

# 西藏班戈湖淡化湖水的自然蒸发和析盐规律

余疆江, 郑绵平, 伍倩, 王云生, 乜贞, 卜令忠

中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

**摘要** 全球气候变暖给青藏高原的湖泊带来极大的影响, 湖泊面积的扩大使湖水淡化严重, 针对淡化碳酸盐型盐湖的研究意义重大。现场自然蒸发实验以班戈湖淡化碳酸盐型盐湖为研究对象, 以  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元体系 298 K 介稳相图为指导, 探讨了湖水的 pH 值变化以及碱金属元素含量对矿物析出的影响。实验结果显示, 淡化湖水在自然蒸发过程中需要经历更长的时间才能出现矿物沉淀。湖水的 pH 值在经历一个缓慢的降低过程后, 在蒸发后期又迅速升高, 这主要与湖水中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{OH}^-$  含量有关, 且与之正相关。在影响淡化湖水酸碱性质的主要碱金属元素中, Na 的作用大于 K, 最后是 Li。与之对应的矿物也由中性向碱性转变, 表现出的矿物析出顺序为芒硝、石盐、钾芒硝、碳酸钠和天然碱。利用不同矿物的析出特性可以分阶段进行回收提取, 对盐湖资源开发具有现实意义。

**关键词** 全球变暖; 碳酸盐型; 自然蒸发; 析盐规律

碳酸盐型盐湖是中国青藏高原地区的一类特种盐湖, 这类盐湖大多富含钾、硼、锂、铷、铯和溴等富有经济价值的元素, 具有重要的工业开发和应用价值<sup>[1-3]</sup>。由于这类盐湖的 Mg/Li 比值相对较低, 因此具有其他类型盐湖不具备的开发优势<sup>[4]</sup>。目前有关于碳酸盐型盐湖的开发研究已有大量文献报道<sup>[5-9]</sup>, 其中最多的是针对多组分体系开展的稳定或者介稳相平衡研究<sup>[10-13]</sup>, 这类研究数据对于指导特定类型的盐湖有重要作用, 但是在实际应用过程中, 由于青藏高原地区特殊的气候类型, 一些关键性因素时刻在改变, 如环境温度和卤水温度等, 因此开展现场自然蒸发实验所得数据更具现实指导意义。如郑绵平等<sup>[14,15]</sup>开展的扎布耶盐湖的自然蒸发实验为扎布耶盐湖实现工业化开发奠定了基础; 伍倩等<sup>[16,17]</sup>开展的当雄错冬、夏季湖水自然蒸发实验对于当雄错盐湖的开发起到了关键性作用。

然而, 近几十年来, 全球气候变暖使得青藏高原地区冰

川融化, 降水增多, 盐湖面积扩大, 湖水中化学组分的含量发生显著改变<sup>[18-22]</sup>。这是青藏高原地区现代盐湖变化的一大趋势, 盐湖资源的开发再一次面临挑战, 在新形势下如何更有效地从这些淡化盐湖中提取资源值得思考和研究。

班戈湖是西藏地区受气候影响变化最显著的碳酸盐型盐湖之一<sup>[23]</sup>。根据文献<sup>[24]</sup>对西藏地区近 40 年来湖泊动态变化的研究结果显示, 班戈湖湖水面积(I、II、III 湖总面积)从 1977 的 41.4 km<sup>2</sup> 扩张到 2010 年的 131.82 km<sup>2</sup>, 面积扩大了约 3.2 倍。湖水水量的增加使班戈 III 湖湖表卤水的矿化度从 221.9 g/L 降至 46.72 g/L(表 1)。

在以往针对碳酸盐型盐湖开展的研究中, 大多选取资源品位较高的盐湖, 针对淡化湖水的研究并不多见。以班戈湖为对象开展的自然蒸发实验旨在揭示淡化湖水在浓缩过程中的各元素的富集成矿规律, 为进一步开发淡化碳酸盐型盐湖提供理论和实验依据。

表 1 近 40 年来班戈 III 湖湖水的化学组成对比(单位: g/L)

Table 1 Chemical compositions of Bangor III salt lake water for the past 40 years (unit: g/L)

日期	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Li}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{B}_2\text{O}_3$
1976-06	62.02	7.84	0.06	0.13	39.71	12.29	6.65	0.91	2.74
2014-04	17.10	2.03	0.22	0.04	13.19	0.9	3.06	15.72	0.79

收稿日期: 2015-05-26; 修回日期: 2015-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203046); 国土资源部公益性行业科研专项(201011001); 中国地质调查局地质调查项目(12120115027901); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(K1322, K1418)

作者简介: 余疆江, 博士后, 研究方向为盐类矿产综合利用, 电子信箱: dewapex@163.com; 郑绵平(通信作者), 中国工程院院士, 研究方向为盐湖学与盐类地质矿床学, 电子信箱: zhengmp2010@126.com

