

288.15 K 下硫酸盐溶液体系中章氏硼镁石转化规律研究

王昕宇, 宁恒立, 王宇琪, 袁 菲, 张思思, 李 珑*, 郭亚飞, 邓天龙

天津科技大学 海洋资源化学与食品技术教育部重点实验室, 天津 300457

摘 要: 我国盐湖资源丰富, 尤以柴达木盆地盐湖为代表, 其卤水中富含硼、镁资源, 但由于其结构复杂, 在水溶液中存在过饱和现象, 且不稳定、易转化, 这使得其资源无法得到大规模、工业化的生产, 严重限制了我国充沛的盐湖硼资源的开发和高值化利用。本文以 288.15 K 作为实验温度, 对 $MgSO_4$ 质量分数分别为 5%、10%、20%、30% 溶液中章氏硼镁石的转化规律进行了实验研究, 有助于阐明盐湖镁硼酸盐形成过程机制, 对于丰富盐湖硼酸盐化学、推动盐湖卤水合理开发利用意义重大。

关键词: 镁硼酸盐; 硫酸镁; 转化规律

中图分类号: TS396 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2024.081901

Transformation of Hungchaoite in Sulfate Solution System at 288.15 K

WANG Xinyu, NING Hengli, WANG Yuqi, YUAN Fei, ZHANG Sisi,
LI Long*, GUO Yafei, DENG Tianlong

Key Laboratory of Marine Resource Chemistry and Food Technology, Ministry of Education,
Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457

Abstract: China possesses abundant salt lake resources, especially the Qaidam Basin salt lake, which is rich in boron and magnesium resources. However, because of their complex structure, magnesium borate aqueous solutions are affected by supersaturation solubility and solubilization phenomena, and their solid-liquid system is easily to transformed, which greatly limits the efficient development and economic utilization of liquid boron resources. In this paper, the transformation rule of hungchaoite in $MgSO_4$ solution with mass fraction of 5%, 10%, 20% and 30% was studied at 288.15 K. The results of the study advance understanding of the borate chemistry of salt lakes and promote the rational development and utilization of salt lake brine.

Key words: magnesium borate; magnesium sulfate; transformation rule

我国硼矿资源丰富, 居世界第四位, 成矿种类多样, 大型硼矿床均产出于构造块体碰撞过程中形成的非海相伸展盆地(彭章旷等, 2021)。在大陆碰撞过程中岩石圈地幔交代熔融形成富硼的钙碱性火山岩, 在地热流体作用下硼被溶滤, 以泉的形式冒出并浓缩形成盐湖卤水及固体硼酸盐矿床(Helvacl et al., 2017)。硼矿按成因大致可分为六种类型: 沉积变质再造型、现代盐湖型、地下卤水型、海相蒸发沉积型、沉积变质型和火山沉积型, 其中沉积变质

再造型硼矿储量占比 38%, 盐湖型占比 52%, 其他类型占比 10%(刘延亭等, 2023)。硼矿成矿过程与控制因素复杂(施春华等, 2013), 伴生矿物多, 矿石品位普遍较低, 可利用性较差(聂宾汗等, 2023), 贫矿占比较大且开发利用程度尚待提高。在全球变化背景下, 辽东硼矿和大柴旦硼矿日益枯竭, 气温和水汽环流波动加剧, 从而加速了世界范围内盐湖水位的变化(Wurtsbaugh et al., 2017; 李胜群等, 2024), 伴随着青藏高原盐湖硼矿探矿工作的持续突破, 开

本文由国家自然科学基金项目(编号: 22103056; U21A20299)和国家重点研发计划项目(编号: 2022YFE0125500)联合资助。

收稿日期: 2024-07-06; 改回日期: 2024-08-13; 网络首发日期: 2024-08-21。责任编辑: 马铭株。

第一作者简介: 王昕宇, 女, 2000 年生。硕士研究生。主要研究方向为海卤水资源综合利用、溶液化学与热化学研究。

E-mail: 1441412908@qq.com。

*通信作者: 李珑, 女, 1989 年生。博士, 副教授, 正高级工程师。主要从事海卤水资源综合利用、溶液化学与热化学研究。

E-mail: lilong@tust.edu.cn。

展富硼盐湖的研究已成趋势(李斌凯, 2023)。青藏高原沉积了丰富的盐类矿产资源, 除赋有巨量石盐、芒硝、镁盐以及天然碱等的普通盐湖外, 还存在以富含钾、硼、锂、铯等元素为特征的特种盐湖(周园等, 2013; 林勇杰等, 2017)。目前已发现的盐湖硼矿产地高达 113 处, 可见盐湖硼矿具有巨大潜力(刘喜方等, 2011), 位于柴达木盆地北东缘的青海大柴旦盐湖, 呈椭圆形沿北西—南东向分布, 是一个固液相的硼矿床, 共伴生钾盐、石盐、镁盐、芒硝、锂和溴等矿物元素, 成因复杂, 该矿床与西藏扎仓茶卡、聂尔错和青海小柴旦等相比经济价值较高(郑绵平等, 1989; 高春亮等, 2015a, b; 姜盼武等, 2021)。近些年来硼同位素研究也成为热点问题(肖军等, 2012), 加强对盐湖卤水中硼资源的有效开发利用, 既能满足市场对硼酸的需求, 又有利于盐湖卤水中钾、镁、锂等资源的高效开发与利用, 对保障我国硼、镁资源供给具有重要意义(马鸿颖等, 2024)。

目前镁硼酸盐因其固液体系易发生转化而难以实现规模化量产, 其转化主要受温度、pH、硼酸浓度等诸多因素影响(孙柏等, 1999; 张爱芸等, 2007; Yu et al., 2018), 使硼酸盐溶液结构变得复杂(赵鋈等, 2024), 严重限制了我国充沛的盐湖硼资源的开发和高值化利用, 为提高盐湖卤水中镁硼资源的提取利用率, 应深入研究镁硼酸盐在不同条件下的转化规律。鉴于这些条件, 镁硼酸盐在溶液中的溶解和转化是极其重要的, 转化规律不仅可以从理论上解释和预测含硼、镁卤水体系在不同阶段的演化, 而且可以为硼、镁卤水体系中镁硼酸盐的提取和综合利用提供理论依据。孙柏等(1999)对 298.15 K

