

青藏高原盐湖硼酸盐形成问题

孙大鹏 高章洪 王克俊*

(中国科学院青海盐湖研究所)

目前已知世界上硼酸盐沉积的类型有四种:1)与泉华沉积有关,2)与火山活动有关,3)与古盐矿床有关,4)与盐湖有关的。后者实际上也往往与温泉和火山活动有着密切的联系。

世界上盐湖中的硼酸盐主要分布在美国西部的加利福尼亚州和内华达州、南美西部安底斯高原的东侧(其中包括智利、秘鲁、阿根廷和玻利维亚等)和我国的青藏高原。我国青藏高原盐湖的硼酸盐无论在资源储量方面或在矿物种类方面都比其它地区丰富得多。

硼酸盐的成因问题,是个复杂问题。利用不同成分的水盐溶液进行人工合成曾获得了多种硼酸盐。然而利用天然含硼卤水进行研究,至今国外进行得尚少。在我国,高仕杨等人曾用浓缩盐卤进行冷冻和蒸馏水稀释,获得了三方硼镁石($MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$)、多水硼镁石($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$)和章氏硼镁石($MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$)。笔者曾利用柴达木盆地和西藏某些盐湖的不同浓缩阶段卤水模拟自然界条件进行了稀释、冷冻和静止存放等实验,自不同浓缩阶段的40余个卤水样品中获得了硼酸盐,其中有多水硼镁石和其它镁硼酸盐。

本文主要根据青藏高原盐湖硼酸盐分布特点及其矿物共生组合,结合实验所获得的结果进行讨论。由于水平和实验条件所限,不免会出现一些不妥之处望批评指正。

一、青藏高原盐湖硼酸盐的分布及矿物共生组合:

青藏高原盐湖分布在祁连山与冈底斯山-念青唐古拉山之间。尽管这些地区盐湖卤水中普遍含有较高的硼(B_2O_3 : 0.2克—4.9克/升),然而硼酸盐仅分布在祁连山南侧和冈底斯山北侧的许多盐湖中。这些盐湖明显地受着祁连山南大断裂和班公湖-怒江大断裂所控制。这是由于这些地带晚更新世以来富硼地热水(B_2O_3 平均含量为84.93毫克/升,最高达1516毫克/升)活动相当强烈,同时,富硼的酸性岩(尚有中性岩和碱性岩)也广泛发育,其 B_2O_3 含量最高可达2000ppm。

盐湖中的硼酸盐主要分布在其靠近温泉水或富硼水系补给的地带。这些地带可以是

*参加此项工作的尚有韩智明、刘青等同志。

湖滨沼泽，也可以是湖水较稳定的粘土沉积区。如大柴旦盐湖、小柴旦盐湖和西藏扎仓茶卡盐湖等。在时代上，主要分布在全新统的盐湖沉积物中，晚更新统仅见于部分盐湖的底部沉积物中。如大柴旦盐湖等（图1）。

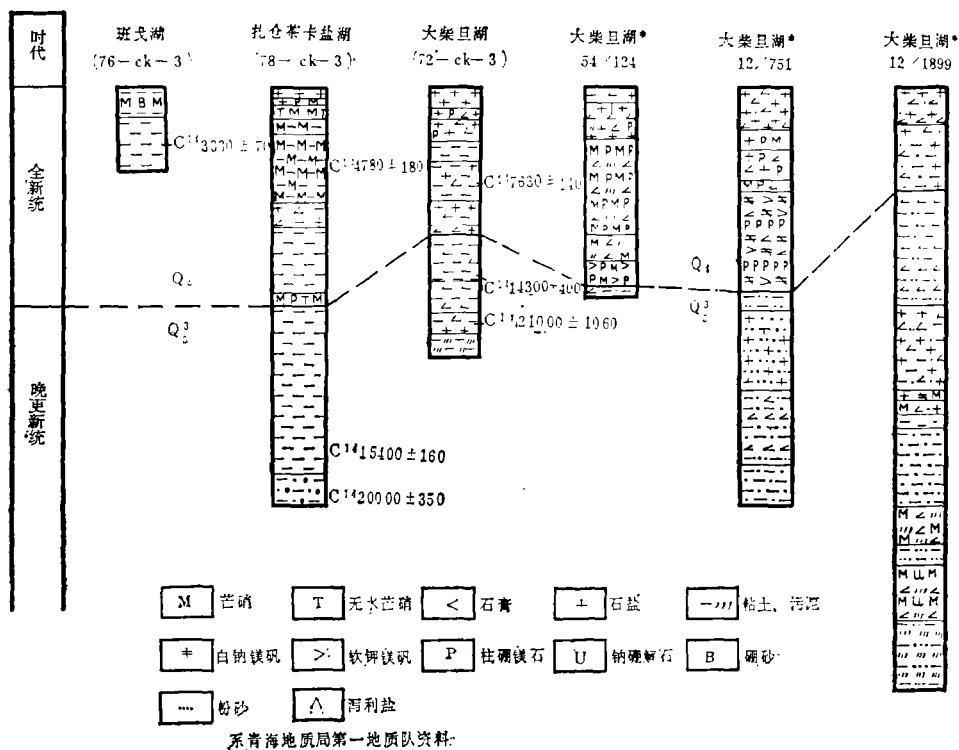


图1 青藏高原盐湖硼酸盐在地质时代上的分布 (1:200)
 Fig. 1 The distribution of borates in the salt lakes of Qinghai-Xizang Plateau at the geological age

本区盐湖中已发现的硼酸盐矿物有：硼砂、三方硼砂、钠硼解石、柱硼镁石、库水硼镁石、多水硼镁石、水方硼石、三方硼镁石、章氏硼镁石和水碳硼石等。其中硼砂、三方硼砂（次生）主要见于碳酸盐型的盐湖中。而柱硼镁石、多水硼镁石、库水硼镁石、钠硼解石及其它镁硼酸盐多见于硫酸盐型的盐湖中。后者在国外一般盐湖中较少见，多见于某些古盐矿中。在氯化物型盐湖中尚未发现有硼酸盐存在。

本区盐湖中的硼酸盐矿物常与粘土、碳酸盐和其他盐类矿物共生。硼砂和三方硼砂（次生）常与芒硝、无水芒硝、水菱镁矿、方解石、氯碳钠镁石、单斜钠钙石等共生。钠硼解石常与碳酸盐、粘土、石膏和芒硝共生。柱硼镁石常与钠硼解石和碳酸盐共生，也可与碳酸盐、石膏、石盐或白钠镁矾-泻利盐共生。库水硼镁石与多水硼镁石共生。

构成青藏高原盐湖硼矿的硼酸盐主要有：硼砂、钠硼解石、柱硼镁石、库水硼镁石、多水硼镁石等。矿层多呈透镜状、蜂窝状或层状和似层状，一般均具有工业开采价值。

二、青藏高原盐湖硼酸盐的形成问题：

本区盐湖硼酸盐的形成问题，也同样取决于硼的来源、富集及硼酸盐的形成条件。据前所述本区盐湖中的硼主要来自地热水和岩浆岩的淋滤风化。大柴旦盐湖，其南北侧的达肯大坂山与绿梁山广布的花岗岩类都具有相当高的硼含量，前者 B_2O_3 平均含量为 78ppm 后者平均含量为 124ppm，最高达 1400ppm。同时补给该湖的温泉水的 B_2O_3 含量也比较高（52—135毫克/升）。盐湖中硼的富集是随着湖盆水体的浓缩逐步增加，这可从本区盐湖卤水中硼含量与卤水比重的关系看出（图 2）。从盐湖卤水蒸发实验也可以得到证明（图 3）。至于硼酸盐的形成条件问题，从上述硼酸盐的矿物共生组合来看，

