

盐卤硼酸盐化学 XXIII.

小柴旦盐湖地表卤水常年性变化规律

李 刚 朱黎霞 高世扬

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 通过对小柴旦盐湖地表卤水现场进行观测, 取样分析和相图分析, 研究了小柴旦湖水年变化规律. 在不同季节, 随着气温的变化, 湖水呈现芒硝析出与回溶的变化规律.

关键词 湖水 气温变化 芒硝 析出与回溶

小柴旦盐湖位于柴达木盆地北部的一个小型山间闭流盆地内, 北临绿草山, 南面锡铁山, 西北是绿梁山, 距大柴旦镇约 35 公里. 该湖是卤水湖, 积水面积约 36km^2 , 它与西边的大柴旦盐湖同属于硫酸盐类型的硼酸盐盐湖. 湖底主要盐类沉积有: 石盐(NaCl)、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、钠硼解石($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)和柱硼镁石($\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等多种盐类矿物. 盐类沉积最深达 10m 以上. 卤水中除钠、钾、镁的氯化物和硫酸盐之外, B_2O_3 含量最高可达 0.25%, LiCl 含量却只有 0.007%.

过去大柴旦化工厂和青海化工厂生产硼砂和硼酸所需原料就取自小柴旦盐湖, 利用小柴旦盐湖卤水, 用太阳池相分离技术生产芒硝和食盐, 获得高含硼浓缩卤水, 生产硼酸, 可能是一个有潜在意义的课题. 我们进行小柴旦盐湖地表卤水常年性观测工作, 是为了弄清小柴旦盐湖卤水的浓缩和稀释过程以及相应的化学组成变化规律. 这对该湖区盐类沉积, 特别是硼酸盐的形成演化和盐类分离提取都具有十分重要的意义.

1 湖表卤水的观测取样

小柴旦盐湖区与大柴旦盐湖区相邻, 根据大柴旦气象资料, 日气温变化和年气温变化较大^[1]. 这对湖区地表卤水会产生明显的影响. 湖表卤水水深年变化在 50~100m. 从 1987 年 9 月开始在大柴旦化工厂第十二号采矿区堤埝边 10m 处设立一个观测点(见图 1), 树立有直径 38.1mm, 长 2m 的钢管. 在钢管的表面涂上防锈漆, 在防锈漆表面涂有红白相间 5cm 的标格, 作为水位标杆. 可以在堤埝上直观地看到水位升降变化.

对小柴旦盐湖卤水进行三年多的常年性连续观测, 每一个月取一次卤水样, 同时记录气温水温, 测定卤水密度, 并测量标杆顶端到水面的高度, 取第一次测定的标杆高度作为相对的标高零线, 用以了解水位升降变化规律.

2 样品处理与分析

从小柴旦盐湖卤水区采集的卤水样品, 如果在放置过程中有盐析出, 先放在温热水中进行回溶, 然后使用铺有定性滤纸的漏斗进行过滤. 取需要量的卤水在天平上称重, 把样品定量转入 500ml 容量瓶中进行定量稀释, 摇匀备用.

我们采用《卤水和盐的分析方法》^[2]一书中的下述分析方法:四苯硼化钠重量法测定钾;氨羧络合滴定镁和钙;硝酸汞络合滴定氯;硫酸钡重量法测定硫酸根;硼采用甲基红指示剂,调整溶液酸度,酚酞作指示剂,加入甘露醇后,用已知滴定度($T=B_2O_3g/NaOHml$)的碱液进行滴定;采用原子吸收法测定锂;钠的含量用差减法进行计算。

3 结果讨论

3.1 湖水温度的变化

由图 1 中的变化可见,最高水温出现在 8 月份,其数值高达 $21.5^{\circ}C$,最低水温出现在元月中旬,其数值低达 $-17^{\circ}C$ 。根据两年多的观测记录结果,可将其年变化分为三个阶段:

第一阶段,从元月份到 2 月底或 3 月初,在此期间地表卤水温度随大气温度回升,而缓慢上升,上升幅度较小。

第二阶段,从 3 月初到 8 月中旬,在此期间地表卤水温度随大气温度迅速而急剧升高。

第三阶段,从 8 月中旬到翌年元月,在此期间地表卤水温度随大气温度变冷逐渐下降。

3.2 湖水密度的变化

从图 1 中可以看到,地表卤水密度随月份的变化规律。从 3 月初到 7 月底或 8 月初,湖水密度增加较快,7 月份密度达到极大值。9 月以后到翌年元月,湖水密度一直在减小。元月到 2 月底,卤水密度基本不变,3 月份以后湖水密度又逐渐开始增加。