下章氏硼镁石在纯水和 NaCl、KCl、 Na_2SO_4 等盐类影响下溶解及相转化的情况进行了实验探究, 从而对镁硼酸盐在不同类型盐湖卤水中的存在形式进行了预测。宋彭生等(1987)探究了 298.15 K 下章氏硼镁石在硫酸镁溶液中的相转化关系, 认为一定浓度的硫酸镁溶液对章氏硼镁石的转化有抑制作用。因此本文选取青藏高原盐湖年均温度 288.15 K 作为实验温度, 对章氏硼镁石在 MgSO_4 质量分数分别为 5%、10%、20%、30% 溶液中的转化规律进行实验研究, 有助于阐明盐湖镁硼酸盐的形成机制, 对于丰富盐湖镁硼酸盐化学、推动盐湖卤水中镁硼酸盐的资源化利用意义重大。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

采用二次去离子水, pH=6.6, 电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

根据已有报道(郑涵予, 2021), 采用水热法在实验室条件下合成章氏硼镁石, 实验流程如图 1 所示。简而言之, 将碱式碳酸镁水合物在马弗炉中煅烧得到活性氧化镁, 将实验试剂按 $\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:8:60$ 的质量比称重, 将 H_3BO_3 加入二次水中完全溶解, 分批加入称好的活性氧化镁, 搅拌、抽滤、静置, 再继续搅拌待大量沉淀生成后静置、抽滤, 得到的固相用无水乙醇反复清洗, 随后放入烘箱烘干即可。

将合成的章氏硼镁石($\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)进行化学分析、X 射线粉晶衍射分析(XRD)和热重-差示扫描同步热分析(TG-DSC)等多手段表征。采用以下方法

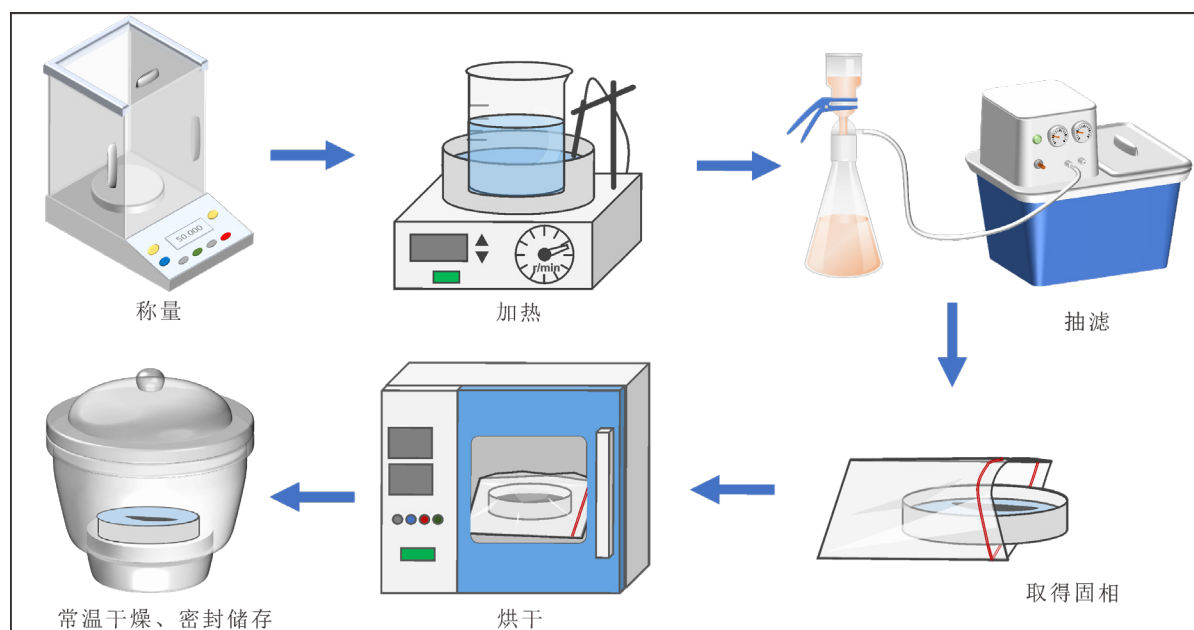


图 1 镁硼酸盐的合成流程图

Fig. 1 Synthesis flow chart of magnesium borates

对 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 B_2O_3 的浓度进行分析: 在甲基红联合指示剂存在下, 用质量滴定法测定 B_2O_3 的浓度, 不确定度为 ± 0.0005 (质量分数); 采用 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 络合滴定法测定 Mg^{2+} 浓度, 实验结果的相对误差 E_r 控制在 $\pm 3\%$ 以内; 采用硫酸钡重量法, 根据消耗的 BaCl_2 溶液的用量与浓度, 计算出样品中 SO_4^{2-} 浓度, 其实验结果的相对误差 E_r 控制在 0.5% 以内。化学分析结果为 $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1.01:1.98:9.03$, 与理论值 $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=1.00:2.00:9.00$ 相比, 纯度高达 99.78% 。XRD 分析结果表明样品的光谱图与 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的标准谱图吻合(图 2a), TG-DSC 同步热分析显示章氏硼镁石的实际失水率为 48.68% (图 2b), 将这一数据与理论失水率 47.45% 进行对比, 发现实际值与理论值之间的差异仅为 1.23% , 表明本实验成功合成了纯度较高的章氏硼镁石($\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

1.2 仪器设备与实验方法

采用等温溶解平衡法, 开展 288.15 K 下章氏硼镁石在硫酸镁溶液中的转化规律研究, 等温溶解装

置如图 3 所示, 取上层清液进行液相离子(Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 B_2O_3)浓度的分析与物化性质(密度、折光率、pH)的测定, 并取出适量下层固相进行 XRD 鉴定表征。此外, 监测过程中装置内始终通入氮气以避免二氧化碳对于镁硼酸盐反应体系的影响。液相密度采用 DMA 4500 振管精密数字式密度计进行测量, 精度达 $\pm 0.00005\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 每次测量前在 293.15 K 和大气压下, 使用干空气和去 CO_2 二次去离子水对密度计进行校准, 将液相注入测量池进行测量。在温度恒定以及仪器精密度较高条件下进行测量来确保数据的可靠性。