引用格式: 余疆江, 郑绵平, 伍倩, 等. 西藏班戈湖淡化湖水的自然蒸发和析盐规律[J]. 科技导报, 2016, 34(5): 60-66; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.05.006

## 1 实验部分

### 1.1 方法及步骤

班戈湖经过近40年的扩张,表层湖水的盐度只有5%左右。实验中使用了一个长6 m、宽3.6 m的晒池,卤水注入后敞开展晒。在日晒过程中,定期对卤水取样分析,并对气温、卤温、卤水体积、比重、盐度和pH值等常规参数进行监测。当池底有固相析出时,收集池底固样并进行化学分析和矿物鉴定。

### 1.2 分析方法

蒸发过程中所获得的固、液相样品,按如下方法进行化学分析。 $\text{Cl}^-$ :硝酸银莫尔法容量分析; $\text{SO}_4^{2-}$ : $\text{BaCl}_2$ 重量法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ :甘露醇容量法测定总硼后换算得出; $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和

$\text{OH}^-$ :酸碱滴定; $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ :原子吸收火焰光度计法和原子发射光谱仪法分析。

日常观测中,使用水银温度计记录气温及卤水温度,精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ;雷磁PHB-4型便携式pH计测定卤水pH值,精度 $\pm 0.01$ ;DA-130N型比重计测定卤水比重,精度 $\pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;BH-2型OLYMPUS偏光显微镜用于盐类矿物的晶体鉴定;MiniFlex 600型X射线粉末衍射仪用于矿物的表征。

## 2 结果和讨论

整个蒸发实验过程持续了104天(2014-04-25—2014-08-06),共获得35个卤水样品和20个固体样品,日常观测数据见表2。

表2 班戈湖自然蒸发实验观测数据

Table 2 Observational data of nature evaporation of Bangor salt lake

日期	时间/d	环境温度/ $^\circ\text{C}$	卤水温度/ $^\circ\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	盐度/%	pH值	卤水体积/L	液样编号	固样编号
2014-04-25	1	9.0	8.0	1.046	5.0	9.56	8100	BL-01	
2014-04-30	6	10.0	11.0	1.050	5.2	9.53	7560	BL-02	
2014-05-06	12	6.0	10.5	1.052	6.1	9.51	7063	BL-03	
2014-05-10	16	6.0	8.5	1.051	5.5	9.50	6804	BL-04	
2014-05-14	20	10.5	15.0	1.056	6.3	9.50	6242	BL-05	
2014-05-18	24	12.0	15.0	1.063	6.8	9.47	5616	BL-06	
2014-05-22	28	10.0	13.0	1.067	7.6	9.43	5227	BL-07	
2014-05-26	32	7.0	15.0	1.077	8.2	9.44	4644	BL-08	
2014-05-30	36	13.5	14.0	1.081	8.8	9.45	4406	BL-09	
2014-06-03	40	16.0	20.0	1.093	10.0	9.42	3780	BL-10	
2014-06-07	44	18.0	23.5	1.099	10.7	9.40	3348	BL-11	BS-01
2014-06-11	48	15.6	22.0	1.112	12.0	9.37	2831	BL-12	
2014-06-15	52	13.1	32.0	1.114	12.4	9.36	2859	BL-13	
2014-06-19	56	21.0	22.0	1.119	12.9	9.35	2636	BL-14	
2014-06-23	60	19.0	19.0	1.126	13.6	9.31	2376	BL-15	
2014-06-27	64	27.0	26.0	1.138	15.0	9.29	2137	BL-16	
2014-07-01	68	16.8	26.0	1.141	15.6	9.26	1945	BL-17	BS-03
2014-07-05	72	19.0	27.0	1.146	16.2	9.26	1826	BL-18	BS-04
2014-07-07	74	19.0	23.0	1.151	16.8	9.25	1772	BL-19	BS-05
2014-07-10	77	19.6	25.0	1.160	17.9	9.21	1618	BL-20	BS-06
2014-07-14	81	24.6	20.0	1.172	19.0	9.20	1512	BTL-02	BTLS-01
2014-07-17	84	20.0	16.4	1.188	20.7	9.19	1351	BTL-03	BTLS-02
2014-07-20	87	26.7	23.4	1.215	23.2	9.15	1174	BTL-04	BTLS-03
2014-07-23	90	21.6	18.6	1.262	29.0	9.13	787	BTL-05	BTLS-04
2014-07-25	92	13.8	30.5	1.314	33.5	9.19	611	BTL-06	BTLS-05
2014-07-26	93	28.8	22.0	1.319	33.4	9.33	534	BTL-07	BTLS-06
2014-07-27	94	25.7	27.0	1.322	34.1	9.42	411	BTL-08	BTLS-07
2014-07-29	96	16.4	16.0	1.321	34.3	9.57	262	BTL-09	BTLS-08
2014-07-31	98	20.6	20.0	1.336	35.7	9.76	160	BTL-10	BTLS-09
2014-08-01	99	22.8	21.0	1.352	36.9	9.98	107	BTL-11	BTLS-10
2014-08-02	100	24.6	24.6	1.355	37.2	10.18	75	BTL-12	BTLS-11
2014-08-03	101	24.6	22.4	1.356	38.2	10.36	40	BTL-13	BTLS-12
2014-08-04	102	28.0	30.5	1.357	40.2	10.80	18	BTL-14	BTLS-13
2014-08-05	103	16.8	17.0	1.386	41.7	11.30	8	BTL-15	BTLS-14
2014-08-06	104	29.4	30.0	1.410	42.0	—	1	BTL-16	BTLS-15