3.3 湖区水位的变化

为了解盐湖水位自然变化,本文收集 1988 年到 1989 年间大柴旦气象资料,并进行整理和综合分析绘于图 1 中。可以看出,湖区水位上涨和下降与柴旦地区降雨量关系不太大。湖水每年一次上涨,发生在 8 月到 9 月之间,最高水位出现在 9 月份。水位发生一次下降,从 6 月到 7 月初之间,最低水位出现在 7 月份。

3.4 湖表卤水化学组成的变化

3.4.1 湖水化学组成随月份的变化规律

由图 1 可见,芒硝从 2 月份开始随湖水温度升高,逐渐回溶,到 6 月底达到最高值 $5.73\% Na_2SO_4$ 。7 月以后由于周围冰雪融化和地表淡水汇集于小柴旦湖区,使湖区水位升高,湖水稀释,芒硝含量降低。但气温较高,随着湖水蒸发浓缩,卤水中芒硝组成尚未达到最高含量。9 月份随着气温下降,开始析出芒硝。一直到翌年元月底,湖水中芒硝含量达到极小值 $0.37\% Na_2SO_4$ 。三氧化二硼、氯化钾、氯化钠和氯化镁的含量随月份的变化基本上一致,一年四季都处于未饱和状态。从 9 月到翌年 7 月底这一期间,各组份逐渐增加。从 8 月份开始降低,9 月份达到最小值之后又回升。至此湖水组成又开始一年一度的循环变化。

3.4.2 卤水组成在四元交互体系相图上的变化

我们把 1987 年 9 月到 1989 年 9 月期间的湖水组成表示在 $Na^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 四元交互

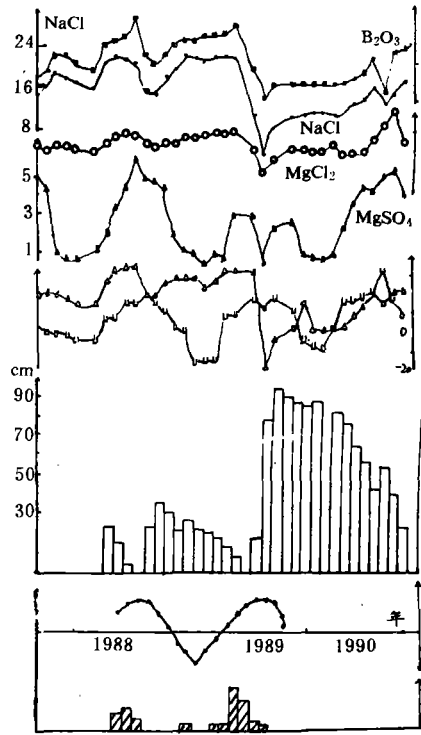


图 1 浓度水位水温组份与时间的关系

水盐体系 25℃和 0℃溶解度相图 3 中。从图 3 所示结果可以看到,湖水组成点在相图中随季节而移动的轨迹,在 0℃相图中的芒硝相区内,沿芒硝固相点与盐水组成点连线的直线 AB 上移动。每年从 2 月份开始,随着湖水温度的回升,芒硝开始回溶,直到 6 月底。在此期间湖水组成在相图中从 B 点返回到 A 点。从 6 月到 9 月期间湖水组成基本上停留在 A 点附近。9 月份以后,随着气温变冷,湖水温度开始下降。到翌年元月底,冷冻析出大量芒硝,卤水中硫酸根达到最小。在此期间,湖水组成点从 A 点移动到 B 点,至此便完成了湖水组成点一年一度往复式的循环变化。第二年地表卤水组成变化基本上与第一年变化类同。

从水图 2 上可以看出,湖水组成随着不同季节水温的变化,降水,地表补给淡水而呈现蝶翅形变化,如图 ABCDA 过程所示。从 1987 年 9 月到 11 月,气温变冷,湖水温度下降,大量芒硝析出在水图上形成 AB 线所示过程。从 11 月到翌年 3 月,气温和湖水温度在零度线以下。由于总补给水量大于湖水的总蒸发水量,引起水位上升,在水图上呈现出水量直线上升,构成 BC 线所示过程。从 3 月到 6 月,随着气温缓慢回升,湖水蒸发量大于补给水量。一方面由于卤水蒸发浓缩,同时由于湖水温度回升,使芒硝回溶,在水图上呈斜线下降,构成 CD 线所示过程。7 月到 9 月,气温较高,蒸发量虽然较大,但雨水主要集中在这段时间,由于蒸发量小于降水和补给水量,在水图上形成 DA 所示直线上升。至此又重新开始湖水组成一年一度的变化。

3. 4. 3 卤水组成在五元体系的 K^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} 耶涅克图上的变化

