

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 硝酸盐钾盐沉积的物理化学分析

李亚文 韩蔚田

(中国地质大学,北京,100083)

**内容提要** 硝酸盐钾盐沉积,在世界上一些极度干旱的沙漠地区有报道,新疆吐鲁番和大洼地的盐类沉积物中也发现硝酸盐钾盐组合。本文从含硝酸盐水盐体系相平衡的角度,分析硝酸盐钾盐沉积的物理化学依据,推断水硝碱镁矾相区在 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}/Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}-H_2O$ 六元体系干基图中的位置,并用实验进行了验证。

**关键词** 硝酸盐 水硝碱镁矾 相平衡

近地表从水溶液中蒸发结晶形成的硝酸盐沉积,在世界上许多极度干旱的沙漠地区都有报道,但储量可观具有较大工业意义的比较少见。最著名的大型硝酸盐矿床产于南美洲智利北部安第斯山脉西边的阿塔卡马沙漠(Atacama Desert),在本世纪30年代之前的近100年间,该矿区曾是一个规模巨大的化学工业基地。矿床沿太平洋海岸山脉的东坡分布,含矿层通常厚几十厘米至1~2 m,矿带宽几千米至30 km,南北向延伸可达700 km。硝酸盐类与石盐等其他盐类矿物共生,主要赋存在渗透性较好的碎屑沉积物和孔隙发育的岩石中。该矿床的一个显著特点是产出的盐类矿物种类极其复杂多样,除钠硝石、钾硝石、钠硝矾和水硝碱镁矾等含钠、钾的硝酸盐矿物,石盐、钾石盐等氯化物矿物以及包括芒硝、杂卤石、石膏等在内的十几种含钠、钾、镁、钙的硫酸盐矿物外,还发现多种硼酸盐矿物,甚至多种自然界罕见的碘酸盐、铬酸盐及重铬酸盐矿物<sup>[1~3]</sup>。在矿床规模和经济价值上虽不能与智利硝酸盐矿床相比,但研究程度较高的有美国加利福尼亚州南部莫杰弗荒漠(Mojave Desert)死谷地区(Death Valley region)南端沿阿马哥沙河谷(Amargosa River valley)分布的硝酸盐矿床。该地区硝酸盐矿床与智利硝酸盐矿床相似,不同之处是硝酸盐主要赋存在富含粘土的土壤中<sup>[4,5]</sup>。此外,在世界上一些干旱地区,如非洲阿尔及利亚南部的撒哈拉沙漠(Sahara Desert),埃及尼罗河河谷(Nile River valley)的卢科索(Luxor)附近,非洲南部的纳米布沙漠(Namibian Desert),美国安塔科提卡(Antarctica)的干旱地区以及美国大盆地(Great Basin)南部的干盐湖沉积物中也有此类硝酸盐沉积<sup>[3~5]</sup>。

我国新疆位于欧亚大陆腹地,气候干旱,盐湖、盐滩星罗棋布,在吐鲁番及大洼地发现多处含钠、钾的硝酸盐床(点),并有小型工厂生产硝酸钠和硝酸钾。分布于吐哈盆地的钠硝石矿床(点)大体沿兰新铁路东西向断续绵延400 km以上,其中以鄯善县红台一小草湖钠硝石矿床和火焰山南麓赛尔盖甫—吐峪沟钠硝石矿床规模最大。在艾丁湖南小横山一带发现含钾硝石和水硝碱镁矾的硝酸盐型钾盐矿床<sup>[6]</sup>。在吐鲁番盆地南侧的乌宗布拉克—乌尔喀什拉克干盐湖盐类沉积物中亦发现水硝碱镁矾、钾硝石等硝酸钾盐矿物,且该干盐湖的晶间卤水中高度富

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号49503045)。

本文1998年12月收到,1999年1月改回,周健编辑。

集硝酸根,含量可达1.6~3.4 g/L,同时其钾含量也高达1.76~2.03 g/L<sup>[7]</sup>。在位于罗布泊东北方向的大洼地干盐滩盐类沉积物中也发现有钠硝矾和水硝碱镁矾等含钾硝酸盐分布<sup>[8]</sup>。

