

罗布泊盐湖钙芒硝结晶实验与化学反应探讨*

Crystallizing experiments and probing of chemical reaction of glauberite, Lop Nur salt lake, Xinjiang, China

刘成林, 陈永志, 焦鹏程, 王弭力

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

LIU ChengLin, CHEN YongZhi, JIAO PengCheng and WANG MiLi

(Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

摘 要 文章在对罗布泊现代卤水化学组成相图分析基础上, 开展室内卤水加入“富钙”水的蒸发结晶实验, 获得水钙芒硝。研究认为, 水钙芒硝脱水转变为钙芒硝是罗布泊钙芒硝的形成机制之一; 结合罗布泊盐类矿物组合特征, 提出了钙芒硝的结晶化学反应式。

关键词 罗布泊; 钙芒硝; 水钙芒硝; 结晶实验

罗布泊盐湖位于塔里木盆地东部, 是中国乃至世界最大盐湖, 其与众不同的特点是以钙芒硝为主要的盐类矿物。上世纪末, 在罗布泊发现超大型规模的卤水钾盐矿产资源 (王弭力等, 1996, 1998, 2001), 这些卤水钾矿主要赋存于钙芒硝岩孔隙中。因此, 罗布泊钙芒硝的成因就备受关注, 笔者从相图分析、结晶实验等方面进行研究, 探讨钙芒硝析出条件和化学沉积机理, 本文在此将这些成果进行介绍。

1 钙芒硝析出相图体系分析

将罗布泊卤水成份点投影到 25℃时 Ca^{2+} 重叠的 K 、 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ - SO_4^{2-} - H_2O 五元体系相图上 (图 1)。图中的虚线为含钙矿物的结晶区, 相图中出现多种含钙矿物的沉淀, 并且罗北凹地绝大多数卤水分布于钙芒硝相区, 少数进入杂卤石相区, 个别进入钾石盐相区。这与罗北凹地盐类矿物组合相吻合, 即以钙芒硝为主, 次为杂卤石、钠镁矾等矿物。由此推论, 在罗北凹地盐湖卤水蒸发沉积过程中, 可能不断有“富钙水”的补给, 使其不断沉积出钙芒硝矿物。

2 钙芒硝结晶实验

为了探讨罗布泊地区钙芒硝的成因, 根据该区的物质来源与沉积特征, 参考前人关于水钙芒硝结晶试验 (谷树起等, 1986), 设计开展了以下几个方案的室内实验。

*本项研究得到国土资源部科技项目 (编号 99205) 支持

第一作者简介 刘成林, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 主要从事盐湖沉积与钾盐矿床研究。

实验样品的预处理：取罗北凹地 ZK95-2SU2 卤水 400 ml，稀释至 800 ml，放置澄清。

实验 A (编号 CHY1)：取上述稀释的卤水清液 600 ml，倒入烧杯中；取 5 克 CaCl_2 溶于 100 ml 蒸馏水中，待完全溶解后，兑入 600 ml 稀释卤水后，放入 30℃ 恒温箱蒸发。一周后，开始析出细小针状石膏晶体；35 天后，针状晶体消失，开始出现微细晶矿物；持续蒸发，又出现大量中细晶立方体石盐；对烧杯底部微细晶进行镜下鉴定与红外分析（图 2），确定为石膏和水钙芒硝。

实验 B (编号 CHY2)：取前述的稀释卤水 200 ml 倒入烧杯，另取 1 克 CaCl_2 溶于 120 ml 蒸馏水中，将 CaCl_2 溶液兑入稀释卤水中，

然后放入 30℃ 恒温箱蒸发。约两周以后，开始析出细针状石膏，此石膏比实验 A 析出的数量少，但石膏单晶体较实验 A 明显增大，长可达 2 mm。与实验 A 一样，一段时间后，石膏矿物消失，随后开始大量析出石盐，为中晶结构，晶体形态为立方体。对烧杯底部微细晶矿物进行红外分析，鉴定该矿物为水钙芒硝。

上述两组实验显示，罗北凹地卤水得到钙的补给，无疑将会出现钙芒硝沉淀（钙芒硝可能由水钙芒硝脱水转变而来）。每次实验都有石膏沉淀，随着蒸发作用的进行，石膏被水钙芒硝交代，或残留或消失。这与罗北凹地中广泛出现钙芒硝交代石膏的现象相吻合。