随着湖水浓缩富集,在密度达到  $1.141 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,盐度达到 15.6% 时,矿物开始集中析出。实验结束时湖水密度达到  $1.410 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,盐度达到 42%,矿物的析出过程约占整个实验过程的 1/3 时间。

## 2.1 相图分析

班戈湖湖水属于复杂的多元交互体系,考虑到湖水中

Li、B 等含量较低,可将该湖湖水简化成含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  的五元体系,并以房春晖等绘制的该五元体系 (298 K) 介稳相图为依据<sup>[25]</sup>,讨论班戈湖湖水自然蒸发结晶规律。

自然蒸发过程中采集的液样化学分析结果如表 3 所示。干盐的 Jänecke 指数用以下公式进行计算。

表 3 液体样品的化学组成和相图指数

Table 3 Chemical compositions of liquid samples and phase diagram index

编号	化学组成/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )												Jänecke 指数		
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$2\text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$
BL-01	0.04	18.30	2.26	0.14	0.01	11.11	0.01	20.24	1.30	0	2.93	1.07	10.02	73.07	16.91
BL-02	0.04	19.70	2.45	0.16	0.01	11.48	0.01	21.94	1.68	0	3.30	1.16	9.95	72.57	17.47
BL-03	0.04	20.50	2.55	0.17	0.01	11.85	0.01	23.54	1.30	0	3.53	1.26	9.69	72.84	17.46
BL-04	0.04	22.30	2.70	0.17	0.01	13.15	0.01	24.62	1.31	0	3.72	1.32	9.79	72.65	17.57
BL-05	0.05	23.10	2.87	0.19	0.01	13.33	0.01	26.59	1.71	0	3.81	1.36	9.74	73.42	16.84
BL-06	0.05	25.80	3.02	0.20	0.01	14.82	0.02	29.00	2.12	0	4.01	1.49	9.48	74.13	16.39
BL-07	0.05	28.60	3.17	0.22	0.01	15.74	0.02	31.73	4.12	0	4.35	1.55	9.14	74.50	16.35
BL-08	0.06	30.20	3.56	0.25	0.03	21.11	0.02	35.21	0	1.91	0	0	11.05	88.95	0
BL-09	0.06	32.30	4.30	0.25	0.01	22.41	0.02	37.22	0	2.08	0	0	12.43	87.57	0
BL-10	0.07	36.60	4.80	0.30	0.01	25.00	0.02	42.81	0	2.45	0	0	12.10	87.90	0
BL-11	0.08	40.30	5.60	0.32	0.01	25.56	0.03	43.02	3.72	0	6.90	2.33	11.29	70.59	18.12
BL-12	0.09	45.00	6.60	0.36	0.02	30.56	0.03	44.84	4.58	0	7.83	2.56	12.38	68.48	19.14
BL-13	0.10	47.40	6.60	0.35	0.02	32.41	0.03	48.40	4.36	0	8.07	2.68	11.68	69.71	18.61
BL-14	0.10	48.00	6.80	0.36	0.02	34.82	0.03	45.49	4.18	0	8.73	2.76	12.32	67.08	20.61
BL-15	0.11	51.00	7.40	0.37	0.02	38.52	0.04	43.56	4.44	0	9.95	3.16	13.26	63.53	23.22
BL-16	0.22	60.00	9.60	0.42	0.02	42.59	0.05	58.23	5.95	0	11.15	3.76	13.42	66.26	20.32
BL-17	0.34	62.00	10.40	0.37	0.04	48.15	0.06	51.30	7.14	0	12.74	4.35	15.12	60.73	24.15
BL-18	0.35	72.80	10.40	0.36	0.02	48.89	0.06	50.29	29.16	0	15.66	7.37	14.49	57.06	28.45
BL-19	0.43	75.80	10.80	0.34	0.03	49.26	0.06	54.33	30.20	0	16.92	7.68	14.01	57.38	28.61
BL-20	0.51	77.60	12.80	0.34	0.02	50.00	0.07	51.92	32.91	0	18.89	8.73	16.06	53.04	30.89
BTL-02	0.38	73.20	18.40	0.62	0.03	68.40	0.07	54.70	9.92	0	13.69	5.37	22.78	55.13	22.09
BTL-03	0.38	80.80	17.60	0.51	0.02	75.36	0.08	58.74	7.63	0	15.69	5.97	20.50	55.69	23.81
BTL-04	0.42	94.40	18.80	0.53	0.02	86.61	0.09	66.72	11.57	0	16.92	6.77	19.75	57.07	23.17
BTL-05	0.52	123.20	26.00	0.65	0.03	130.36	0.12	61.10	11.35	0	26.74	9.51	23.51	44.98	31.51
BTL-06	0.64	146.40	32.80	0.03	0.02	148.22	0.16	82.16	12.70	0	29.78	12.02	23.68	48.29	28.02
BTL-07	0.70	150.00	34.80	0.03	0.02	151.79	0.18	87.95	9.35	0	32.46	13.41	23.40	48.15	28.45
BTL-08	0.80	146.00	42.80	0.01	0.02	152.86	0.24	84.93	7.10	0	33.81	16.12	27.44	44.32	28.25
BTL-09	1.00	146.40	36.00	0.01	0.02	143.58	0.28	74.97	4.79	0	43.41	20.50	23.44	39.73	36.83
BTL-10	1.40	160.40	28.80	0.01	0.02	139.29	0.40	78.63	3.82	0	59.87	21.73	16.86	37.47	45.67
BTL-11	1.78	160.80	36.40	0.01	0.02	132.15	0.56	84.65	0	0	72.00	23.09	18.28	34.61	47.11
BTL-12	2.06	156.80	36.00	0.01	0.02	127.86	0.70	83.53	0	6.53	56.74	28.38	20.23	38.22	41.55
BTL-13	1.60	162.40	38.40	0.01	0.02	130.36	0.90	59.83	0	3.69	78.46	38.49	20.28	25.72	54.00
BTL-14	1.96	172.80	44.00	0.01	0.04	123.93	1.40	38.92	0	5.27	107.69	53.97	20.37	14.67	64.96
BTL-15	2.24	189.60	50.40	0.01	0.04	242.87	1.80	25.67	0	24.76	20.92	19.11	51.14	21.20	27.66
BTL-16	0.68	46.40	20.00	0.01	0.04	44.64	0.72	3.80	0	1.81	27.94	17.35	33.61	5.20	61.18