美国地质调查所对智利硝酸盐矿床进行了30多年的研究,对硝酸盐的物质来源提出了种种认识,包括安第斯火山岩的淋滤、当地产生硝酸盐的土壤中微生物固氮、雷电过程中固氮以及从海洋衍生的硝酸盐从大气尘埃降落等等<sup>[1]</sup>。新近对智利硝酸盐矿床和美国死谷硝酸盐矿床的稳定同位素研究,其结果却有力的支持了固氮细菌从空气中直接固氮的观点。研究者认为硝酸盐矿床中至少有20%的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>直接来自大气层,甚至有可能绝大部分的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>都是这种来源<sup>[4]</sup>。无论怎样,在自然界形成硝酸盐沉积,硝化过程中微生物的作用是必不可少的。

硝酸盐的溶解度一般较大,因而自然界硝酸盐的沉积,需较特殊的气候条件。极度干燥的气候有利于蒸发作用的进行和盐类组份的富集,而氮转化为硝酸盐所必需的微生物活动又要求一定的湿气候条件。因而干湿交替的气候有利于硝酸盐的沉积。智利硝酸盐矿床正是在这样的气候环境下形成<sup>[1]</sup>。新疆已发现的硝酸盐型盐湖及硝酸盐沉积均分布于天山山间盆地,在气候分区上属干旱—半干旱荒漠气候区。该区第四纪以来,时有暖干与冷湿气候交替出现,以干旱气候为主,总趋势向干旱气候演变,造成了硝酸盐钾盐沉积的有利气候条件。本文从含硝酸盐水盐体系相平衡的角度,分析硝酸盐钾盐沉积的物理化学依据,推断水硝碱镁矾相区在K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O六元体系干基图中的位置,并用实验进行了验证。

## 1 硝酸盐钾盐沉积的物理化学依据

新疆内陆盐湖区,现代盐湖沉积的主体是硫酸盐型。在众多的盐湖中,含硝酸盐的盐湖仅为少数。从现有资料来看,在新疆发现的硝酸盐矿物有钠硝石(NaNO<sub>3</sub>)、钠硝矾(NaNO<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、钾硝石(KNO<sub>3</sub>)和水硝碱镁矾(K<sub>3</sub>Na<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)。以大洼地硝酸盐钾盐沉积为例,矿物组合极为复杂<sup>[8]</sup>。所包含的矿物有:石膏、半水石膏、钙芒硝、杂卤石、石盐、无水芒硝、白钠镁矾、钾盐镁矾、光卤石、钠硝矾和水硝碱镁矾。如果从如此复杂的矿物组合中去掉硝酸盐矿物,余下的矿物组合则完全是典型的Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O海水体系盐类沉积矿物组合。因此,我们可以将大洼地盐类沉积看成是正常的硫酸盐型的盐类沉积与硝酸盐沉积的叠加。

硝酸盐的溶解度一般都大于硫酸盐和氯化物。那么,在天然盐湖卤水中,当有高浓度Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在的情况下,为什么还能产生硝酸盐钾盐组合呢?从水盐体系相平衡的角度,可以从两方面来分析。

①从Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O四元体系25℃相图上(图1)看,石盐(NaCl)和钾硝石(KNO<sub>3</sub>)是稳定盐对,二者有相当长的一段共结线EF。而钾石盐(KCl)和钠硝石(NaNO<sub>3</sub>)是非稳定盐对。也就是说,在盐类沉积中,钾硝石可与石盐共存,而钾石盐不可能与钠硝石共存。这一物理化学依据导致的事实就是:在天然卤水体系中,当有NO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在时,K<sup>+</sup>

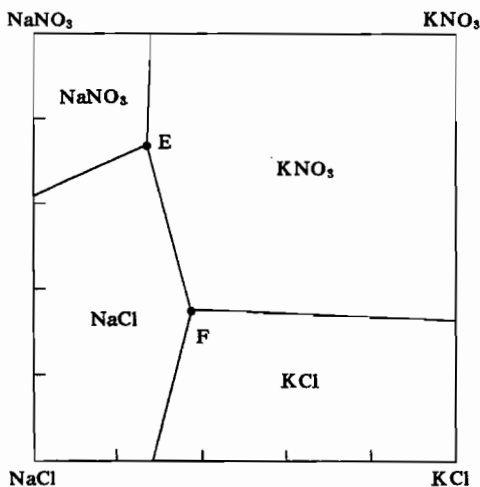


图1 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 四元体系 25℃相图<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Diagram of Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system at 25℃<sup>[9]</sup>