Mg^{2+} 离子采用 EDTA 质量法滴定; B_2O_3 采用甘露醇碱量法质量滴定; SO_4^{2-} 采用硫酸钡重量法(李红霞等, 2011); MgB_4O_7 储备液浓度由 EDTA 质量法测定 Mg^{2+} 浓度和改进的甘露醇碱量法测定 B_2O_3 浓度, 平行样分析结果相对偏差小于 0.1% 。

采用 XRD 来探究固相样品的化学组成和晶体结构, 通过 TG-DSC 同步热分析法研究其在不同温度下的热行为, 借助化学分析法对其化学成分进行

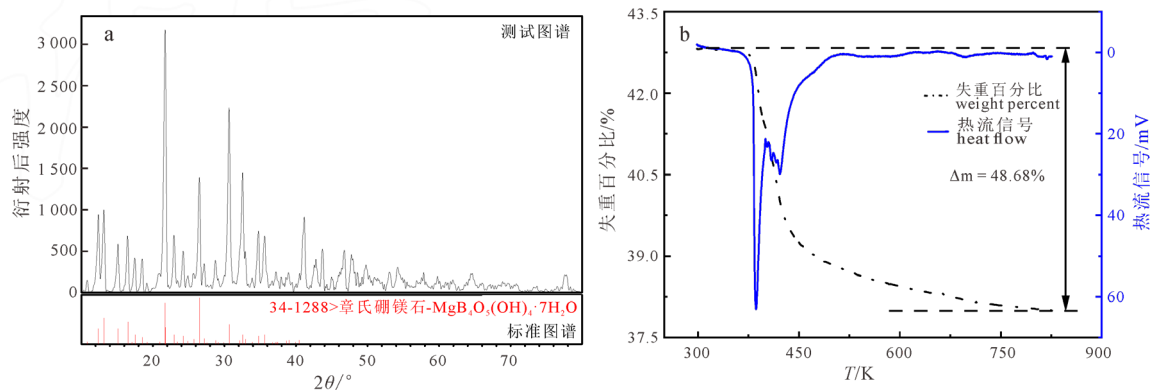


图 2 章氏硼镁石的 X 射线衍射图谱(a)和同步热分析曲线(b)
Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of hungchaoite (a) and TG-DSC curves (b)

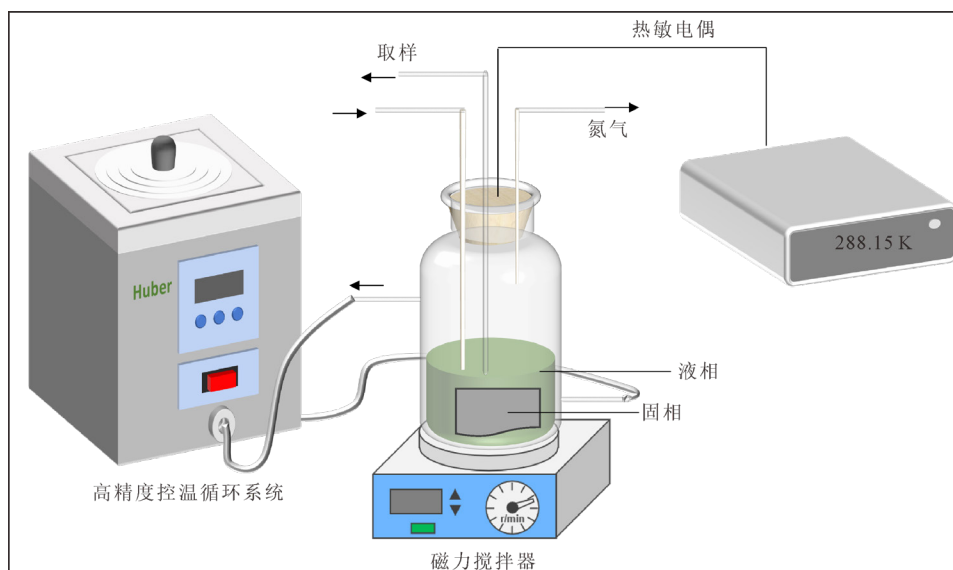


图 3 镁硼酸盐的转化规律实验装置
Fig. 3 Experimental apparatus for transformation rule of magnesium borates

精确测定, 分析样品的纯度。

2 结果与讨论

采用等温溶解平衡法, 开展 288.15 K 下章氏硼

镁石在 MgSO_4 质量分数分别为 5%、10%、20%、30%溶液中的转化规律实验研究, 测定液相中镁、硼和硫酸根的含量, 并计算获得硼镁比 ($m(\text{B}_2\text{O}_3)/m(\text{MgO})$)见表 1, 根据实验数据绘制相应