设

$$[B] = \frac{1}{2} \frac{w(2K^+)}{39.1} + \frac{w(SO_4^{2-})}{96.06} + \frac{w(CO_3^{2-})}{60.01}$$

$$J(2K^+) = \frac{1}{2} \frac{w(2K^+)}{39.1[B]} \times 100$$

$$J(SO_4^{2-}) = \frac{w(SO_4^{2-})}{60.01[B]} \times 100$$

其中,  $J(2K^+) + J(SO_4^{2-}) + J(CO_3^{2-}) = 100$ 。

将计算得到的 Jänecke 指数绘制在  $Na^+, K^+/Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}-H_2O$  五元体系 298 K 介稳相图上, 结果如图 1 所示。

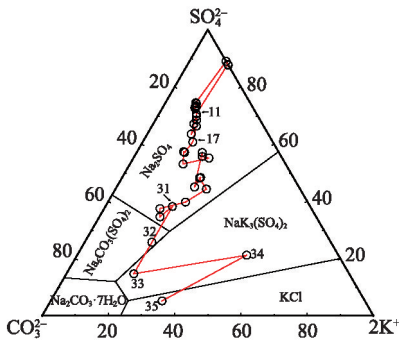


图 1 班戈湖自然蒸发结晶路线  
Fig. 1 Crystallization route of Bangor salt lake water through natural evaporation

从图 1 可以看出, 班戈湖湖水的自然蒸发结晶过程共跨越 4 个相区, 原始湖水的组成落在无水芒硝 ( $Na_2SO_4$ ) 相区内, 当湖水组成到达 11 点时首先出现无水芒硝沉淀。经过进一步蒸发浓缩, 从 17 点矿物开始集中析出, 液相组成逐渐远离

$SO_4^{2-}$  顶点向无水芒硝和钾芒硝 ( $K_3Na(SO_4)_2$ ) 的共饱线移动, 对应的固相中开始出现钾芒硝沉淀。液相组成继续沿着钾芒硝与无水芒硝共饱和线和钾芒硝与碳酸钠矾的共饱和线向  $CO_3^{2-}$  顶点移动, 在 32 点处进入碳酸钠矾 ( $Na_6(CO_3)(SO_4)_2$ ) 相区, 对应固相开始有碳酸钠矾的沉淀。随后液相组成在进入钾芒硝相区后又快速进入钾石盐相区, 并最终结束于钾石盐相区, 不过直至蒸发终点, XRD 检测中未见钾石盐矿物。由于湖水淡化严重, 卤水蒸发到后期, 含钾矿物还未达到饱和即已蒸干, 不过根据图 1 结果显示, 如果卤水量足够, 下一阶段将会出现钾石盐沉淀。