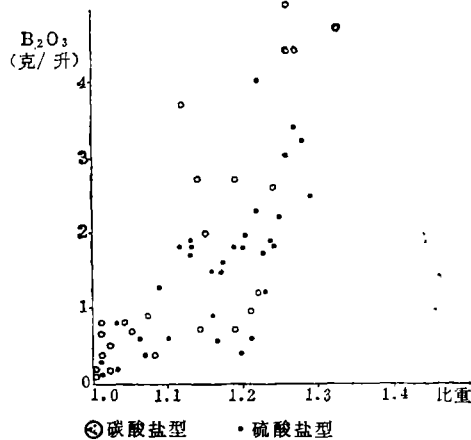
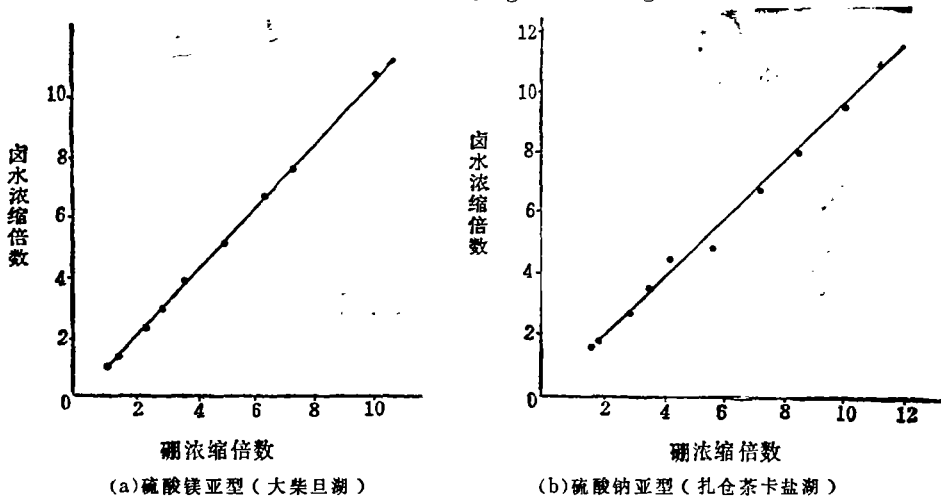


图 2 青藏高原盐湖卤水 B_2O_3 含量与比重关系

Fig. 2 The relation between B_2O_3 content and S. G. in the brines of salt lakes, Qinghai-Xizang Plateau



(a) 硫酸镁亚型 (大柴旦湖)

(b) 硫酸钠亚型 (扎仓茶卡盐湖)

图 3 卤水浓缩与硼的富集关系

Fig. 3 The relation between the concentration of brine and the accumulation of boron

可形成于不同盐类矿物所反映的卤水的不同浓缩阶段(图4, 5)。然而, 从某些盐湖含硼卤水的天然蒸发和等温蒸发实际过程中又未发现有硼酸盐析出, 看来硼酸盐的形成条件是相当复杂的。

| | | | | | | |
|------|-------|-------------|------|--------------|---------------------|-----------|
| 浓缩阶段 | 粘土 | 方解石— 菱铁矿 | 水菱镁矿 | 氯碳钠镁 石—芒硝 | 重碳酸钠石—芒打一天 然碱—芒硝 | 芒硝— 石盐 |
| 硼酸盐 | | | | | | |
| 硼砂 | ————— | | | | | |
| 钠硼解石 | ————— | | | | | |

图4 碳酸盐型水体硼酸盐析出的阶段

Fig. 4 The precipitating stages of borates in the waterbody of carbonate-type

| | | | | | |
|-------|--------|-------|-------|-------|--------------|
| 浓缩阶段 | 粘土—碳酸盐 | 石膏 | 芒硝 | 石盐 | 白钠镁矾 —泻利盐 |
| 硼酸盐 | | | | | |
| 柱硼镁石 | ————— | | | | |
| 钠硼镁石 | ————— | | | ————— | |
| 库水硼镁石 | ————— | ————— | | | |
| 多水硼镁石 | ————— | ————— | ————— | ————— | |
| 水方硼石 | ————— | ————— | | | |

图5 硫酸盐型水体硼酸盐析出的阶段

Fig. 5 The precipitating stages of borates in the waterbody of sulphate-type

为了探索硼酸盐的形成条件, 1974年以来曾在野外和室内利用某些盐湖不同浓缩阶段的天然含硼卤水进行了许多模拟实验。本文根据这些实验结果和硼酸盐在自然界所出现的矿物共生组合, 以及硼酸盐在自然界的产出情况讨论硼酸盐的形成问题。

(一) 掺杂作用 这种作用在自然界是相当普遍的。M. Γ. 瓦良什科称作混合作用。在两种不同成分和不同浓度的水体相互混合时, 也常带入些碎屑物质, 笔者称作掺杂作用。这种作用往往发生在湖盆边缘区, 或者盐湖出现的淡化阶段, 有时在泉水发育的湖滨地带也存在。由于这种作用不仅可以在湖盆中形成某些碳酸粘土、分散状的石膏、甚至某些杂卤石, 也可以形成某些与粘土、碳酸盐、石膏和芒硝伴生的硼酸盐沉积。如钠硼解石、柱硼镁石等(图1, 4, 5)。

为了摸清这种条件形成硼酸盐的可能性, 曾利用大柴旦盐湖和札仓茶卡盐湖的石盐、泻利盐和钾盐等不同浓缩阶段卤水, 加入泉水、温泉水和蒸馏水进行稀释实验(表1,

表 1 获得硼酸盐的原始样品及其化学组分
 Table 1 The initial samples and their chemical composition of the obtaining bortes