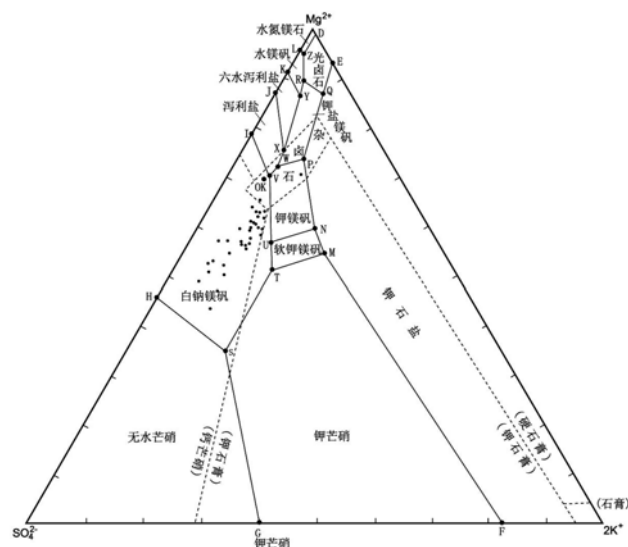


图 1 25℃ 时 Ca^{2+} 重叠的 K^+ 、 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 体系相图(黑点为罗布泊卤水化学组成投影)

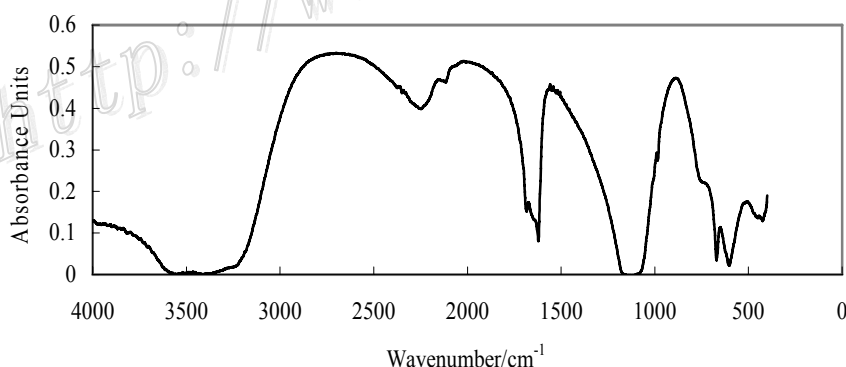


图 2 实验 A 石膏及水钙芒硝红外分析图谱

实验 C (编号 SY13)：将 80 ml Na_2SO_4 饱和溶液和 6 ml CaCl_2 饱和溶液混合，放入 35℃ 恒温箱蒸发，一周后基本蒸干，底部出现细晶矿物，上部出现中晶矿物，并在结晶体表面及烧杯壁上出现一些细针状芒硝矿物。经显微镜下和红外分析，底部出现的细晶矿物有水钙芒硝（图 3）。

实验 D (编号 SY9)：将 2 ml CaCl_2 饱和溶液和 6 ml MgCl_2 饱和溶液的混合溶液，加入 80 ml Na_2SO_4 饱和溶液中，搅拌均匀后，放入 35℃ 恒温箱蒸发，一周后基本蒸干，底部出现细晶矿物，上部出现中晶矿物。经镜下和红外分析，底部出现的细晶矿物为水钙芒硝。

由实验 C 和 D 可见, 在 Na_2SO_4 饱和溶液及 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgCl}_2$ 饱和溶液中, 加入少量的钙离子, 即可产生水钙芒硝沉淀。