从图 1 还可以看出, 由于班戈湖湖水淡化严重, 从蒸发开始到第一次析出矿物经历了较长时间, 湖水的液相组成都落在无水芒硝相区内。在蒸发后期, 液相组成才开始逐渐进入碳酸钠矾相区、钾芒硝相区和钾石盐相区。这与同一时期研究的杜佳里淡化碳酸盐型盐湖的自然蒸发现律基本一致, 淡化湖水的原始液相点都落在无水芒硝相区内。不过与伍倩等研究的当雄错碳酸盐型盐湖又有很大差别, 当雄错盐湖的资源品位较班戈湖高, 在自然蒸发过程中, 夏季和冬季湖水的原始组成落在钾芒硝相区内, 夏季湖水直至蒸发终点都没有越过钾芒硝相区, 而冬季湖水在蒸发后期则进入到了钾石盐相区。湖水的淡化绝不仅仅意味着元素含量的下降, 对卤水的组成以及矿物的析出都有着极大影响。

### 2.2 蒸发过程中的析盐顺序

表 4 为自然蒸发过程中析出的盐类矿物的化学分析结果。根据 XRD 分析以及镜下观测鉴定, 各矿物的组成如表 5 所示。

表 4 盐类矿物的化学分析结果  
Table 4 Chemical analysis results of solid samples

样品编号	质量分数/%										
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
BS-01	0.0046	34.05	0.28	0.01	0.03	0.91	0.31	0	0.30	66.43	0.202
BS-03	0.0073	34.35	0.40	0	0.02	1.33	0.33	0	0.51	65.69	0.500
BS-04	0.0060	33.64	0.34	0.01	0.01	1.11	0.36	0	0.38	65.78	0.206
BS-05	0.0057	33.23	0.32	0.01	0.03	1.01	0.47	0	0.41	65.70	0.195
BS-06	0.0056	33.15	0.32	0	0.02	1.01	0.33	0	0.47	65.87	0.176
BTLS-01	0.0950	18.95	3.23	0.26	1.53	15.30	0.00	0.19	8.86	12.68	0.971
BTLS-02	0.0103	32.52	0.51	0.01	0.31	2.03	0.24	0	1.81	63.61	0.294
BTLS-03	0.0184	32.79	0.84	0.01	0.36	3.51	0	0.11	2.29	60.86	0.358
BTLS-04	0.0340	32.19	1.51	0.02	0.61	6.40	0	0.25	3.61	55.30	0.478
BTLS-05	0.0610	36.96	2.34	0.02	0.39	49.92	0	0.24	4.56	4.92	0.824
BTLS-06	0.0811	35.39	1.95	0.07	1.70	35.44	0	1.00	19.26	4.88	0.904
BTLS-07	0.0609	35.87	2.33	0	0.02	30.85	0	0.46	9.43	21.67	0.806
BTLS-08	0.0855	29.62	10.46	0	0	33.65	0	0.05	4.94	20.57	1.113
BTLS-09	0.0756	31.23	7.96	0	0	34.63	0	0.49	6.11	15.58	4.655
BTLS-10	0.1124	32.22	6.24	0.01	0	34.37	0	0.31	10.75	11.36	4.318
BTLS-11	0.2723	30.02	9.20	0	0	24.50	0	0	14.58	19.69	1.947
BTLS-12	0.6728	34.83	4.14	0	0	23.78	0	0.07	15.37	23.43	1.937
BTLS-13	0.4967	32.11	7.56	0	0	28.31	0	0.77	11.83	17.19	4.985
BTLS-14	0.3624	32.04	8.99	0	0	23.27	0	1.22	21.29	10.55	6.555
BTLS-15	0.6751	29.68	9.96	0	0	23.27	0	4.31	16.85	6.08	10.167

表5 自然蒸发过程中析出固相的矿物组成(XRD)

Table 5 Mineral compositions (XRD) of the solid phases precipitated in natural evaporation

编号	无水芒硝	芒硝	石盐	氯碳钠 镁石	钾芒硝	碳酸 钠矾	天然碱
BS-01	√	√					
BS-03	√	√					
BS-04	√	√					
BS-05	√	√					
BS-06	√	√					
BTLS-01	√		√	√			
BTLS-02	√	√					
BTLS-03	√	√					
BTLS-04	√	√					
BTLS-05			√				
BTLS-06			√				
BTLS-07	√		√				
BTLS-08			√		√		
BTLS-09			√		√		
BTLS-10			√		√		
BTLS-11			√		√		
BTLS-12			√		√	√	
BTLS-13			√		√	√	√
BTLS-14			√		√	√	√