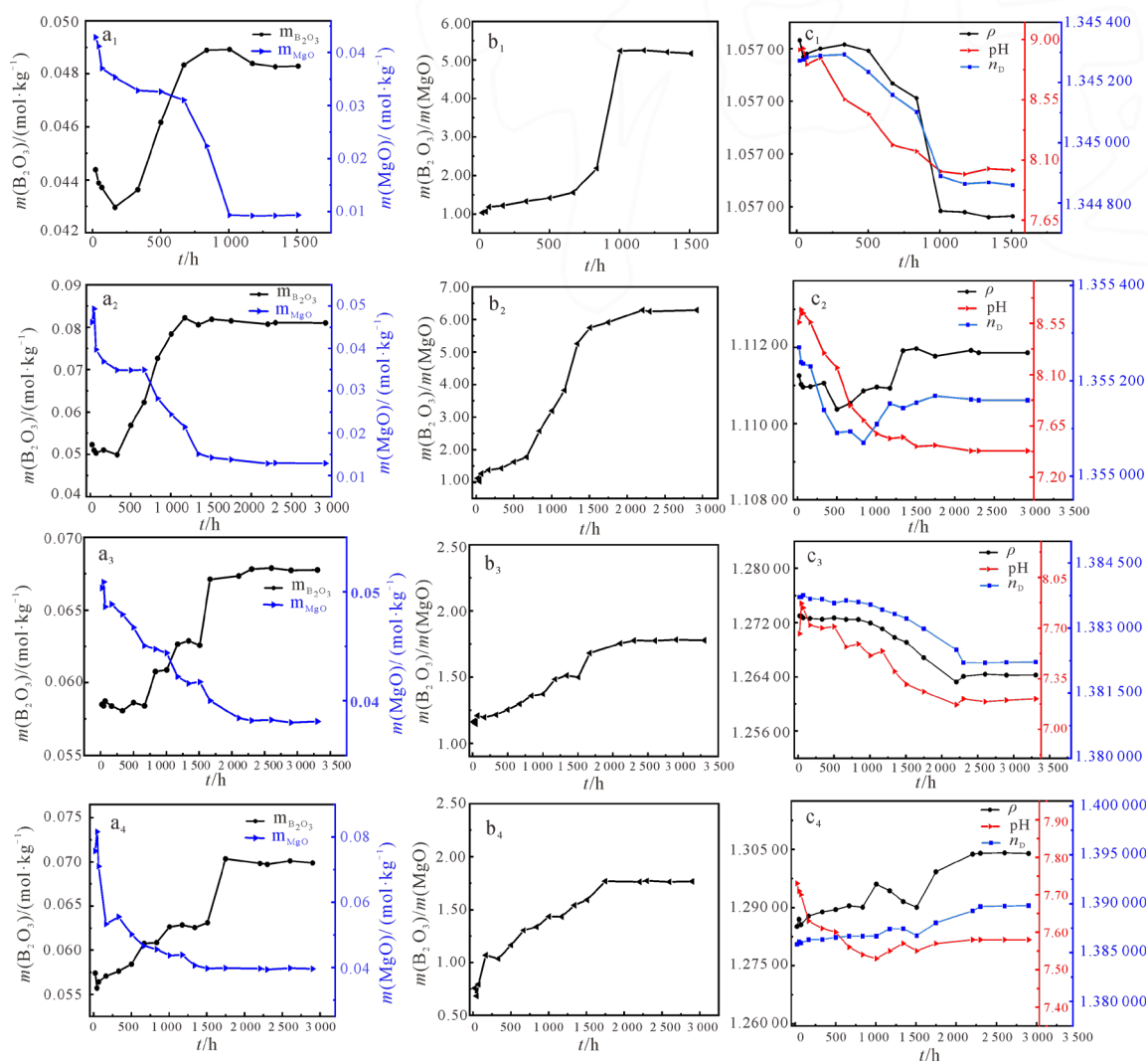
表 1 288.15 K 下体系转化规律实验数据
Table 1 Experimental data of transformation rule at 288.15 K

t/h	$m(\text{Mg}^{2+})$ $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{B}_2\text{O}_3)$ $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{SO}_4^{2-})$ $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{MgO})$ $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{B}_2\text{O}_3)/m(\text{MgO})$	固相
MgB ₄ O ₇ +5%MgSO ₄ +H ₂ O						
21	0.464 4	0.044 38	0.421 5	0.042 87	1.04	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
45	0.464 1	0.043 88	0.422 9	0.041 20	1.06	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
69	0.464 9	0.043 71	0.427 9	0.037 02	1.18	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
165	0.464 7	0.042 96	0.429 4	0.035 34	1.22	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
333	0.465 5	0.043 63	0.432 7	0.032 85	1.33	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
501	0.465 7	0.046 17	0.433 1	0.032 63	1.41	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
669	0.459 2	0.048 33	0.428 1	0.031 03	1.56	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
837	0.459 2	0.048 89	0.436 8	0.022 39	2.18	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 005	0.455 1	0.048 92	0.445 8	0.009 34	5.24	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 173	0.452 1	0.048 39	0.442 9	0.009 22	5.25	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 341	0.456 1	0.048 07	0.446 9	0.009 24	5.20	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 509	0.451 3	0.048 29	0.442 0	0.009 35	5.17	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
MgB ₄ O ₇ +10%MgSO ₄ +H ₂ O						
21	0.873 5	0.052 33	0.827 3	0.046 17	1.13	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
45	0.872 6	0.050 97	0.823 2	0.049 34	1.03	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
69	0.872 9	0.050 31	0.833 2	0.039 70	1.27	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
165	0.871 7	0.051 01	0.834 7	0.036 95	1.38	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
333	0.862 9	0.049 92	0.828 1	0.034 87	1.43	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
501	0.861 0	0.056 88	0.826 1	0.034 86	1.63	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
669	0.863 2	0.062 26	0.828 3	0.034 93	1.78	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
837	0.859 1	0.072 67	0.830 9	0.028 21	2.58	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 005	0.863 5	0.078 35	0.839 1	0.024 45	3.20	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 173	0.933 6	0.082 19	0.912 1	0.021 47	3.83	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 341	0.878 8	0.080 59	0.863 7	0.015 12	5.33	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 509	0.854 3	0.081 86	0.840 1	0.014 23	5.75	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
1 749	0.862 1	0.081 50	0.848 3	0.013 78	5.91	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
2 205	0.863 9	0.080 74	0.851 1	0.012 85	6.29	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
2 301	0.850 2	0.081 06	0.837 2	0.012 98	6.25	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
2 922	0.873 5	0.081 01	0.827 3	0.012 88	6.29	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O
MgB ₄ O ₇ +20%MgSO ₄ +H ₂ O						
21	1.922 9	0.058 50	1.909 4	0.050 35	1.16	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
45	1.947 2	0.058 41	1.896 3	0.050 90	1.15	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
69	2.028 5	0.058 72	1.979 9	0.048 63	1.21	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
165	2.108 5	0.058 39	2.059 6	0.048 86	1.20	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
333	1.999 5	0.058 07	1.951 6	0.047 92	1.21	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
501	2.004 2	0.058 63	1.957 4	0.046 74	1.25	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
669	1.942 6	0.058 41	1.903 7	0.045 05	1.30	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
837	2.016 3	0.060 77	1.971 6	0.044 73	1.36	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
1 005	1.995 8	0.060 87	1.951 5	0.044 38	1.37	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
1 173	2.001 9	0.062 65	1.959 6	0.042 23	1.48	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
1 341	2.008 3	0.062 87	1.966 7	0.041 58	1.51	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
1 509	1.953 4	0.062 57	1.911 7	0.041 73	1.50	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
1 749	1.990 3	0.063 12	1.948 8	0.041 51	1.52	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
2 205	1.985 2	0.067 35	1.946 8	0.038 41	1.75	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
2 301	1.960 1	0.067 82	1.921 9	0.038 19	1.78	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
2 602	1.960 8	0.067 88	1.939 9	0.038 24	1.78	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
2 901	1.959 5	0.067 73	1.936 5	0.038 01	1.78	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O
3 306	1.960 1	0.067 75	1.937 6	0.038 11	1.78	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O