| 编号 | 样品来源 | 比重/°C | pH 值 | 百分化学组成 (重量%) | | | | | | | 相对指数 (M/100M) | | 卤水浓缩阶段 | 备注 | | | | | | |
|-------|-------------------|----------------|------|--------------|-------|-------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------------|------|---|-------|----------------------------|--------|---------|
| | | | | Na | K | Mg | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | B ₂ O ₃ | | | 总盐 | 2K ⁺ Mg ⁺ SO ₄ ²⁻ | | | | |
| 实—水 | 74年大柴旦湖 盐田卤水 | 1.390/17 | 4.99 | 微 | 0.09 | 10.02 | — | 24.73 | 3.67 | — | — | — | 2.19 | 41.4 | 0.26 | 91.20 | 8.54 | 水泻铁石 + 六水泻利盐 + 光卤石 + 不盐 | | |
| 碱—水 | " | 1.366/ 8.6 | 5.04 | " | 0.11 | 8.92 | — | 22.22 | 2.79 | — | — | — | 2.18 | 36.9 | 0.36 | 92.11 | 7.50 | 光卤石 + 六水泻利盐 + 石盐 | | |
| 实—18原 | " | 1.333/18 | 5.44 | 0.06 | 0.34 | 7.82 | 0 | 20.85 | 3.00 | — | — | — | 1.53 | 33.07 | 1.13 | 90.16 | 8.71 | " | | |
| 实—17原 | " | 1.2759/ 14 | 4.37 | 4.37 | 1.17 | 3.64 | 0.02 | 14.00 | 6.07 | — | — | — | 0.55 | 29.82 | 6.79 | 65.64 | 27.75 | 石 盐 | 同实—19原 | |
| 实—16原 | " | 1.275/14 | | | 1.17 | 3.64 | 0.02 | 14.00 | 6.07 | — | — | — | 0.55 | 29.82 | 6.79 | 65.64 | 27.75 | 石 盐 | | |
| 实—15原 | " | 1.246/15 | 7.15 | 5.69 | 0.79 | 2.18 | 0.02 | 13.98 | 2.77 | — | — | — | 0.179 | 25.61 | 7.81 | 69.53 | 22.66 | 石 盐 | | |
| 实—14原 | " | 1.301/16 | 6.43 | 1.09 | 1.91 | 5.91 | — | 17.44 | 1.47 | — | — | — | 1.13 | 31.98 | 7.62 | 77.46 | 14.92 | 泻利盐 + 石盐 | | |
| 实—13原 | " | 1.290/ 15.5 | 6.69 | 2.78 | 1.37 | 4.33 | 0 | 13.08 | 6.88 | — | — | — | 0.27 | 28.71 | 6.36 | 66.67 | 26.97 | 石 盐 | | |
| 实—12原 | 同实—15原 | 1.246/15 | 7.15 | | 0.79 | 2.18 | 0.02 | 13.98 | 2.77 | — | — | — | 0.179 | 25.61 | 7.81 | 69.53 | 22.66 | 石 盐 | | |
| 实—11原 | 大柴旦湖表卤水 | 1.2365/ 15 | 7.49 | 8.15 | 0.41 | 1.24 | 0.094 | 15.02 | 2.29 | — | — | — | 0.195 | 27.41 | 6.5 | 63.50 | 30.0 | 石 盐 | | |
| 实—10原 | 大柴旦湖盐田 | 1.289/9 | 6.69 | 3.144 | 1.48 | 4.45 | 0.006 | 14.53 | 6.28 | — | — | — | 0.693 | 30.584 | 7.12 | 68.54 | 24.31 | 石 盐 | | |
| 泉—1 | 大柴旦湖湖滨 泉水 (沟内) | | | | 25.78 | 19.29 | 37.9 | 68.4 | 63.4 | 60.7 | 9.7 | 12 | | 0.297克 /升 | | | | | | 单位为毫克/升 |
| 泉—2 | " 地表 | 8.34 | | 630.43 | 76.95 | 50.79 | 643.7 | 310.8 | 315 | 176 | 179 | | | 2.412克 /升 | | | | | | |

续表

| 编号 | 样品来源 | 比重/℃ | pH | 卤水化学组成 (重量%) | | | | | | | | 相图指数 (M/100H) | | 卤水浓缩阶段 | 备注 | |
|-------|----------------|-----------|------|--------------|------|--------|-------|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|--------|---------|------------------------------------|
| | | | | Na | K | Mg | Ca | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | [CO ₃ ²⁻] | CO ₃ ²⁻ | B ₂ O ₃ | 总盐 | | | 2K ⁺ |
| 泉—3 | " " 地表 | | 8.45 | 1007.7 | 94 | 198.72 | 1667 | 1030 | 272.6 | 79.18 | 282 | 4.13克/升 | | | 单位为毫克/升 | |
| 温泉水 | 大柴旦湖北大肯大阪山内 | | 8.62 | 312.04 | 29 | 20 | 480 | 164 | | | 52.8 | 1.058克/升 | | | | |
| 等扎—12 | 西藏扎仓茶卡盐湖卤水(浓缩) | 1.315/25 | 2.57 | 2.54 | 3.27 | 0 | 6.31 | 10.95 | | | 0.88 | 26.52 | 11.47 | 83.40 | 66 | 白钠镁矾+软钾镁矾+石盐 扎仓茶卡盐湖 |
| 等扎—13 | " " | 1.3299/25 | 1.71 | 2.35 | 4.19 | 0 | 6.24 | 11.89 | | | 1.23 | 27.61 | 9.17 | 52.80 | 38.08 | 白钠镁矾+软钾镁矾+泻利盐+石盐 卤水均系20℃等温蒸发实验中 |
| 等扎—14 | " " | 1.3441/25 | 0.65 | 2.09 | 4.66 | 0 | 6.17 | 10.82 | | | 1.46 | 25.85 | 8.05 | 57.88 | 34.07 | 软钾镁矾+泻利盐+石盐 所获得的样品 |
| 等扎—15 | " " | 1.346/25 | 0.21 | 2.04 | 5.10 | 0 | 6.66 | 11.68 | | | 1.72 | 27.42 | 7.3 | 58.63 | 34.07 | 软钾镁矾+泻利盐+钾石盐+石盐 |
| 等扎—17 | " " | 1.3629/25 | 5.5 | 2.02 | 6.41 | 0 | 8.58 | 8.15 | | | 2.97 | 28.76 | 6.87 | 70.40 | 22.73 | 泻利盐+钾石盐+石盐 |
| 等扎—19 | " " | 1.3593/25 | " | 2.25 | 6.01 | 0 | 8.11 | 3.21 | | | 2.58 | 28.61 | 7.81 | 66.34 | 25.85 | 同 上 |
| 翻土 | 大柴旦湖西岸滨 | | | 1.017 | 0.21 | 0.028 | 31.05 | 14.55 | 7.72 | | 3.31 | | | | | 系水溶测定 |

表2 稀释实验获得硼酸盐卤水的化学组成及其所析出的硼酸盐*

Table 2 The chemical composition of borate and borates precipitated in the diluting experiment