班戈湖淡化湖水在自然蒸发过程中钠盐和硫酸盐首先达到饱和,以芒硝和无水芒硝的形式沉淀析出;随后NaCl达到饱和,开始取代芒硝和无水芒硝并大量析出,直到实验结束,固相沉淀中都有石盐显示,也就是说对应的液相组成从25点开始NaCl都处于饱和状态;在沉淀后期,钾芒硝开始大量析出,并一直持续到实验结束;在进一步蒸发浓缩下,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量逐渐升高,并开始以碳酸钠矾和天然碱的形式析出。

由此可见,班戈湖淡化湖水在自然蒸发过程中,各盐类达到饱和的顺序为:芒硝(无水芒硝)、石盐、钾芒硝、碳酸钠矾、天然碱。这一矿物析出序列和同一类型的杜佳里盐湖有所区别,杜佳里盐湖在自然蒸发过程中,天然碱先于石盐和钾芒硝析出。从水化学类型看,班戈湖属于中度碳酸盐型,而杜佳里盐湖为强度碳酸盐型,前者总碱度较后者低,这可能是造成班戈湖在自然蒸发过程中石盐先于天然碱析出的主要原因。

### 2.3 湖水在蒸发过程中的pH值变化分析

总的来说,液相的pH值变化对不同酸碱类型矿物的析出有着重要的影响。在淡化碳酸盐型盐湖中,湖水的pH值一般都大于7,呈弱碱性<sup>[20]</sup>。而决定湖水pH值的离子主要有以下3种:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>。前两者呈酸性,后者呈碱性。液相pH的变化是这3种离子共同作用的结果。图2为班戈湖淡化湖水在自然蒸发过程中液相pH值的变化过程。

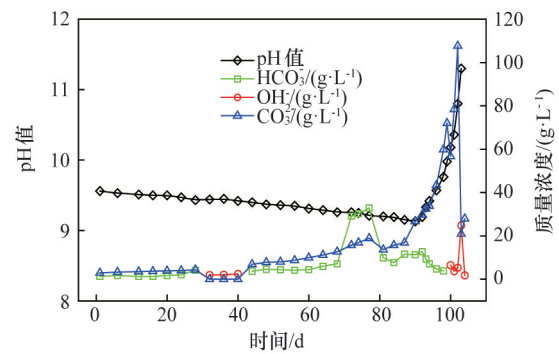


图2 班戈湖淡化湖水在自然蒸发过程中的pH变化情况  
Fig. 2 pH changing diagram in the nature evaporation process of Bangor salt lake water

从图2可以看出,pH值的变化在蒸发过程中分为两个阶段,在蒸发前期的很长一段时间内,随着自然蒸发的进行,溶液中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量逐渐升高,液相pH值一直缓慢降低;而在蒸发后期,湖水的pH值迅速升高,导致这种变化的原因有两个方面,一是湖水中的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的含量减少,二是随着湖水的进一步富集浓缩,液相中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>以及碱金属(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>+</sup>)含量的继续升高,它们在溶液中形成的强碱弱酸盐使湖水的pH值出现快速升高。从对应的固相矿物来看,在蒸发前期pH值降低的过程中,析出的矿物绝大部分是呈中性的芒硝、无水芒硝、石盐和钾芒硝;在蒸发后期阻碍pH升高的因素得到了抑制,析出的矿物中开始出现碳酸钠矾和天然碱。在针对淡化碳酸盐型盐湖开展的自然蒸发实验中,碱性矿物的析出有一个共同的时间点,那就是必然在湖水的pH值升高以后才开始出现。

### 2.4 自然蒸发过程中碱金属元素的富集规律

青藏高原地区的碳酸盐型特种盐湖一般都含有多种碱金属元素,这种碱金属元素的存在使得碳酸盐型盐湖湖水呈弱碱性。在自然蒸发过程中,它们逐渐富集,到一定程度时会改变卤水的性质,析出的矿物也随之而改变。对这类碱金属元素富集规律的研究有助于了解淡化湖水在自然蒸发过程中矿物的析出规律。

从图3可以看出,液相中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>的质量浓度随体积成卤率的减小而增加。这些碱金属离子在自然蒸发过程中都经历了一个漫长的浓缩富集过程,不过它们都有各自不同的富集规律。Na<sup>+</sup>的富集速度远高于K<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>,在大多数碳酸盐型盐湖中,这一规律都相同。在实验结束时,Na<sup>+</sup>质量浓度最高达到189.6 g/L,而K<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>的最高质量浓度分别只有50.4和2.24 g/L。在班戈湖淡化湖水的自然蒸发过程中,含Na矿物要先于含K和含Li矿物析出,不过由于Li<sup>+</sup>的质量浓度较低,直至蒸发终点未见任何含Li矿物的析出。因此,各元素的富集浓缩速度反映不同矿物的先后析出顺序,一般来说,浓缩程度越高的元素其形成的矿物析出越早。此外,从图3中还可以看出,各元素的浓缩曲线是波动变化的,波峰的出