优先形成硝酸盐,以  $\text{KNO}_3$  形式出现,而不形成  $\text{KCl}$ 。② 从  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  五元体系  $25^\circ\text{C}$  相图上(图 2)分析,该图上有两个反应点(h 点、m 点)和两个共结点(k 点、p 点)。可以判断,在低 Mg 条件下,盐类沉积物中可能出现的含硝酸盐的矿物组合应包括:① 石盐-无水芒硝-钾芒硝-钠硝矾(m 点);② 石盐-钠硝矾-钾芒硝-钾硝石(h 点);③ 石盐-钠硝矾-钠硝石-钾硝石(k 点)。而很少有可能出现:石盐-钾芒硝-钾硝石-钾硝石(p 点),这是因为,根据重心规则,必须是组成在  $2\text{K}-\text{Gl}-\text{Ni}$ (Gl—钾芒硝组成点,Ni—钾硝石组成点)三角形之内的卤水,才能形成 p 点矿物组合,但天然卤水中如此富钾是极不常见的。因此在含  $\text{NO}_3^-$  天然卤水体系中, $\text{K}^+$  难以形成  $\text{KCl}$ ,容易以硝酸盐形式沉积。

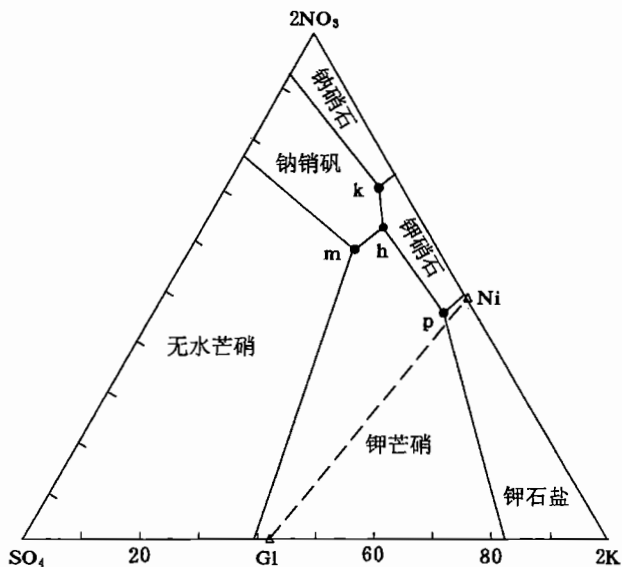


图 2  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  体系  $25^\circ\text{C}$  相图<sup>[10]</sup>

Fig. 2 Diagram of  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ , saturated with  $\text{NaCl}$ <sup>[10]</sup>

## 2 对水硝碱镁矾相区的理论判断和实验验证

在硝酸盐钾盐沉积中,除钾硝石外,另一种含钾的硝酸盐矿物就是水硝碱镁矾,其化学式为  $\text{K}_3\text{Na}_7\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。智利硝酸盐矿床中水硝碱镁矾与钠硝矾、无水芒硝、白钠镁矾、石膏等共生。新疆大洼地发现的水硝碱镁矾产于表层盐壳中,与石盐共生。

从化学组成上分析,水硝碱镁矾是由  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  五组分和  $\text{H}_2\text{O}$  构成的五元盐矿物。在盐类矿物中,可以称得上是组成最复杂的矿物。在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  海水体系中,组成最复杂的矿物也仅为四元矿物,如盐镁芒硝  $\text{Na}_{21}\text{MgCl}_3(\text{SO}_4)_{10}$  和杂卤石  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等。水盐体系相平衡的规律是,三元体系中最多出现三元盐矿物,四元体系中最多出现四元盐矿物。那么,五元盐矿物水硝碱镁矾,必然是  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  五元体中所包含的矿物相,而且该矿物的相区必定位于此五元体系相图的内部(不靠边界)。由于自然界盐类沉积中一般都含有  $\text{NaCl}$ ,因此水硝碱镁矾实际上是从  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  六元体系中形成的矿物相。可以设想该六元体系对  $\text{NaCl}$  饱和的干基等温图用正四面体表示(图 3)。可以肯定,水硝碱镁矾是图 4 正四面体内出现的矿物。也就是说,水硝碱镁矾矿物析出相区的体积单元位于正四面体内部,也是唯一不与正四面体边界三角形接触的矿物析出区体积单元。