| 编号 | 样品来源 | 比重/水温 | pH | 卤水化学组成(重量%) | | | | | | | 相对数量(M/100M) | 析出的硼酸盐 | 开始析出时间 | | | | |
|--------|----------------|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|--------|--------|-------|-----------------|------------------|-------------------------------|
| | | | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | B ₂ O ₃ | | | | 总盐 | 2K ⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| 实-12混 | 实-12与温泉水1:1原混合 | 1.130/11℃ | 7.91 | 3.61 | 0.41 | 1.05 | 0.02 | 7.73 | 1.76 | 0.01 | 14.76 | 7.58 | 65.15 | 27.27 | 芒硝(低温) | 多水硼镁石 | 约4年 |
| 实-13混 | 实-13与温泉水1:2原混合 | 1.101/20℃ | 8.04 | 1.10 | 0.52 | 1.67 | 0.004 | 5.05 | 2.79 | 0.13 | 11.31 | 6.74 | 65.38 | 27.88 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约6年 |
| 实-14混 | 实-14与泉水1:2混合 | 1.110/17℃ | 7.75 | 1.47 | 0.71 | 2.25 | 0.03 | 6.75 | 0.04 | 0.43 | 12.08 | 8.83 | 90.72 | 0.4 | 芒硝(?) | 多水硼镁石 | 约4年 |
| 实-19混 | 19原与温泉水1:2混合 | 1.114/26℃ | 7.91 | 0.33 | 0.09 | 2.62 | 0.01 | 7.84 | 1.06 | 0.50 | 12.70 | 0.9 | 89.9 | 9.2 | 芒硝(低温) | 多水硼镁石 | 3—4个月 |
| 实-12终稀 | 实-12加10倍蒸馏水稀释 | 1.028/20℃ | 8.40 | 0.11 | 0.16 | 0.47 | 0 | 1.71 | 0.33 | 0.05 | 3.16 | 8.37 | 77.89 | 13.74 | 碳酸盐 | 库水硼镁石+多水硼镁石(?) | 约3—4年 |
| 实-14终稀 | 实-14加10倍蒸馏水稀释 | 1.032/20℃ | 8.41 | 0.01 | 0.14 | 0.66 | 0.01 | 1.81 | 0.31 | 0.11 | 3.58 | 5.43 | 84.59 | 9.98 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约2年 |
| 实-18终稀 | 实-18加10倍蒸馏水稀释 | 1.036/20℃ | — | 0.75 | 0.062 | 0.87 | 0.001 | 2.33 | 0.20 | 0.13 | 4.26 | 0.08 | 94.61 | 5.31 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约2年 |
| 实-19混稀 | 实-19加10倍蒸馏水稀释 | 1.011/20℃ | 8.14 | 0.06 | 0.01 | 0.26 | 0.001 | 0.78 | 0.100 | 0.05 | 1.27 | 0.9 | 89.9 | 9.2 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约3—4年 |
| 扎-12稀 | 扎-12加10倍蒸馏水稀释 | 1.032/25℃ | 8.56 | 0.21 | 0.31 | 0.27 | 0 | 0.64 | 1.02 | 0.07 | 2.52 | 11.51 | 47.83 | 10.66 | 碳酸盐 | 多水硼镁石(?) | 约半年 |
| 扎-13稀 | 扎-13加10倍蒸馏水稀释 | 1.033/25℃ | 9.00 | 0.17 | 0.24 | 0.42 | 0 | 0.62 | 1.19 | 0.12 | 2.76 | 9.17 | 52.80 | 38.08 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约半年 |
| 扎-14稀 | 扎-14加10倍蒸馏水稀释 | 1.034/25℃ | 8.55 | 0.06 | 0.21 | 0.47 | 0 | 0.62 | 1.08 | 0.15 | 2.595 | 8.05 | 57.88 | 34.07 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约半年 |
| 扎-15稀 | 扎-15加10倍蒸馏水稀释 | 1.035/25℃ | 8.58 | 0.63 | 0.32 | 0.54 | 0 | 0.69 | 1.12 | 0.22 | 2.85 | 7.3 | 53.63 | 31.07 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 约半年 |
| 扎-17稀 | 扎-17加10倍蒸馏水稀释 | 1.036/25℃ | 8.40 | 0.01 | 0.30 | 0.64 | 0 | 0.86 | 0.82 | 0.297 | 2.81 | 6.87 | 70.49 | 22.73 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 3—4个月 |
| 扎-19稀 | 扎-19加10倍蒸馏水稀释 | 1.036/25℃ | — | 0.01 | 0.225 | 0.60 | 0 | 0.81 | 0.92 | 0.25 | 2.86 | 7.81 | 56.34 | 25.85 | 碳酸盐 | 多水硼镁石 | 3—4个月 |
| 实-15终 | 泉水溶解硼土后与盐田卤水混合 | 1.152/17℃ | 6.85 | 4.31 | 0.62 | 1.58 | 0.07 | 10.56 | 1.93 | 0.33 | 19.45 | 8.39 | 69.97 | 21.64 | 芒硝(?) | 多水硼镁石 | 约3年 |
| 实-16终 | 盐田卤水与泉水混合溶解硼土 | 1.287/20℃ | 6.68 | 2.09 | 1.19 | 4.54 | 0.01 | 14.56 | 5.67 | 0.55 | 29.51 | 7.16 | 70.49 | 22.35 | 石盐 | 多水硼镁石 | 约3年 |

* 实-12混、实-13混、实-14混、实-19混、实-15终、实-16终均系在野外12°—10℃条件下进行,其他均系在室内进行。

2)。稀释后的样品矿化度很低,总盐量1.27—14.76%,比重1.01—1.13,一般相当于海水或海水析出石膏前后的浓度,有时在低温条件下可析出芒硝。 B_2O_3 含量为0.05—0.50%,pH值7.75—9.00,属弱碱性。这些实验所获得的硼酸盐主要为多水硼镁石(见表5)(图版I,1、2)。高仕杨等用浓缩盐卤加蒸馏水稀释曾获得章氏硼镁石和多水硼镁石。尽管实验中所获得的硼酸盐种类与自然界的不同,但说明了在掺杂作用条件下,在水体浓缩比较低的碳酸盐、石膏和芒硝析出阶段可以有硼酸盐形成。所获得的硼酸盐与自然界的差别,主要是由于掺杂后水体成分不同、埋藏后水体成分的改变,以及硼酸盐沉积后在漫长地质历史时期进一步改造所致。

在掺杂作用下硼酸盐析出的时间,与稀释后卤水中硼的浓度有关。如果其卤水硼含量相当高,可以比较快地析出。关于掺杂作用下形成硼酸盐的机理问题,看来应是稀释后卤水中 $MgCl_2$ 进一步水解,卤水pH值增高变为弱碱性,相应地其硼酸盐(根)存在的状态也发生改变,这样便使其过饱和的硼酸盐自卤水中析出。

有时,自然界不同成分的水体掺杂过程中,常伴随某些盐类矿物的溶解作用。如大柴旦盐湖东岸湖滨泉水溢出带,湖水与泉水掺杂混合的过程伴着地表硼土的再溶解作用。这样,掺杂混合后的卤水显然对硼酸盐的形成更为有利。笔者曾做过这方面的模拟实验,获得了多水硼酸镁石(表2)。

(二) 低温条件 低温条件对盐类矿物自卤水中析出有利,对硼酸盐的析出则更为有利。从硼酸盐的矿物共生组合来看,某些硼酸盐常与芒硝共生(图4,5),尤其是与芒硝和软钾镁矾共生,均属低温条件下的产物。实际上在大柴旦盐湖东部湖滨带地表冬季由毛细作用形成的由硼砂与芒硝、碳酸盐组成的硼土已证明了此点。

为了查明低温条件下硼酸盐析出的情况,笔者曾利用大柴旦盐湖卤水进行冷冻蒸发实验,利用西藏扎仓茶卡盐湖和奇林湖卤水进行冷冻实验。从这些实验中获得了多水硼镁石和其它微粒状硼酸盐(表3)。后者根据红外和X衍射分析、扫描电镜和化学分析结果尚难以确定其具体矿物名称(见图版I,3,6,7)。

B·E·格鲁什维茨基等人进行 $Na^+ // Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、B_4O_7 \cdot H_2O$ 体系研究时,在0℃条件下,曾获得硼砂与芒硝、重碳酸钠和石盐共生组合。这种情况与西藏碳酸盐型盐湖的硼酸盐共生矿物组合有一定相似之处,也说明了该区这些盐湖的硼酸盐也应在低温条件下形成的。

(三) 稳定条件 对于硼酸盐的形成,一般需要有一种稳定的水介质环境。从大柴旦盐湖和扎仓茶卡盐湖含硼卤水的天然蒸发和等温蒸发(25℃)实验来看,在卤水的浓缩过程中并未发现有硼酸盐析出*,因而硼含量随着浓缩倍数的增加而增加(图3)。这说明了介稳平衡条件下一般是不利于硼酸盐析出的。然而,我们将上述不同阶段的卤水放在封闭瓶内存放一定时间后(3个月至5年)则获得了硼酸盐(表7)(图版I,8)。另外上述的稀释实验和冷冻蒸发实验所获得的硼酸盐也是在实验后的一定时间内析出的(表2、3)。这些均说明了在一般情况下硼酸盐的析出都需要一个相当稳定的平衡条件。在自然界,这种稳定的条件主要存在于盐类沉积埋藏后的晶间卤水中,泥质