现意味着该元素形成的矿物即将沉淀析出,波峰越窄,矿物的沉淀析出越迅速。从各元素的富集曲线可以大致判断该类矿物的集中析出的次数,如以 $\text{Na}^+$ 形成的矿物在自然蒸发过程中大致有4次集中析出,以 $\text{K}^+$ 形成的矿物大致有2次集中析出。这在实际应用中具有重要意义,根据不同矿物析出的时间和次数,可以分阶段对矿物进行回收提取。

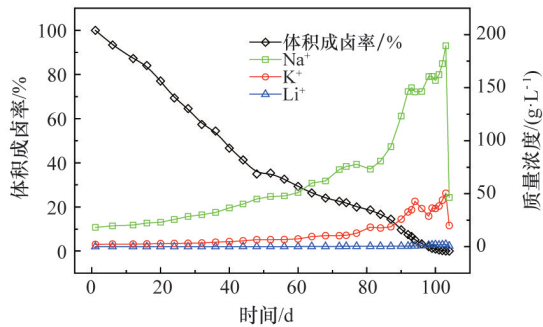


图3 Na、K、Li元素随体积成卤率的富集规律

Fig. 3 Relationship between the contents of Na, K, Li and the concentration rate of salt lake water

### 3 结论

1) 针对淡化碳酸盐型盐湖开展的自然蒸发实验,对于揭示该类型湖水中各元素的富集成矿规律起到了重要作用。

2) 根据 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 五元体系 298 K 介稳相图分析,淡化碳酸盐型湖水需要经历更长的浓缩富集过程才会出现矿物沉淀,这对盐湖开发来说是一种不利的因素,在工业应用中如何快速对淡化湖水进行富集浓缩需要进行深入探讨和研究。

3) 淡化湖水中的矿物析出受湖水 pH 和金属元素含量的影响,因此可以根据不同矿物的特性以及他们在析出时间和顺序上的差异,分阶段对矿物进行回收提取。Li 在自然蒸发过程中虽然没能集中析出,但都赋存在尾卤中,进一步利用太阳池技术即可对 Li 进行快速提取。

#### 参考文献(References)

- [1] 于昇松,唐渊. 青藏高原盐湖的水化学特征[J]. 海洋与湖沼, 1981, 12(6): 498-511.  
Yu Shengsong, Tang Yuan. The hydrochemical characteristics of the saline lake on the Qinghai-Tibet plateau[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1981, 12(6): 498-511.
- [2] 郑绵平,刘喜方. 青藏高原盐湖湖水化学及其矿物组合特征[J]. 地质学报, 2010, 84(11): 1585-1600.  
Zheng Mianping, Liu Xifang. Hydrochemistry and minerals assemblages of salt lakes in the Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(11): 1585-1600.
- [3] An J W, Kang D J, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117(4): 64-70.
- [4] 宋彭生,李武,孙柏,等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 801-815.

2011, 27(5): 801-815.

Song Pengsheng, Li Wu, Sun Bai, et al. Recent development on comprehensive utilization of salt lake resources[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(5): 801-815.

- [5] Nie Z, Bu L, Zheng M, et al. Experimental study of natural brine solar ponds in Tibet[J]. Solar Energy, 2011, 85(7): 1537-1542.
- [6] Yu J, Zheng M, Wu Q, et al. Extracting lithium from Tibetan Dangxiong Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond[J]. Solar Energy, 2015, 115: 133-144.
- [7] Zhu C, Dong Y, Yun Z, et al. Study of lithium exploitation from carbonate subtype and sulfate type salt-lakes of Tibet[J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 143-147.
- [8] Camoin G, Casanova J, Rouchy J, et al. Environmental controls on perennial and ephemeral carbonate lakes: the central palaeo-Andean Basin of Bolivia during Late Cretaceous to early Tertiary times[J]. Sedimentary Geology, 1997, 113(1/2): 1-26.
- [9] Last F M, Last W M. Lacustrine carbonates of the northern Great Plains of Canada[J]. Sedimentary Geology, 2012, 277-278: 1-31.
- [10] 曾英,殷辉安,唐明林,等. 五元交互体系 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ // $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 的相平衡研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 968-972.  
Zeng Ying, Yin Huian, Tang Minglin, et al. A Study of the phase equilibrium for quinary system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ // $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2003, 24(6): 968-972.
- [11] 桑世华,殷辉安,曾英,等.  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ // $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究[J]. 化学学报, 2006, 64(22): 2247-2253.  
Sang Shihua, Yin Huian, Zeng Ying, et al. Study on metastable equilibria in quaternary system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ // $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 288 K [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(22): 2247-2253.
- [12] Yu X, Yin Q, Jiang D, et al. Metastable equilibrium for the quaternary system containing with lithium + potassium + magnesium + chloride in aqueous solution at 323 K[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(6): 1065-1069.
- [13] Zhang G, Xie H, Kang S, et al. Monitoring lake level changes on the Tibetan Plateau using ICES altimetry data (2003-2009)[J]. Remote Sensing of Environment, 2011, 115(7): 1733-1742.
- [14] 乜贞,卜令忠,郑绵平,等. 西藏扎布耶碳酸盐型盐湖卤水相化学研究[J]. 地质学报, 2010, 84(4): 587-592.  
Nie Zhen, Bu Lingzhong, Zheng Mianping, et al. Phase chemistry study on brine from the Zabuye Carbonate-Type salt lake in Tibet[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(4): 587-592.
- [15] 张永生,郑绵平,乜贞,等. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15℃等温蒸发实验[J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(4): 1-5.  
Zhang Yongsheng, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. 15℃-isothermal evaporation experiment on carbonate-type brine from Zabuye salt lake, Tibet, Southwestern China[J]. Sea-lake Salt and Chemical Industry, 2005, 34(4): 1-5.
- [16] 伍倩,郑绵平,乜贞,等. 西藏当雄错碳酸盐型盐湖卤水自然蒸发析盐规律研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(9): 1895-1903.  
Wu Qian, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. Natural evaporation and crystallization regularity of Dangxiongcuo Carbonate-type salt lake brine in Tibet[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(9): 1895-1903.
- [17] 伍倩,郑绵平,乜贞,等. 西藏当雄错盐湖卤水冬季日晒蒸发实验研究[J]. 地质学报, 2013, 87(3): 430-433.