上述复杂的六元体系,由 4 个五元子体系(边界三角形)组成:

- (1)  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$

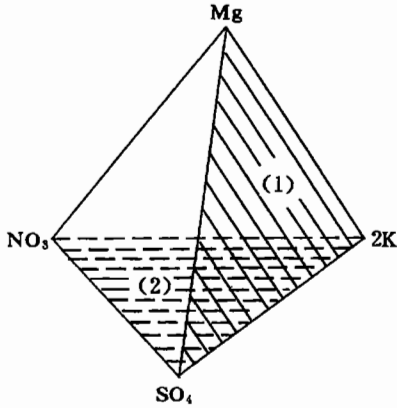


图3  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}$   
— $H_2O$  六元体系对 NaCl 饱和的  
干基等温图表示方法

Fig. 3 Sketch diagram of  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}$   
— $H_2O$ ,  
saturated with NaCl

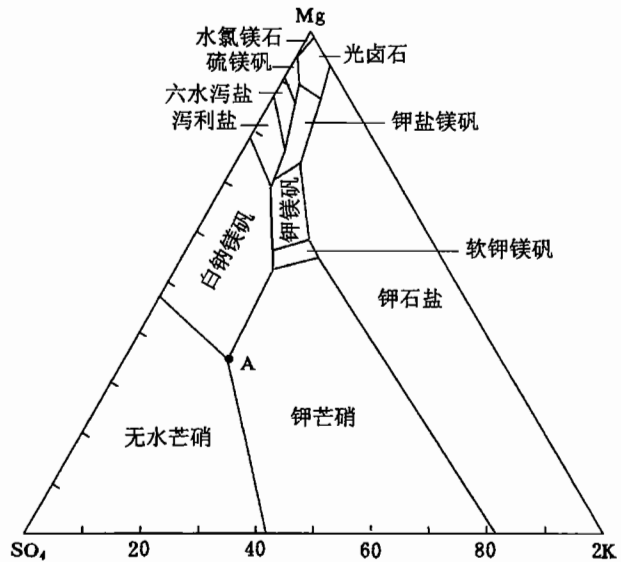


图4  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$  体系 25°C 相图<sup>[11]</sup>

Fig. 4 Diagram of  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$   
system at 25°C, saturated with NaCl<sup>[11]</sup>

其中子体系(1)是研究得最多的五元海水体系,其 25°C 溶解度相图见图 4。子体系(2)的溶解度相图见图 2。可以通过这两个已知的边界五元子体系,用实验的方法验证上述对水硝碱镁矾矿物析出区体积单元在四面体中的位置的论断。在约 25°C 的室温下,笔者成功地进行了两个判断性的合成实验。

实验一:从  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$  五元边界体系(海水体系)向四面体内延伸,到达水硝碱镁矾矿物相区。即从图 3 中  $2K-Mg-SO_4$  边界三角形上一点,通过加入硝酸盐进入水硝碱镁矾相区。

实验步骤:按图 4 配制  $K^+、Na^+、Mg^{2+}/Cl^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$  体系中组成为零变度点 A 的饱和卤水,该卤水与石盐、无水芒硝、白钠镁矾及钾芒硝 4 个固相平衡(共饱)。在 50 ml 共饱卤水中逐渐加入  $KNO_3$ ,并不断摇动使其溶解。当加入 8 g  $KNO_3$  时,发现瓶底有少量  $KNO_3$  不溶解,此时不再加入  $KNO_3$ ,等待新相出现。约半个小时后,卤水开始变浑浊,说明新相出现,在显微镜下鉴定,是大量细小的双锥状晶体,这是典型的水硝碱镁矾雏晶。在室温下放置后,晶体长大,成为三方晶系菱面体状晶体。