续表 1

t/h	$m(\text{Mg}^{2+})$ $/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m(\text{B}_2\text{O}_3)$ $/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m(\text{SO}_4^{2-})$ $/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m(\text{MgO})$ $/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m(\text{B}_2\text{O}_3)/m(\text{MgO})$	固相
MgB ₄ O ₇ +30%MgSO ₄ +H ₂ O						
21	1.729 3	0.057 41	1.653 6	0.075 69	0.76	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
45	2.103 9	0.055 72	2.022 3	0.081 60	0.68	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
69	2.091 5	0.056 39	2.020 5	0.071 01	0.79	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
165	2.108 5	0.057 07	2.055 1	0.053 36	1.07	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
333	2.101 0	0.057 63	2.045 5	0.055 55	1.04	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
501	2.126 5	0.058 41	2.076 4	0.050 18	1.21	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
669	2.120 6	0.060 77	2.078 0	0.046 61	1.43	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
837	2.123 7	0.060 87	2.086 1	0.045 54	1.33	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
1 005	2.171 7	0.062 65	2.128 0	0.043 70	1.47	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
1 173	2.191 5	0.062 87	2.147 6	0.043 90	1.43	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
1 341	2.160 9	0.062 57	2.120 3	0.040 61	1.54	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
1 509	2.133 5	0.063 12	2.093 8	0.039 68	1.59	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
1 749	2.150 2	0.070 35	2.110 9	0.039 81	1.79	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
2 205	2.239 5	0.069 82	2.199 8	0.039 66	1.76	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
2 301	2.284 9	0.069 71	2.245 5	0.039 35	1.77	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
2 602	2.265 0	0.070 11	2.245 0	0.039 82	1.76	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O
2 901	2.258 9	0.069 88	2.245 3	0.039 57	1.77	MgB ₄ O ₇ ·9H ₂ O+MgSO ₄ ·7H ₂ O

注: $m(\text{MgO})=(n(\text{Mg}^{2+})-n(\text{SO}_4^{2-}))/m_{\text{aq}}$; m 代表质量摩尔浓度。



a₁, b₁, c₁—MgB₄O₇+5%MgSO₄+H₂O; a₂, b₂, c₂—MgB₄O₇+10%MgSO₄+H₂O; a₃, b₃, c₃—MgB₄O₇+20%MgSO₄+H₂O;
a₄, b₄, c₄—MgB₄O₇+30%MgSO₄+H₂O.

图 4 288.15 K 下不同体系中 MgO 和 B₂O₃ 浓度、浓度比、物化性质随时间变化趋势
Fig. 4 Changes with time of concentrations, concentration ratios, and physicochemical properties of MgO and B₂O₃ in different systems at 288.15 K

的曲线,如图 4a₁~a₄ 和图 4b₁~b₄ 所示。

根据反应现象,288.15 K 下 $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解过程持续了 21 h,随后液相中镁浓度逐渐降低,与此同时硼浓度上升(表 1;图 4a₁,a₂),产生这种变化的原因是章氏硼镁石($\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)开始逐渐转化为多水硼镁石($\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$),而多水硼镁石的溶解度相较于章氏硼镁石更小。伴随着液相中发生一系列复杂的水解、解聚和聚合过程,反应体系分别在 41 d、48 d 达到转化平衡,最终完全转化为多水硼镁石。而根据反应现象, $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解过程分别持续了 21 h、69 h,随着时间的推移,体系中的液相离子浓

度发生明显变化,分别经过 55 d 和 91 d 后,体系达到了溶解平衡状态(表 1;图 4a₃,a₄)。从图 4b₃,b₄ 可以看出,溶解平衡时硼镁比无限接近于 2。

将 288.15 K 条件下实验测定的 $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系的物化性质数据详细列于表 2 中。为了更直观地展示这些物化性质随时间的变化趋势,根据表中数据绘制相应的曲线,如图 4c₁~c₄ 所示,从图中可以观察到,实验过程中 $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系物化性质的变化趋势与转化过程一致,折光率(n_D)、密度(ρ)和 pH 先下

表 2 288.15 K 下各体系物化性质结果
Table 2 Physicochemical properties of each system at 288.15 K