*在卤水中硼的浓度特别高,浓缩过程中将会有硼酸盐析出。

表 3 冷冻和冷冻蒸发实验获得硼酸盐卤水的化学组成及其所析出的硼酸盐

Table 3 The chemical composition of borate brine and borates precipitated in the freezing and freezing-evaporation experiments

| 编号 | 样品来源 | 实验条件 | 比重/温度 | pH | 卤水化学组成 % (重量) | | | | | | | 相图指数 (M100/M) | | 析出的硼酸盐 | 开始析出时间 | | | | | |
|--------|-----------------------|--------------------------|-----------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------|------|-----------------|------------------|-------------------------------|--------|
| | | | | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | B ₂ O ₃ | | | 总盐 | 2K ⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | |
| 扎一7 冷 | 扎仓茶卡盐湖浓缩卤水 | 冷冻 -25℃ ~ -30℃ | 1.355/25℃ | 1.90 | 5.48 | 2.04 | 3.7 | 0.006 | 10.5 | 1.4 | | | | 1.49 | 24.61 | 7.88 | 46.4 | 45.7 | 泻利盐 | 4 天内 |
| 奇一9 冷 | 奇林湖湖水浓缩 | 冷冻 -15℃ | 1.070/20℃ | 9.64 | 1.37 | 0.23 | 0.08 | 0.002 | 1.31 | 2.9 | 0.16 | 0.42 | | 0.08 | 7.55 | | | | 芒硝 | 2 天内 |
| 实一10 终 | 实一10 原与泉水 1:1 混合 | 冷冻蒸发 12℃ ~ -10℃ 以下 | 1.320/17℃ | 5.34 | 0.39 | 0.24 | 7.78 | 0 | 21.57 | 2.74 | | | | 0.82 | 33.52 | 0.86 | 91.01 | 8.13 | 泻利盐 | 约 3 个月 |
| 实一11 终 | 实一11 原与泉水 1:1 混合 | " | 1.261/17℃ | 7.09 | 4.74 | 1.14 | 3.46 | 0.03 | 14.54 | 5.35 | | | | 0.55 | 29.81 | 0.84 | 66.93 | 26.23 | 石盐 | 约 3 年 |
| 实一12 终 | 实一12 瓶 | " | 1.277/20℃ | 1.32 | 2.79 | 1.63 | 4.70 | 0 | 17.09 | 3.27 | | | | 0.50 | 29.98 | 8.37 | 77.89 | 13.74 | 石盐 | 约 3 年 |
| 实一14 终 | 实一14 泥溶解硼土至饱和 | " | 1.318/20℃ | 5.74 | 微 | 1.38 | 6.64 | 0.07 | 18.13 | 3.09 | | | | 1.12 | 30.41 | 5.43 | 84.59 | 9.98 | 泻利盐 | 约 3 个月 |
| 实一17 终 | 实一17 原溶解硼土 | " | 1.293/17℃ | 6.37 | 1.33 | 1.71 | 5.98 | — | 17.78 | 4.43 | | | | 0.06 | 31.83 | 6.93 | 78.34 | 14.73 | 泻利盐 | 约 3 个月 |
| 实一18 终 | 实一18 原与泉水 溶解硼土后相混合 | " | 1.362/20℃ | 5.15 | 微 | 0.02 | 8.73 | 0.01 | 23.3 | 1.93 | | | | 1.31 | 35.12 | 0.08 | 94.61 | 5.31 | 钾盐后期 | 约 3 个月 |

* 矿物名称有待进一步确定, 其 B₂O₃ 含量为 16—32%

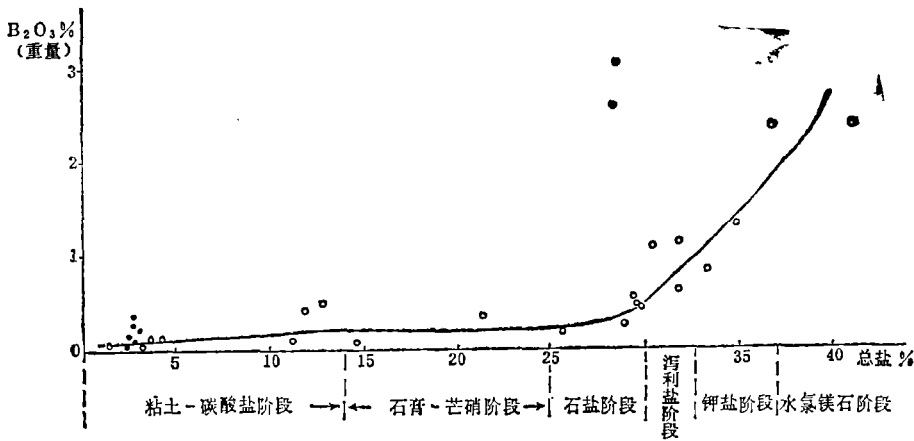
表4 静止存放实验获得硼酸盐卤水的化学组成及其所析出的硼酸盐
Table 4 The chemical composition of borate brine and borates precipitated in the unmoved-setting experiment

| 编号 | 样品来源 | 比重/水温 | pH | 卤水化学组成% (重量) | | | | | | | 相图指数(M/100M) | | | 卤水浓度阶段 | 析出的硼酸盐 | 开始析出时间 |
|--------|--------------|--------------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | B ₂ O ₃ | 总盐 | 2K ⁺ | Mg ²⁺ | | | |
| 实—12原 | 大柴旦的盐田卤水 | 1.246/15°C | 7.15 | 50.9 | 0.76 | 2.18 | 0.03 | 13.98 | 2.77 | 0.179 | 25.61 | 7.81 | 69.53 | 22.66 | 原水硼镁石 | 5年内 |
| 实—13原 | 大柴旦湖盐田卤水 | 1.290/15.5°C | 6.09 | 2.78 | 1.37 | 1.33 | 0 | 13.08 | 6.88 | 0.27 | 27.71 | 6.36 | 66.67 | 26.97 | 多水硼镁石 | 5年内 |
| 实—14原 | 大柴旦湖盐田卤水 | 1.301/16°C | 6.43 | 1.09 | 1.91 | 5.94 | — | 17.44 | 4.47 | 1.13 | 31.93 | 7.62 | 77.46 | 14.92 | 多水硼镁石 | 5年内 |
| 硫—水 | 大柴旦湖盐田卤水 | 1.366/8.6°C | 5.04 | 微 | 0.11 | 8.92 | — | 22.22 | 2.79 | 2.18 | 36.9 | 0.36 | 92.11 | 7.50 | 硼酸盐* | 约3—4个月 |
| 氯—水 | 大柴旦湖盐田卤水 | 1.390/23°C | 4.99 | 微 | 0.09 | 10.02 | — | 21.73 | 3.67 | 2.19 | 41.4 | 0.26 | 91.29 | 8.54 | 硼酸盐* | 约3—4个月 |
| 扎—17 | 扎仓茶卡盐湖卤水(浓箱) | 1.3629/25°C | 5.5 | 微 | 2.02 | 6.11 | 0 | 8.58 | 8.15 | 2.97 | 28.76 | 6.87 | 66.10 | 22.73 | 硼酸盐* | 约3—4个月 |
| 扎—19 | 扎仓茶卡盐湖卤水(浓箱) | 1.3593/25°C | 未测 | 微 | 2.25 | 6.61 | 0 | 8.11 | 9.21 | 2.58 | 28.61 | 7.81 | 65.34 | 25.85 | 硼酸盐* | 约3—4个月 |
| 硫—水*—1 | 硫—水析出硼酸盐的卤水 | — | 4.26 | 0.17 | 0.03 | 8.76 | 0 | 22.97 | 2.35 | 0.77 | 35.87 | 0.27 | 83.35 | 6.38 | 硼酸盐* | 继续析出 |
| 氯—水—1 | 氯—水析出硼酸盐的卤水 | — | 4.16 | 0.26 | 0.05 | 7.91 | 0 | 25.03 | 1.90 | 0.77 | 36.93 | 0.16 | 94.27 | 5.12 | 硼酸盐* | 继续析出 |