- Wu Qian, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. Experiment study of solar evaporation of brine from the Dangxiongcuo salt lake in Tibet in winter [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(3): 430–433.
- [18] Liu J, Wang S, Yu S, et al. Climate warming and growth of high-elevation inland lakes on the Tibetan Plateau [J]. *Global and Planetary Change*, 2009, 67(3/4): 209–217.
- [19] Wang X, Siegert F, Zhou A, et al. Glacier and glacial lake changes and their relationship in the context of climate change, Central Tibetan Plateau 1972–2010[J]. *Global and Planetary Change*, 2013, 111: 246–257.
- [20] Yu W, Yao T, Kang S, et al. Different region climate regimes and topography affect the changes in area and mass balance of glaciers on the north and south slopes of the same glacierized massif (the West Nyainqentanglha Range, Tibetan Plateau) [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 495: 64–73.
- [21] Goudie A S. Global warming and fluvial geomorphology[J]. *Geomorphology*, 2006, 79: 384–394.
- [22] Shi Y, Liu S. Estimation of the response of glaciers in China to the global warming in the 21st Century[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 45(7): 668–672.
- [23] 郑绵平, 向军. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989: 431.  
Zheng Mianping, Xiang Jun. *Saline Lakes on the Qinghai–Xizang (Tibet) Plateau*[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1989: 431.
- [24] Yan L J, Zheng M P. Influence of climate change on saline lakes of the Tibet Plateau, 1973–2010[J]. *Geomorphology*, 2015, 246: 68–78.
- [25] 房春晖, 牛自得, 刘子琴, 等.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元体系 25°C 介稳相图的研究[J]. *化学学报*, 1991(11): 1062–1070.  
fang Chunhui, Niu Zide, Liu Ziqin, et al. Studies on the metastable phase diagram in the Quinary System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 25°C[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1991(11): 1062–1070.
- [26] 乌志明, 崔香梅, 郑绵平. 盐湖卤水蒸发浓缩过程中 pH 值变化规律研究[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(2): 297–301.  
Wu Zhiming, Cui Xiangmei, Zheng Mianping. pH value change trends in salt brine evaporation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(2): 297–301.

## Natural evaporation and crystallization of Bangor salt lake water in Tibet

YU Jiangjiang, ZHENG Mianping, WU Qian, WANG Yunsheng, NIE Zhen, BU Lingzhong

MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

**Abstract** Considering the huge impact of global warming on lakes on Qinghai–Tibet Plateau and the serious lake desalination resulting from expanded lake area, the research on carbonate-type desalinated saline lakes is of great significance. Taking the carbonate-type salt lake of Bangor Lake as the research object, the on-spot natural evaporation experiment has explored the pH changes in lake water and the effect of alkali metal elements content on mineral separation under the guidance of 298 K metastable phase diagram of quinary system of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Experimental results show that mineral deposits from desalinated lake water would be developed in a longer period in the context of natural evaporation. After a slow reduction process, the pH value of lake water is increased rapidly in the late stage of evaporation, which is mainly related to and positively correlated with the contents of  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{OH}^-$  in the lake water. Among the main alkali metal elements that affect the acid–base property of desalinated lake water, the role of Na exceeds that of K, followed by Li. Their corresponding minerals are also changed from neutral to alkali property; and the order of separated minerals is mirabilite, halite, apthitalite, burkeite and trona. Based on the separation characteristics of different minerals, they can be recovered and extracted by stages, which is practically significant in the development of the salt lake resources.

**Keywords** global warming; carbonate-type; natural evaporation; crystallization behavior

(责任编辑 刘志远)