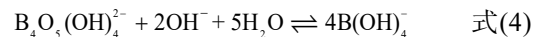
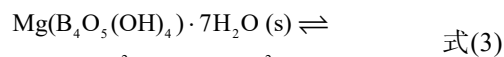
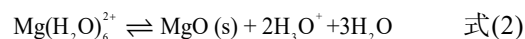
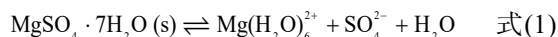
t/h	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	n_D	pH	t/h	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	n_D	pH
$\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$				$\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$			
21	1.058 58	1.345 273	8.92	165	1.272 61	1.383 780	7.72
45	1.058 42	1.345 276	8.93	333	1.272 48	1.383 776	7.70
69	1.058 45	1.345 284	8.81	501	1.272 68	1.383 691	7.71
165	1.058 50	1.345 289	8.86	669	1.272 46	1.383 739	7.57
333	1.058 54	1.345 293	8.55	837	1.272 46	1.383 747	7.59
501	1.058 48	1.345 235	8.44	1 005	1.271 95	1.383 690	7.51
669	1.058 17	1.345 159	8.21	1 173	1.271 08	1.383 491	7.54
837	1.058 03	1.345 102	8.16	1 341	1.269 81	1.383 322	7.40
1 005	1.056 96	1.344 886	8.01	1 509	1.269 09	1.383 106	7.31
1 173	1.056 96	1.344 833	7.99	1 749	1.266 84	1.382 981	7.26
1 341	1.056 95	1.344 828	8.03	2 205	1.263 24	1.382 265	7.17
1 509	1.056 90	1.344 859	8.02	2 301	1.264 08	1.382 201	7.21
$\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$				2 602	1.264 39	1.382 200	7.19
21	1.111 26	1.355 270	8.56	2 901	1.264 26	1.382 210	7.20
45	1.111 03	1.355 239	8.67	3 306	1.264 27	1.382 219	7.21
69	1.110 96	1.355 236	8.64	$\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$			
165	1.110 97	1.355 230	8.56	21	1.285 14	1.385 837	7.73
333	1.111 06	1.355 139	8.29	45	1.286 99	1.386 097	7.71
501	1.110 38	1.355 091	8.16	69	1.285 66	1.385 974	7.70
669	1.110 53	1.355 090	7.83	165	1.287 82	1.386 328	7.63
837	1.110 86	1.355 070	7.70	333	1.288 92	1.386 347	7.61
1 005	1.110 96	1.355 109	7.58	501	1.289 53	1.386 558	7.60
1 173	1.110 93	1.355 152	7.54	669	1.290 47	1.386 679	7.56
1 341	1.111 91	1.355 142	7.55	837	1.290 14	1.386 683	7.54
1 509	1.111 97	1.355 154	7.47	1 005	1.296 06	1.386 690	7.53
1 749	1.111 77	1.355 171	7.48	1 173	1.294 38	1.387 428	7.55
2 205	1.111 92	1.355 159	7.43	1 341	1.291 57	1.387 449	7.57
2 301	1.111 86	1.355 162	7.43	1 509	1.290 12	1.386 733	7.55
2 922	1.111 86	1.355 163	7.43	1 749	1.299 26	1.388 053	7.57
$\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$				2 205	1.303 82	1.389 264	7.58
21	1.272 98	1.383 844	7.66	2 301	1.304 05	1.389 717	7.58
45	1.272 92	1.383 819	7.87	2 602	1.304 12	1.389 762	7.58
69	1.272 70	1.383 818	7.84	2 901	1.303 98	1.389 808	7.58

注: $u(T)=0.01\text{ K}$; $u(\rho)=\pm 0.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $u(n_D)=\pm 0.000\text{ 1}$; $u(\text{pH})=\pm 0.01$; u 为标准不确定度。

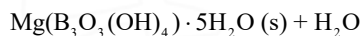
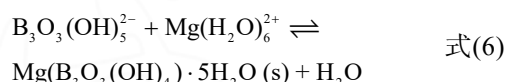
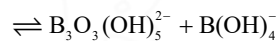
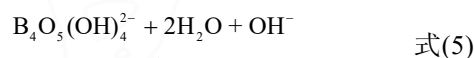
降后趋于稳定,而在 $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系中,折光率和密度变化趋势一致,先略微上升后趋于稳定,pH 值始终呈现弱碱性。

在 $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系反应 34 d、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系反应 35 d 时对转化固相进行 XRD 表征发现,此时体系中的固相是章氏硼镁石与多水硼镁石的混合物,接着持续监测了固液相的变化情况,通过观察折光率的变化,发现 $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系在 41 d、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系在 48 d 后逐渐趋于稳定。对平衡固相进行 XRD 表征,其结果与多水硼镁石的标准卡片进行对比,发现二者的特征峰位置相符(图 5a, b),表明 288.15 K 下章氏硼镁石在质量分数为 5%、10%的 MgSO_4 溶液中发生转化,最终稳定固相为多水硼镁石,未再发生其他转化。在 $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系进行 137 d、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 体系进行 120 d 时对转化固相进行 XRD 表征(图 5c, d),从图 5c 中分析发现测试谱峰与章氏硼镁石的表征卡片特征峰位置相符,从图 5d 中分析发现章氏硼镁石与七水合硫酸镁($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)同时存在,说明 $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 这两个体系在质量分数为 20%、30%的 MgSO_4 溶液中并未发生转化。

结合转化规律实验过程中所测得的溶液 pH 相关数据,总结出 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和章氏硼镁石溶于水可能发生下列反应:



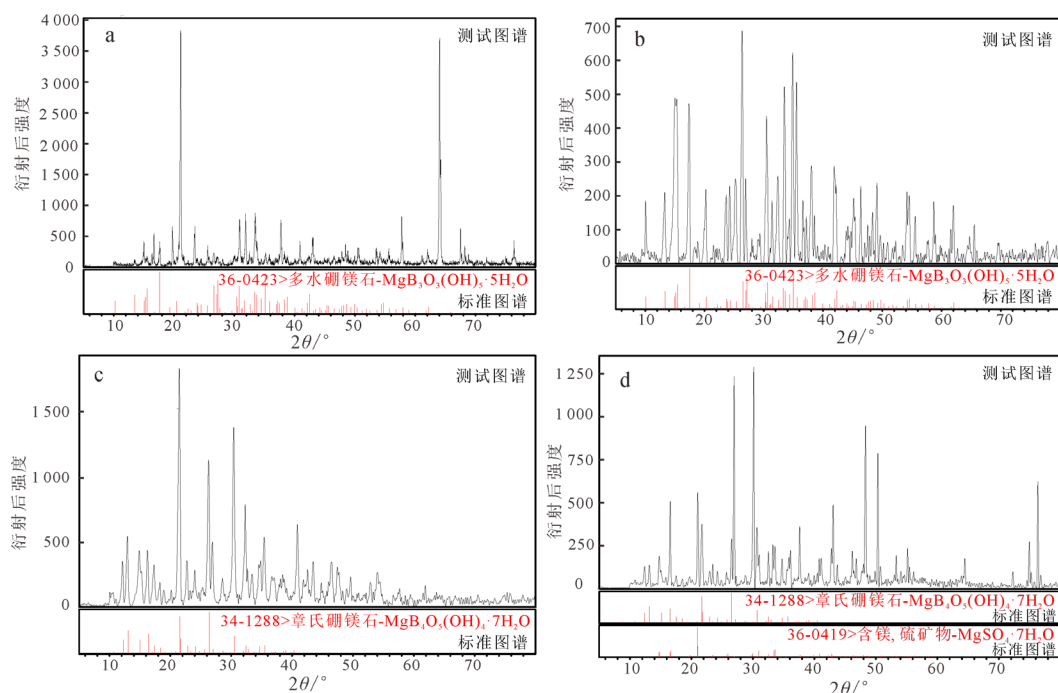
在 MgSO_4 溶液中,章氏硼镁石发生解离反应,液相中以 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的形式存在,当固相向多水硼镁石转化时,由于多水硼镁石溶解度比章氏硼镁石小,同时生成了 H_3BO_3 ,所以液相镁浓度逐渐下降,液相硼浓度上升,pH 值下降。此外,液相中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 开始减少而 H_3BO_3 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 含量增加,表明液相中 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 继续解聚为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,反应机理如下:



通过分析转化机理发现,溶液中的 OH^- 在转化过程中被消耗,因此液相的 pH 应表现为下降,这与实验所测得的 288.15 K 下章氏硼镁石在质量分数为 5%和 10%的 MgSO_4 体系中 pH 随时间变化趋势相吻合。

3 结论

本文首次开展了 288.15 K 下在硫酸镁质量分数分别为 5%、10%、20%、30%溶液中章氏硼镁石转化实验研究,并探究相应体系的固液相随时间的变



a- $\text{MgB}_4\text{O}_7+5\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$; b- $\text{MgB}_4\text{O}_7+10\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$; c- $\text{MgB}_4\text{O}_7+20\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$; d- $\text{MgB}_4\text{O}_7+30\%\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$.

图 5 288.15 K 下各体系平衡固相 XRD 表征结果

Fig. 5 Equilibrium solid-phase XRD characterization results of each system at 288.15 K

化情况。结果表明,在质量分数为 5%的 MgSO_4 溶液中,章氏硼镁石可以稳定存在 34 d,随后开始转化,41 d 转化完全,最终转化产物为多水硼镁石;而在质量分数为 10%的 MgSO_4 溶液中,章氏硼镁石在 48 d 后才完全转化为多水硼镁石而稳定存在;在质量分数为 20%和 30%的 MgSO_4 溶液中,由于液相中强碱弱酸型的镁硼酸盐溶解物通过缔合作用实现稳定,固相中的镁硼酸盐被液相中的过量高水合酸中心吸引并包裹,呈现增溶现象,镁硼酸盐与硫酸镁因具有相同离子而能够在高镁含硼盐卤体系中共存,因此章氏硼镁石历时四个月没有发生转化,且随着 MgSO_4 含量的增加,镁、硼的含量上升,表明 MgSO_4 对章氏硼镁石具有盐溶作用,当 MgSO_4 质量分数大于 20%时, MgSO_4 的存在会阻碍章氏硼镁石向多水硼镁石转化,此研究有助于阐明盐湖镁硼酸盐形成机制,对于丰富盐湖硼酸盐化学、推动盐湖卤水合理开发利用意义重大。

Acknowledgments

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 22103056 and U21A20299), and National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFE0125500).

参考文献:

- 高春亮,余俊清,闵秀云,等,2015a. 柴达木盆地大柴旦硼矿床地质特征及成矿机理[J]. 地质学报, 89(3): 659-670.
- 高春亮,余俊清,闵秀云,等,2015b. 大柴旦盐湖化学沉积特征及其控制因素[J]. 盐湖研究, 23(1): 22-29.
- 姜盼武,樊启顺,秦占杰,等,2021. 柴达木盆地水—岩硼含量分布特征及其富集区域物源讨论[J]. 盐湖研究, 29(1): 44-55.
- 李斌凯,2022. 青藏高原富硼盐湖的物质来源与迁移富集过程及形成模式[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所.
- 李红霞,董欧阳,姚燕,等,2011. 质量滴定分析方法及其应用[J]. 盐湖研究, 19(03): 31-36.
- 李胜群,叶传永,赵元艺,2024. 青藏高原中部班戈错富锂盐湖水位月际变化与驱动因素分析[J/OL]. 地球学报, <https://link.cnki.net/urlid/11.3474.P.20240527.1018.008>.
- 林勇杰,郑绵平,刘喜方,2017. 青藏高原盐湖硼矿资源[J]. 科技导报, 35(12): 77-82.
- 刘喜方,郑绵平,贾沁贤,等,2011. 青藏高原重要盐湖资源远景调查成果报告[R]. 北京: 中国地质科学院矿产资源研究所.
- 刘延亭,王春连,丁婷,等,2023. 硼矿床的成因类型、分布、应用及找矿远景[J]. 中国地质, 50(05): 1414-1431.
- 马鸿颖,李洪普,安永为,等,2024. 柴达木盆地大柴旦盐湖硼矿特征及成因研究[J]. 盐湖研究, 32(2): 54-61.

- 聂宾汗,陈甲斌,余良晖,2023. 国内外硼资源供需形势分析[J]. 自然资源情报, (4): 14-20.
- 彭章旷,马云麒,彭齐鸣,2021. 沉积硼酸盐热作用过程中的硼同位素变化[J]. 地质学报, 95(7): 2160-2168.
- 施春华,曹剑,胡凯,等,2013. 黑色岩系矿床成因及其海水、热水与生物有机成矿作用[J]. 地学前缘, 20(1): 19-31.
- 宋彭生,杜宪惠,孙柏,1987. 三元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25 °C 的研究[J]. 科学通报, 32(19): 1492-1495.
- 孙柏,宋彭生,1999. 某些镁硼酸盐溶解及相转化的研究[J]. 盐湖研究, 7(2): 16-22.
- 肖军,肖应凯,刘丛强,等,2012. 硼掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形式及机理[J]. 地学前缘, 19(4): 173-182.
- 张爱芸,姚燕,2007. 硼酸盐水溶液中硼物种的存在形式及影响因素[J]. 盐湖研究, 15(02): 50-56.
- 赵鎏,周恒,2024. 盐湖卤水体系硼的存在形态及其分布规律的研究进展[J]. 盐科学与化工, 53(1): 1-7.
- 郑涵予,2021. 308.15 和 323.15 K 下镁硼酸盐固液体系转化规律研究[D]. 天津: 天津科技大学.
- 郑绵平,向军,魏新俊,等,1989. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社: 1-345.
- 周园,李丽娟,吴志坚,等,2013. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展, 25(10): 1613-1624.