*系混合物，硼酸盐矿物名称待定。其B₂O₃含量为12—35%。

碎屑沉积物的孔隙水和裂隙水中，以及较深的稳定湖水中。因而，它们分别形成了：(1)低品位的浸染状盐类硼矿，如大柴旦盐湖湖底的石盐和芒硝硼矿层(含柱硼镁石和钠硼解石约5—10%)，小柴旦湖湖底的含柱硼镁石的碳酸盐结核等。(2)蜂窝状硼矿，如大柴旦盐湖石膏中的钠硼解石矿，小柴旦盐湖粘土裂缝中的芒硝—钠硼解石硼矿等，(3)层状硼矿，如小柴旦盐湖粘土中所夹的层状钠硼解石、扎仓茶卡盐湖地表的层状库水硼镁石等。从(1)(2)硼酸盐的产出情况，明显说明了它们是在其它沉积物形成后，才开始逐步形成的。这与我们所获得的上述实验结果是一致的。至于硼酸盐的种类则是由水体的成分和性质，以及矿物的次生变化所决定的。

(四)含硼卤水的类型、组成及其某些成分的相依关系 硼酸盐的形成是与卤水的化学类型、组成及硼与其他成分间的相依关系紧密相联的。正如前文所述，目前已发现的硼酸盐存在于碳酸盐型和硫酸盐型(包括硫酸镁亚型和硫酸钠亚型)水体(盐湖)中，在氯化物型盐湖(水体)中并未发现其存在。硼砂产于碳酸盐水体中，如西藏的班戈湖、郭加林湖和大柴旦盐湖湖滨泉水溢出带的硼土等。它与硼酸盐、水菱镁矿、氯碳钠镁石和芒硝等共生，说明它应在不同浓缩阶段不同组成的卤水中形成，但目前尚无充分的实验结果证明。镁硼酸盐主要发现于硫酸盐型水体(盐湖)中，如大柴旦盐湖、小柴旦盐湖和扎仓茶卡盐湖等。从其共生矿物组合看应形成于不同浓缩阶段(碳酸盐、石膏、芒硝、白钠镁矾-泻利盐等)的不同组成的卤水中。笔者上述各种实验的结果已证明此点(图6, 7)。从图7看，我们所获得硼酸盐的卤水组成点位于25℃Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺ // Cl⁻, SO₄⁻·H₂O五元体系介稳相图的软钾镁矾相区、白钠镁矾相区、泻利盐(硫酸镁)相区、光卤石相区和泻利盐、光卤石和水氯镁石共饱和点附近(即所谓的共

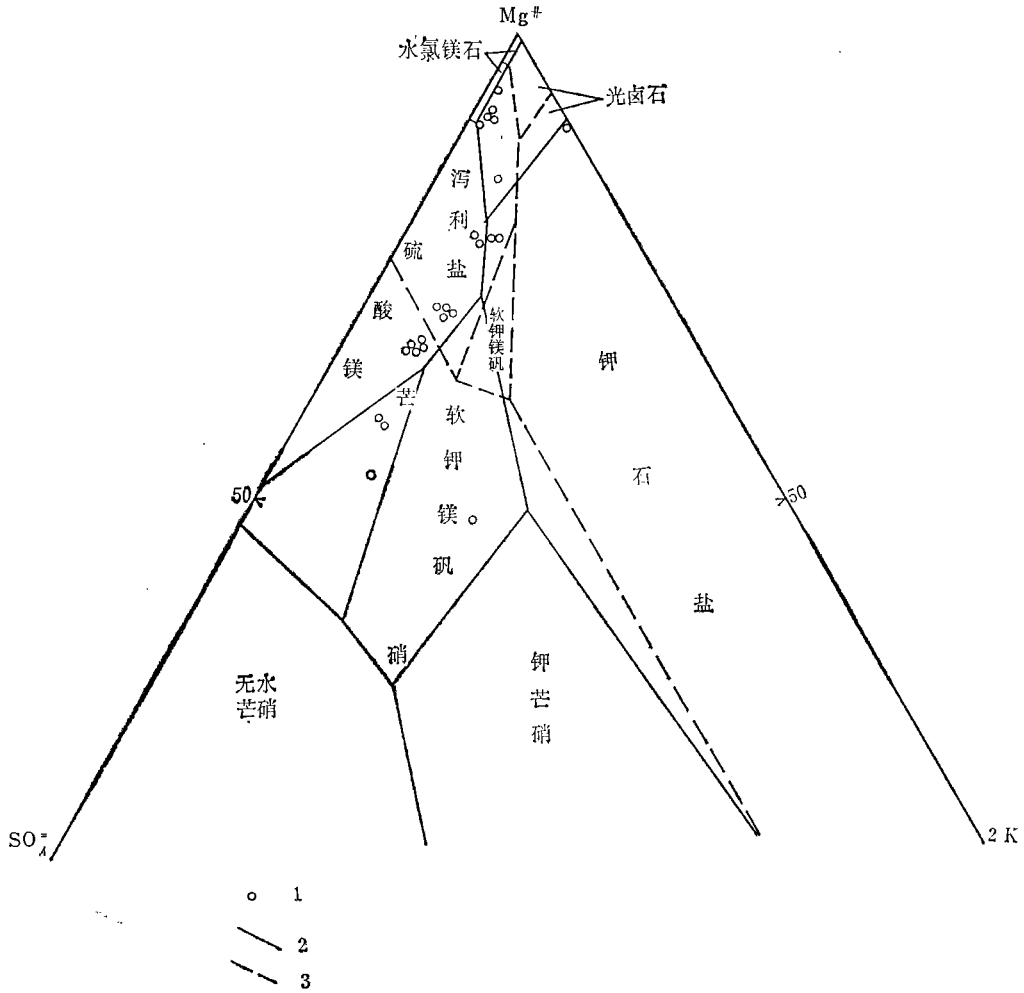


• 大柴旦盐湖析出硼酸盐的卤水样品 • 析出硼酸盐的西藏扎仓茶卡盐湖卤水样品

图6 析出碳酸盐卤水中B₂O₃含量与总盐量之间的关系

Fig. 6 The relation between B₂O₃ content and total salt in the borate brine

饱和和卤水,)远远超出前人实验所获得硼酸盐的卤水组成范围(仅在上述共饱和点获得),这是我们工作中新的发现。但这里值得指出,在我们实验中所获硼酸盐矿物种类与自然



1. 获得碳酸盐的卤水组成点 2. 25℃相图(据金作美资料)[13] 3. 0℃相图

图7 大柴旦盐湖和扎仓茶卡盐湖析出硼酸盐卤水在

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{++} \parallel \text{SO}_4^-, \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系相图中的位置

Tig; 7 The location of borate brine of the Dachaidan and Zhacang-Caka salt lakes on the equilibrium of the five systems, $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{++} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^-$

