺几经变革,大约在距今2千年前就已完成上述就地化学制盐工艺——在晒盐过程中将有害组份硫酸镁和硫酸钠,以白钠镁矾的形式沉积并堆积在池底,形成硝板矿,今天运城化工厂开采这些硝板,生产硫酸钠和硫酸镁化学品。

### 2. 察尔汗钾肥厂建设和生产中的灾害性经历

察尔汗达布逊湖东北湾在1962年发现大量新沉积光卤石矿后,化学工业部矿山司决定,开采这些光卤石矿生产氯化钾,几经考察,论证,决定建设年产5~10万吨的钾肥厂,不巧在1967年一场大水将这里的数百万吨新沉积光卤石消溶殆尽,从此这一方案变得无声无息,不得不考虑采用人工隔离性盐田日晒光卤石。

国家科委主任宋健于1987年来青海视察盐湖资源和产业过程中,到达布逊湖东北湾视察当时出现的大量新沉积光卤石,有人建议开采这些光卤石生产氯化钾。随即在这里出现多家小型地方钾肥厂,使用简易方法采集光卤石生产钾肥。为时不久,1989年一场比20年前更大的洪水不仅把正在采光卤石的人们冲散了,也把堆垛的光卤石和没有采收的光卤石全部消溶了。

### 3. 美国大盐湖大规模盐业生产过程中的灾害

美国大盐湖1965年组建大盐湖矿业和化学品公司。1972年建成年生产15万吨硫酸钾和25万吨硫酸钠的大型企业,在贝尔河湾建造大面积日晒盐场,犹他州立大学工程研究中心一直是在政府的长远规划财政支持下,对大盐湖的变化规律进行研究,根据研究结果预测,提前对前所未有的洪灾发生予警,在采取有效措施的情况下,1987年仍然由于大盐湖水位达到前所未有高度,贝尔河洪水泛滥,给大盐湖矿物和化学品公司造成巨大的灾害,冲毁日晒场,停产近3年之长,带来巨大的经济损失。

### 4. 卡拉博尔兹湾盐资源开发利用中的灾害性教训

卡拉博尔兹湾是里海东边的一个海湾,湾内蒸发量远大于降水和补给水总量,里海水通过一条宽几百米,长数公里的水道不断补给海水,蒸发浓缩形成盐湖,这里有一个硫酸盐联合企业利用盐沉积和卤水生产各种盐类产品。该企业竟然不顾科研部门(原苏联科学院莫斯科普通和无机化学研究所)提出的警告,断然于1980年在供水渠道上筑坝拦截里海水。致使海湾内原有地表卤水干枯,造成周围牧区草场的严重盐碱化,大批牲畜死亡,在这样的情况,不得不于1984年又将该堤坝炸毁,恢复原有的海水供水条件,周围的生态区至今仍未完全复原。

## 五、建议

青海盐湖20万吨钾肥厂一期工程已建成投产,80万吨二期工程将动工兴建。为解决工程技术难题,国家计委已批准筹建盐湖开发技术中心,与此同时,我们建议对以下重大科学问题的基础研究给予重视:

- (1)大规模盐湖企业生产活动对矿产资源影响的跟踪研究。
- (2)盐湖产业生产中重大灾害的予测、予报和予防。
- (3)青海盐湖硼锂化合物无能耗就地新工艺的基础研究。
- (4)高原盐湖地球化学成盐中热力学平衡态与非平衡态溶解度现象及其应用。
- (5)新类型盐湖中镁硼酸盐物理化学稀释成盐理论的研究。

(6)盐湖体系计算相图及其在盐湖企业自动控制中的应用。

这些研究不仅会对青海盐湖大规模产业的稳定生产和发展起重要作用,可望在成盐理论方面实现重大突破。

### 参 考 文 献

- [1] 张彭熹等,《柴达木盆地盐湖》,科学出版社,1987。
- [2] 青海省地质局大柴旦地质队,大柴旦盐湖地质勘探终结报告,1965。
- [3] 高世扬等,大柴旦盐湖的物理化学条件,《盐湖化学论文集》第二集,1994。
- [4] 李刚,朱黎霞,高世扬,小柴旦盐湖卤水的年变化规律,盐湖研究,1993,1(3),27。
- [5] 高世扬,天然盐成盐元素化学,青海化工,1986,第三期,1~3。
- [6] 高世扬,许开芬,李刚,冯九宁,含硼浓缩盐卤稀释过程中硼酸盐的行为,化学学报,1986,44(12),1229。
- [7] 高世扬,冯九宁,不同含硼浓缩卤水的稀释实验,无机化学学报,1992,8(1),68~80。

# The Important Problems in the Large—scale Development of Qinghai Salt Lakes Resources

Gao Shiyang

*(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences,  
Xining, Qinghai, 810008, P. R. China)*

## Abstract

The periodicity of salt lake deposits, physical—chemistry salt effection and processes, the Geochemistry technology of the utilization of salt lake resources and the disasters in salt industry have been discussed and reviewed, and the important sciences problems of the development and manufacture of Qinghai salt lakes resources in large scale were put forward.

**Keywords** Salt lake Deposites, Development of resources, Important science problems.