实验二:从  $K^+、Na^+/Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$  五元边界体系向四面体内延伸,到达水硝碱镁矾矿物相区。即从图 3 中  $2K-NO_3-SO_4$  边界三角形上一点,通过加入镁盐进入水硝碱镁矾相区。

实验步骤:按图 2 配制  $K^+、Na^+/Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}$ — $H_2O$  体系中组成为零变度点 m 的饱和卤水,该卤水与石盐、无水芒硝、钠硝矾及钾芒硝 4 个固相平衡(共饱)。在 50 ml 共饱卤水中逐渐加入泻利盐( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ),并不断摇动使其溶解。当加入 5 g 泻利盐时,卤水变浑浊,出现水硝碱镁矾细晶。

两次实验结果都验证了从理论上对水硝碱镁矾矿物析出区体积单元在  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}/Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}-H_2O$  六元体系四面体干基图中的位置的判断,并且通过实验结果可以推论,在常温下水硝碱镁矾的相区体积单元占据了正四面体中心相当大的范围。据此可以进一步推论,在硝酸盐沉积中,水硝碱镁矾应该是一种很常见的矿物。

### 参 考 文 献

- 1 Ericksen G E. Geology and origin of the Chilean nitrate deposits. U. S. Geological Survey Professional Paper No. 1188, Washington; U. S. Government Printing office, 1981.
- 2 Ericksen G E. The Chilean nitrate deposits. American Scientist, 1983, 71: 366~374.
- 3 Searl A, Rankin S. A preliminary petrographic study of the Chilean nitrates. Geological Magazine, 1993, 130(3): 319~333.
- 4 Ericksen G E, Hosterman J W, St Amand P. Chemistry, mineralogy and origin of the clay-hill nitrate deposits, Amargosa River valley, Death Valley region, California, U. S. A. Chemical Geology, 1988, 67: 85~102.
- 5 Bohlke J K, Ericksen G E, Revesz K. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U. S. A. Chemical Geology, 1997, 136: 135~152.
- 6 云连涛. 新疆钠硝石矿床地质特征及找矿远景. 化工地质, 1994, 16(3): 154~162.
- 7 郑喜玉, 李秉孝, 高章洪等. 新疆盐湖. 北京: 科学出版社, 1995.
- 8 蔡克勤, 高建华, 赵德钧等. 新疆罗布泊地区水硝碱镁矾和钠硝矾的矿物学研究. 矿物学报, 1992, 12(2): 143~151.
- 9 Howard L S. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. London; Oxford, 1979, 3(2): 748.
- 10 李亚文, 韩蔚田.  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^- - H_2O$  五元体系的卤水—矿物平衡研究. 科学通报, 1998, 43(19): 2089~2091.
- 11 博歇特 H, 缪尔 R O. 盐类矿床蒸发岩的成因、变质和变形. 袁见齐, 张瑞锡, 张昌明译. 北京: 地质出版社, 1976. 77.

## Physical-Chemical Study on Nitrate-Potash Salt Deposits

Li Yawen and Han Weitian

(China University of Geoscience, Beijing, 100083)

### Abstract

Nitrate-potash salt deposits mainly occur in extremely dry desert regions of the world. In China, the nitrate-potash salt assemblage has been discovered in salt deposits in Turfan and Dawadi of Xinjiang. This paper reports an experimental survey on the physical-chemical relations of the nitrate-potash salt assemblage. On the basis of sufficient experimental data, the equilibrium stability area of humberstonite has been well established and constrained, which has been shown in a set of phase diagrams in the  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}-H_2O$  system.

**Key words:** nitrate; humberstonite; phase equilibrium

### 作 者 简 介

李亚文,女,1963年生。1984年毕业于北京大学地质学系岩矿及地球化学专业,1987年获中国地质大学(北京)硕士学位。现任中国地质大学(北京)地质矿产系副教授,从事盐类矿床物理化学研究。通讯地址:100083,中国地质大学(北京)地质矿产系。