界有所不同,在泻利盐析出阶段以前的卤水中主要是多水硼镁石和库水硼镁石,在泻利盐析出阶段以后直至水氯镁石析出,所获得的是微粒状(2—4μ)硼酸盐,这类硼酸盐实际是混合物。根据X衍射和扫描电镜结果进行推断可能有多水硼镁石、钠硼解石(?)等(确切结果尚待于进一步研究)。因此,笔者怀疑柱硼镁石是否是从多水硼镁石进一步转化的呢?目前尚无实验结果证明。

1. B_2O_3 与总盐量的关系 随着卤水总盐量的增加,其 B_2O_3 含量必须随之增加,彼此间存在着一定的正向相关关系。经过电算处理,其相关方程为 $y = 0.3641 - 0.0575x$

+ 0.00238x² (y = B₂O₃, X = 总盐量)。相关系数为0.7563。

如果从硼盐系数($\frac{B_2O_3}{\text{总盐量}} \times 1000$)考虑, 实验中获得硼酸盐时, 一般为7 ± 或大于7 (6.78—105.69)。这种情况正与大、小柴旦盐湖卤水是一致的(表5)。这说明了自然界镁硼酸盐的形成, 也应处于这种系数范围。

2. B₂O₃与镁的关系 在镁硼酸盐析出时, 随着卤水中Mg⁺⁺含量的增加, B₂O₃含量也必须随之增加, 彼此间也存在着一定的正向相关关系。相关系数为0.904。相关方程为y = 1.2698 + 4.3276x (y = Mg⁺⁺, x = B₂O₃)。

如果从硼镁系数($\frac{B_2O_3}{Mg} \times 1000$)考虑, 实验中硼酸盐析出时所获得的数值为62.3—463.3。从实际情况看, 大、小柴旦盐湖卤水硼镁系数处于此范围之内, 其它盐湖亦有类似情况(表5)。后者系因其卤水中镁含量过低所致。

3. B₂O₃与pH值的关系 在实验过程中发现, 在含硼卤水稀释和浓缩时, 其pH值向碱性和酸性变化¹⁾。然而, 当硼酸盐析出时, 卤水中一定的B₂O₃含量是与一定的pH值相适应的。随着pH值降低(向酸性变化), B₂O₃含量必然随之降低, 或者相反。它们彼此间存在着一定的负向相关关系。其相关系数为-0.7563, 相关方程为: y = 0.3641 - 0.0575x + 0.0024x² (y = B₂O₃, x = pH)。大、小柴旦盐湖和扎仓茶卡盐卤水pH值为中性—弱碱性, 其含硼量较高, 因而在这些盐湖中均有硼酸盐沉积存在。

表5 柴达木盆地某些盐湖卤水含硼特征系数

Table 5 The characteristic coefficients of brine in some salt lake of the Chaidam Basin

| 系 数 区 | pH | 硼 盐 系 数 ($\frac{B_2O_3}{\text{总盐}} \times 1000$) | 硼 镁 系 数 ($\frac{B_2O_3}{Mg} \times 1000$) |
|-------------|------|---|--|
| 大柴旦盐湖 | 7.15 | 8.79 | 171.4 |
| 小柴旦盐湖 | 7.8 | 10.92 | 281 |
| 尕斯库勒湖 | 7.49 | 1.03 | 11 |
| 西台吉乃尔湖 | 7.70 | 2.98 | 72 |
| 东台吉乃尔湖 | 7.78 | 1.97 | 123.7 |
| 一里坪盐滩 | 7.32 | 2.2 | 29.8 |
| 巴龙马海湖 | 7.40 | 1.12 | 30 |
| 德尊马海湖 | 7.42 | 3.1 | 70 |

卤水中pH值不同, 其硼酸盐的存在状态(形式)也应该是不同的。M. Γ. 瓦良什科和A. A. 奥卓尔都曾论述了这方面的问题。笔者实验中获得硼酸盐是处于不同浓

1) 目前对这些现象有不同解释, 这里暂不讨论

阶段和不同pH值的卤水中。其硼酸盐存在的状态也应该是有所区别的,但这方面工作笔者尚未进行。不过,我们和高仕杨所获得的硼酸盐来看是有些区别的。在弱碱性—中性条件下,硼酸盐的晶形发育良好,主要为多水硼镁石,个别为库水硼镁石和章氏硼镁石。在酸性介质条件下,硼酸盐多呈微粒状,成分较复杂,有三方硼镁石、方硼石、以及多水硼镁石与其它镁硼酸盐(如氯化镁的镁硼酸盐复盐等,其矿物名称有待于进一步确定)。

由此可见,硼酸盐的析出不仅与卤水的水化学类型和组成有关,尚与其卤水中的硼含量、镁含量、总盐量和pH值有关。

除了上述控制硼酸盐形成的条件和因素外,尚有毛细蒸发作用的影响,像大柴旦盐湖湖滨带地表的硼土和卤水坑*周围析出的三方硼镁等就是这种作用产生的(图版I, 4)。

在此项工作中曾得到张彭熹、陈克遒、钱自强、李先永、许开芬和肖波等同志的指导和帮助,武汉地院北京研究生部和化工矿山地质研究所电镜室曾协助分析了样品,刘建华同志帮助清绘了图件,在此一并致谢。

(收稿日期1983年1月3日)

参 考 文 献

- [1] A. Д. 克山著,成思危译1962,硼酸盐在水溶液中的合成及其研究,科学出版社。
- [2] 高仕杨、李秉孝,1982,青藏高原盐湖硼酸盐,矿物学报,第2期。
- [3] 孙大鹏、高章洪、董继和1981,自天然卤水获得硼酸盐的初步研究,科学通报第21期(外文版1982, vol: 27, No: 6)。
- [4] Valyashko, M. G. & Spisiaguina, A. E., 1953, Experimental study of the genesis of borates of Lake Inder, in proceeding of IV meeting on experimental mineralogy and petrography, Vol: 2, Moscow. Academy of the USSR.
- [5] Лепешков, И. Н. 1979, "Компленое испльзование минеральсырья" Но: 7.
- [6] Здановский, А. Б. Ляховская Е. И., Шлеинович Р. З. 1954, Справочник по растворности соляных систем, Том II СОСХИМИЗДАТ, ЛЕНИНГРАД, СТР 1086.
- [7] Крайнов С. Р. 1964 Гидрохимический метод поисков месторождений бора, ИЗДАТЕЛЬСТВО НЕДРА СТР. 41-42
- [8] Озол, А. А. 1976 Литология и полезные ископаемые Но: 3, СТР. 60-74.

*卤水坑内的卤水总盐量为12.16克/升 Mg^{+2} : 0.8克/升, B_2O_3 : 2.1克/升属硫酸镁亚型。坑内正析出石膏。

THE ORIGINS OF BORATES IN SALINE LAKES, QINGHAI-XIZAIG PLATEAU

Sun Dapeng Gao Zhanghong and Wahg Kejun

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica)

Abstract

This paper dealt with the origins of borates in the saline lakes of Qinghai-Xizang plateau mainly on the basis of the characteristics of the borate distribution, the paragenesis mineral group and some results of our experiments.

1. The distribution and paragenesis mineral group of borates in the saline lakes of Qinghai-Xizang Plateau

Borates are mainly distributed in a lot of saline lakes from the southern side of the Qilian mountain to the north side of the Gangdisi-Tanggula mountains. As to the age, most of them exist in the Holocene sediments (up to now, borates have been precipitating in some salt lakes yet), but only a few of them in the Late Pleistocene. However, they are mostly concentrated at the side of lake-basin supplied with hot spring water.