把不同时期湖水组成绘制在 $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 五元水盐体系中的 K^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} 耶涅克三角形相图(图 3)中^[5]。可以看出,从 1988 年 2 月到 6 月,由于天气变暖,湖水温度升高,芒硝回溶,湖水组成点 B 沿着与硫酸盐物相点连线并向着硫酸盐含量增加的方向移动,一直到 A 点。6 月到 9 月湖水组成点位于 25℃介稳相图的硫酸钠相区内,基本上停留在 A 点附近。9 月到翌年 2 月,湖水组成点位于 0℃等温图的硫酸钠相区,朝着硫酸盐减小的方向移动。也就是说,从 A 点开始,通过硫酸盐固相物相点的延长线朝着远离硫酸盐物相点方向移动,直到 B 点。因此元月份的湖水中硫酸根含量最小。1989 年湖水化学组成变化基本上重复上一年的过程:湖水组成点的变化在 K^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} 耶涅克图上呈现直线型往复式的循环过程。

由图 3 可见,变化过程构成简单的稀释和浓缩的 abcde 图形。从 9 月到翌年元月,由于气温较

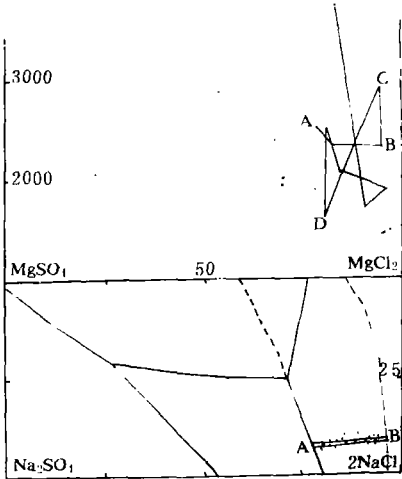


图 2 四元体系 0℃和 25℃介稳溶解度

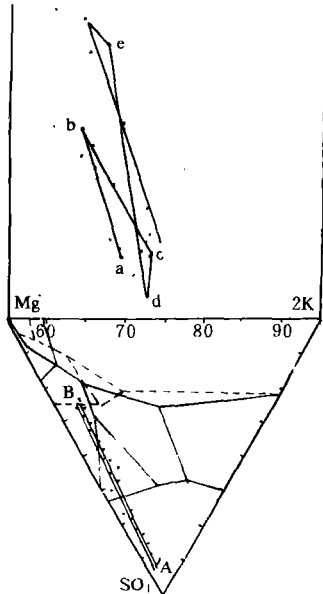


图 3 五元体系 0℃和 25℃介稳溶解度

低,蒸发量小于淡水补给量,地表水位升高,在水图上呈现斜线上升.从元月到4月底,大气温度缓慢回升,湖水逐渐蒸发,在水图上呈斜线下降.从5月到9月底,气温回升较快,蒸发浓缩,蒸发量大致等于淡水补给量,湖水组成点基本上不动.湖水组成点在水图上形成一年一度并非单一路径的往复式循环变化.

结 束 语

(1) 地表卤水组成点在 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元交互水盐体系 25℃和 0℃多温溶解度相图中的变化可以看出,随季节不同,湖水组成点从 A 点移动到 B 点,而后又从 B 点返回到 A 点.湖水组成点在图(3)中呈现芒硝的不断析出和溶解过程.可以利用这一变化规律,采用简易办法在每年的冬季收集芒硝,加以利用.

(2) 地表卤水组成点在 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系相图中的 $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ 三角形耶涅克图(4)上的变化轨迹可以看出,卤水组成点沿着钾与镁含量具一定比值,并通过硫酸根组成点的分角线形成 AB 直线移动,这就表明硫酸钠含量随着不同季节在不断发生析出和溶解过程,这与上述四元交互体系中过程基本相符.

参 考 文 献

- 1 李刚、薛石等,海湖盐与化工,1992, (2): 13-17
- 2 中国科学院盐湖研究所分析室,《卤水和盐的分析方法》,北京:科学出版社,1988 年
- 3 高世扬等,科学技术研究报告,中华人民共和国科学技术委员会出版,1965 年
- 4 李刚、高世扬等,盐湖研究,1991, (2): 1-6
- 5 金作美等,化学学报,1980, 38 (4): 313-21

Chemistry of Borate in Salt Lake Brine XXIII. The Chemical Change Pattern of Xiao Chaidan Salt Lake Brine

Li Gang, Zhu Lixia and Gao Shiyang

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

In this paper, the surface brine of Xiao Chaidan salt lake has been studied by the observation of brine chemical analysis and the phase diagram analysis. Chemical change pattern of this salt lake brine in a year has been obtained. Mirabilite separates out from brine and dissolves in brine in the different of seasons.

Keywords Brine, Air temperature change, Mirabilite separate, Dissolves