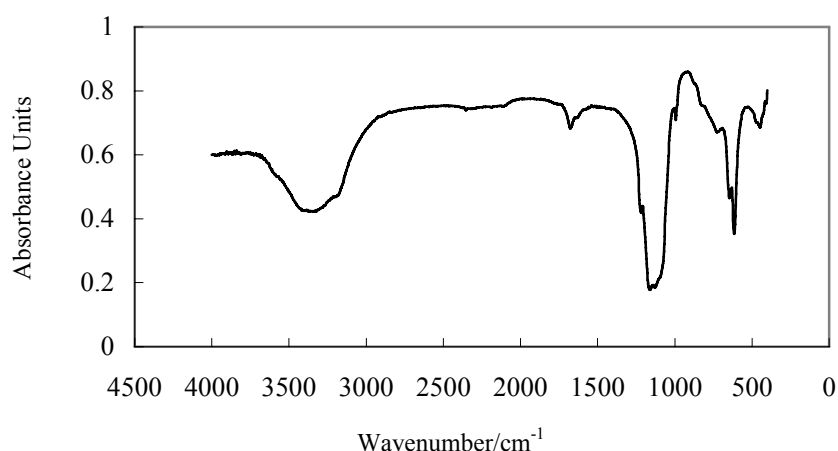
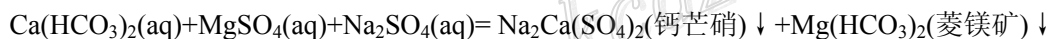


图 3 实验 C 水钙芒硝红外分析图谱

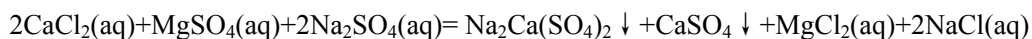
3 钙芒硝化学沉积作用

M·Γ·瓦里亚什科(1962)提出, 在富含硫酸钠的溶液中形成钙芒硝:



最初形成“细粒物质”-钙芒硝的准稳定形态, 其 Na: Ca 比例不固定, 其成分中包含水, 在盐湖成岩作用过程中, 这种“细粒物质”逐渐转变成钙芒硝。

不过, 就罗布泊盐湖盐类矿物沉积量来看, 菱镁矿的沉积量很小(王弭力等, 2001), 与石膏和钙芒硝的沉积量远不相称, 故推测上述反应中, 地表水的钙以 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ 形式被带入罗布泊盐湖的物质质量也相应较小, 难以满足巨厚钙芒硝矿物沉淀需求的钙离子数量。因此, 盐湖中钙的来源除河水补给外, 还有其他来源, 很可能来自盆地深部地层的油田水或氯化物型水(刘成林等, 2003)。其化学反应式应为:



由反应结果可见, 钙芒硝和石膏均可同时产出, 总体上与地层中出现的钙芒硝与石膏分布情况相称, 有时两者还共生, 有时各自呈层状产出。

结合钙芒硝结晶实验结果, 推断, 当罗布泊盐湖卤水浓缩一定程度, 水化学类型可以是硫酸镁亚型或钠亚型, 受到“富钙水”的补给, 由于该区更新世时期气候干热(刘成林等, 2006), 可能直接从卤水中析出钙芒硝, 或先形成水钙芒硝, 很快水钙芒硝经脱水就可转变为钙芒硝。

致 谢 本项研究得到韩蔚田教授指导, 红外分析矿产资源所郭立鹤研究员完成。

参考文献

- 谷树起, 蔺焕珠. 1986. 水钙芒硝的实验研究. 科学通报, 9: 684~688.
- 刘成林, 陈永志, 陈伟十, 等. 2006. 罗布泊盐湖更新世晚期沉积钙芒硝包裹体特征及古气候意义探讨. 矿物学报, 26(1): 94~98.
- 刘成林, 焦鹏程, 王弭力, 等. 2003. 新疆罗布泊第四纪盐湖上升流体及其成钾意义. 矿床地质, 22(4): 386~392.
- 王弭力, 李廷祺, 刘成林, 等. 1996. 新疆罗布泊罗北凹地钾矿的重大发现. 见: “八五”地质科学重要成果学术交流会议论文选集. 北京: 冶金工业出版社. 446~449.
- 王弭力, 刘成林, 焦鹏程, 等. 1998. 罗布泊罗北凹地超大型钾盐矿床特征及其开发前景. 矿床地质, 17(增刊): 433~435.
- 王弭力, 刘成林, 焦鹏程, 等. 2001. 罗布泊盐湖钾盐资源. 北京: 地质出版社. 71~87, 206~209.
- M·Γ·瓦里亚什科. 1962. 钾盐矿床形成的地球化学规律. 范立, 等译. 1965. 北

<http://www.kcdz.ac.cn/>