References:

- GAO Chunliang, YU Junqing, MIN Xiuyun, et al., 2015a. Geological characteristics and minerogenetic mechanism of the borate deposit of Da Qaidam Salt Lake in Qaidam Basin[J]. Acta Geologica Sinica, 89(3): 659-670(in Chinese with English abstract).
- GAO Chunliang, YU Junqing, MIN Xiuyun, et al., 2015b. Chemical sedimentary sequence from subbottom sediment profiles of Da Qaidam Salt Lake in Qaidam Basin and its controlling factors[J]. Journal of Salt Lake Research, 23(1): 22-29(in Chinese with English abstract).
- HELVACL C, PALMER M R, 2017. Origin and distribution of evaporite borates: The primary economic sources of boron[J]. Elements, 13(4): 249-254.
- JIANG Panwu, FAN Qishun, QIN Zhanjie, et al., 2021. The distribution characteristics of boron in water-surrounding rocks in Qaidam Basin and discussion on the source of its enrichment area[J]. Journal of Salt Lake Research, 29(1): 44-55(in Chinese with English abstract).
- LI Binkai, 2022. Material source, migration process and formation model of boron-rich salt lake in Qinghai-Tibet Plateau[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of

- Sciences(in Chinese with English abstract).
- LI Hongxia, DONG Ouyang, YAO Yan, et al., 2011. The mass titration analytical method and its application[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 19(3): 31-36(in Chinese with English abstract).
- LI Shengqun, YE Chuanyong, ZHAO Yuanyi, 2024. Analysis of Inter-monthly Variation and Driving Factors of Water Level Fluctuation in Bankog Co, A Lithium-rich Salt Lake, Central Tibetan Plateau[J/OL]. *Acta Geoscientica Sinica*, <https://link.cnki.net/urlid/11.3474.P.20240527.1018.008>(in Chinese with English abstract).
- LIN Yongjie, ZHENG Mianping, LIU Xifang, 2017. Boron resources in salt lakes of the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Science & Technology Review*, 35(12): 77-82(in Chinese with English abstract).
- LIU Xifang, ZHENG Mianping, JIA Qinxian, et al., 2011. Report on the results of the prospective survey of important salt lake resources in the Qinghai-Tibet Plateau[R]. Beijing: Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese).
- LIU Yanting, WANG Chunlian, DING Ting, et al., 2023. Genetic types, distribution, application and ore-searching prospects of boron deposits[J]. *Geology in China*, 50(5): 1414-1431(in Chinese with English abstract).
- MA Hongying, LI Hongpu, AN Yongwei, et al., 2024. The characteristics and genesis of boron deposits in Da Qaidam salt lake, Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 32(2): 54-61(in Chinese with English abstract).
- NIE Binhan, CHEN Jiabin, YU Lianghui, 2023. Analysis of Supply and Demand Situation of Global Boron Resources[J]. *Natural Resources Information*, (4): 14-20(in Chinese with English abstract).
- PENG Zhangkuang, MA Yunqi, PENG Qiming, 2021. Changes in boron isotopes during the thermal process of sedimentary borate[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(7): 2160-2168(in Chinese with English abstract).
- SHI Chunhua, CAO Jian, HU Kai, et al., 2013. A review of origins of mineral deposits hosted in black rock series and the mineralizing functions of their sea water, hydrothermal fluid and bio-organics[J]. *Earth Science Frontiers*, 20(1): 19-31(in Chinese with English abstract).
- SONG Pengsheng, DU Xianhui, SUN Bai, 1987. Study on the ternary system MgB_4O_7 - $MgSO_4$ - H_2O at 25 °C[J]. *Chinese Science Bulletin*, 32(19): 1492-1495(in Chinese).
- SUN Bai, SONG Pengsheng, 1999. Study on solution and phase transformation of some magnesium borates[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 7(2): 16-22(in Chinese with English abstract).
- WURTSBAUGH W A, MILLER C, NULL S E, et al., 2017. Decline of the world's saline lakes[J]. *Nature Geoscience*, 10(11): 816-821.
- XIAO Jun, XIAO Yingkai, LIU Congqiang, et al., 2012. The incorporation species and mechanism of boron into $Mg(OH)_2$ [J]. *Earth Science Frontiers*, 19(4): 173-182(in Chinese with English abstract).
- YU Junqing, HONG Rongchang, GAO Chunliang, et al., 2018. Pinnoite deposit in DaQaidam Saline Lake, Qaidam Basin, China: Hydroclimatic, Sedimentologic, and Geochemical Constraints[J]. *Minerals*, 8: 258.
- ZHANG Aiyun, YAO Yan, 2007. The polyborate present in aqueous solutions containing boron and the affection factors[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 15: 50-56(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yun, ZHOU Huan, 2024. Research progress on the existing forms and distribution patterns of boron in salt lake brine systems[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 53(1): 1-7(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Hanyu, 2021. Study on the transformation law of magnesium borate solid-liquid system at 308.15 and 323.15 K[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mianping, XIANG Jun, WEI Xinjun, et al., 1989. Qinghai-Tibet Plateau Salt Lake[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press: 1-345(in Chinese).
- ZHOU Yuan, LI Lijuan, WU Zhijian, et al., 2013. Exploitation and comprehensive utilization for Qinghai salt lakes[J]. *Progress in Chemistry*, 25(10): 1613-1624(in Chinese with English abstract).