In the salt lakes of this area, the discovered borates are as follows: tincalconite, ulexite, pinnoite, kurnakovite, inderite, hungchaoite, hydroboracite, trigonomborite and carboborite etc. Among them borax and tincalconite (secondary) are mainly found in the salt lakes of carbonate-type, and the pinnoite, kurnakovite and other Mg-borates in those of sulphate type.

Borates are always in paragenesis with clay and various saltminerals. Borax and tincalconite (secondary) are always associated with mirabilite, thenardite, hydromagnesite, calcite, northupite, thermonatrite, and soda. Ulexite with carbonate-clay and mirabilite. Pinnoite is always associated with ulexite and may also be associated with carbonate, mirabilite, or bloedite-epsomite. Kurnakovite is always associated with inderite and the both letters can form a single ore-layer respectively. Borates can be formed in the different concentrating-stages of saline lakes.

2. The origins of borates in the saline lakes of Qinghai-Xizang Plateau

In the Qinghai-Xizang Plateau, the geothermal activity is very strong, and the geothermal water (hot spring water) contains a lot of boron (B_2O_3 being 84mg/l on the average, the maximum 1561mg/l). The acid rocks (neutral rocks and basic rocks) are well developed there. Their B-content is higher (the maximum content of B_2O_3 up to 2000 p. p. m.), so that it can provide abundant substance resources for the boron concentration and borate formation in the saline lakes of this area.

Besides, since the Late Pleistocene the Qinghai-Xizang Plateau has been rapidly rising up, the climate gradually turning to cold and dry. It is helpful to provide advantageous conditions for the formation of saline lakes and their borates.

In order to find out the forming conditions of borates, we have simulated the natural condition to carry out the experiments of diluting, freezing evaporation, freezing and unmoved-setting using the brines, spring water and hot spring water taken from Dachaidan Salt Lake ($MgSO_4$ -subtype), Zhacang-Caka Salt Lake (Na_2SO_4 -subtype) and Jilin Lake (carbonate type) and the distilled water. Borates have been obtained from over 40 samples. Inderite is predominant and there are also kurnakovite, as well as other Mg-borates.

They appeared at the different stages of the brine concentration.

(1) Mixing action:

The borates associated with clay carbonate, gypsum and mirabilite would be formed when they were distributed in the belt supplied with external water and the lake water was at the diluting stage.

(2) The condition of low-temperature:

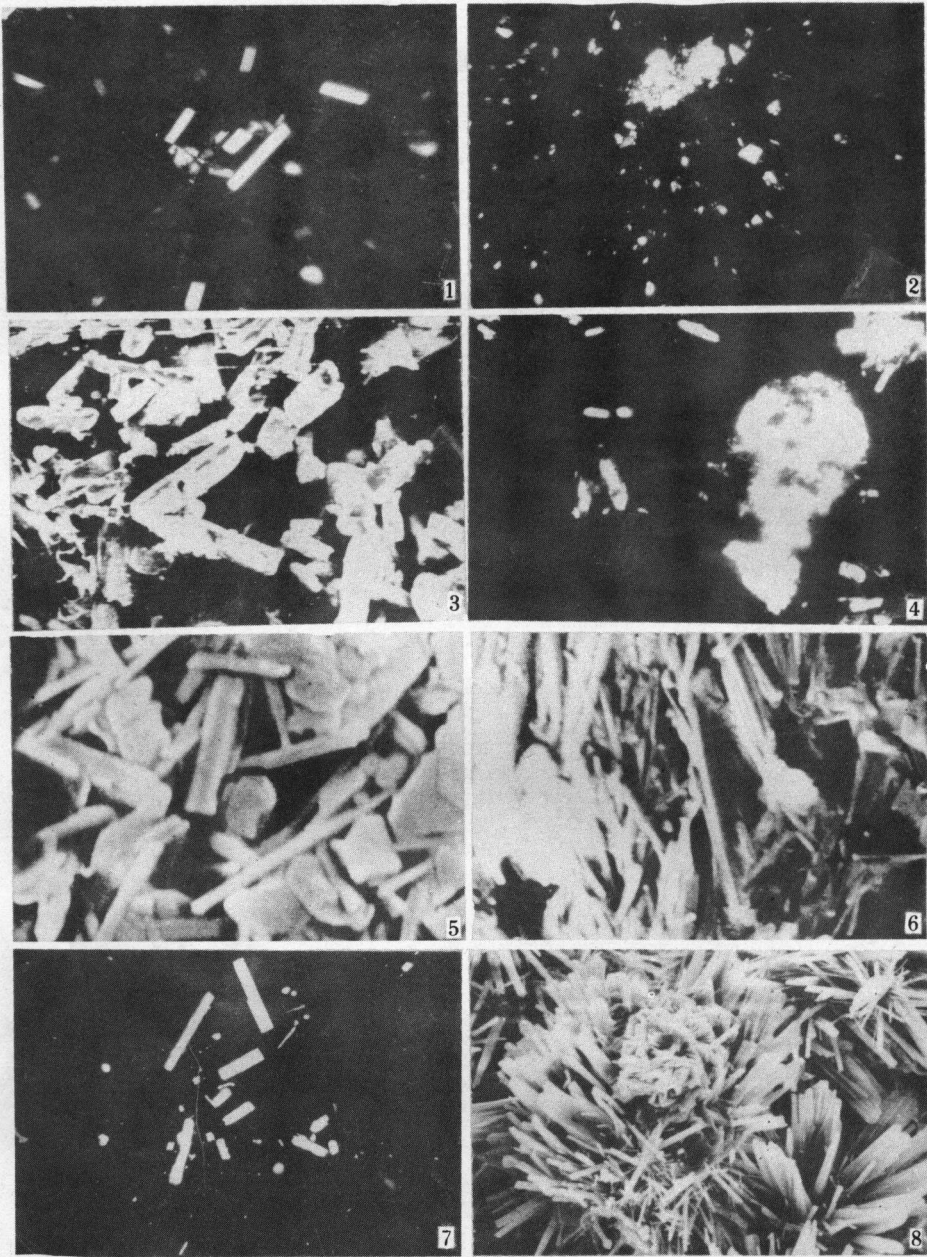
It may impel and speed up the formation of borates under the low-temperature condition. Generally, the borates in paragenesis with low-temperature minerals of mirabilite etc. should be formed under this condition.

(3) Stable condition:

Generally, the formation of all the borates requires a rather stable environment (i. e. stable equilibrium condition) except the extreme high-content of boron in brines. For example, after having buried the salt sediments the borates were separated from intercrystal brine, pore water and interstitial water in the salt sediments.

(4) The type and composition of B-bearing brine and the correlation between boron and other components in the B-bearing brine decide to a certain extent the species and paragenesis mineral group of forming borates, Especially, the Mg-borates might be formed in the sulphate-type water-bodies of the different concentrating stages and compositions.

The difference between the borate species obtained from the experiments and the nature mainly results from the difference of brine composition and the latter alteration of brine composition, as well as the latter secondary change of minerals.



1. 多水硼镁石, 正交 2×63 倍。 2. 多水硼镁石, 正交 2×63 倍。 3. 多水硼镁石, 扫描电镜 $\times 640$ 。
4. 多水硼镁石及其他矿物, 正交 160。 5. 多水硼镁石和其他硼酸盐(名称待定), 扫描电镜 $\times 5000$ 倍。
6. 硼酸盐(名称待定), 扫描电镜 $\times 2500$ 倍 7. 奇林湖卤水(冷冻析出)多水硼镁石, 正交 2×63 倍。 8. 硼酸盐(名称待定), 扫描电镜 $\times 500$ 。