Vol. 31 No. 1 Mar. 2023

张振维,余石勇,赵元艺,等. 扎布耶盐湖太阳池中富锂混盐的矿物学与地球化学特征及意义[J]. 盐湖研究,2023,31(1):39-51.

Zhang Z, Yu S, Zhao Y, et al. The mineralogical and geochemical characteristics and significance of lithium-rich mixed salt in the solar pool of Zabuye Salt Lake [J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, 31(1):39 -51. (in Chinese)

DOI: 10. 12119/j. yhyj. 202301004

# 扎布耶盐湖太阳池中富锂混盐的矿物学与 地球化学特征及意义

张振维1,2,余石勇1,赵元艺1\*,郑绵平1,何志奎3

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037;2. 中国地质大学(北京),北京 100083; 3. 西藏日喀则扎布耶锂业高科技有限公司,西藏 日喀则 857000)

摘 要:扎布耶盐湖是全球唯一自然结晶扎布耶石( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )的盐湖,该盐湖正在开发利用中,2021 年产富锂混盐 7 790 t。实验所采取的样品是通过"盐梯度太阳池"技术结晶出来的 10 件富锂混盐,通过对采集的样品进行 X 射线衍射、扫描电镜、电感耦合等离子质谱法、离子色谱法和滴定法的测试,得到了矿物组成的成分和化学元素组成 含量数据。扎布耶盐湖太阳池富锂混盐中的物相组成有扎布耶石、钾石盐、石盐、氯碳钠镁石、天然碱、钾芒硝、菱锰矿、石英这 8 种,其中菱锰矿是首次从富锂混盐中发现的矿物,扎布耶石的平均含量为 62.89%,是富锂混盐中含量最高的矿物, $\text{Li}^+$ 的平均含量为 11.90%;  $\text{K}^+$  的平均含量为 2.42%; KCI 的平均含量为 4.63% (工业品位 1%),具有巨大的利用价值。扎布耶盐湖二期工程预计年产 20 000 t 碳酸锂,其中利用膜法生产 12 000 t,利用太阳池技术生产 8 000 t;预计年产出 12 700 t 的富锂混盐,产出约 600 t 氯化钾,建议进行综合利用。

关键词:扎布耶盐湖;碳酸锂;盐梯度太阳池技术;混盐组构特征;综合利用

中图分类号:P618.71

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2023)01-0039-13

全球锂矿资源十分多样,锂盐的生产来自于 卤水锂和矿石锂,卤水锂占比 61.8%,矿石锂占比 38.2% [1]。据美国地质调查局(USGS)公布的数据,2019年全球已探明的锂资源量为8 000×10<sup>4</sup>t,我国为 450×10<sup>4</sup>t,排名第六位 [2]。我国锂矿床类型主要为盐湖卤水型、花岗岩型和花岗伟晶盐型三种 [3],应依托资源优势合理开发锂资源,建成绿色的、可持续发展的产业链 [4]。

锂矿资源主要是以盐湖锂和硬岩锂两种形式存在,在电池、冶炼、润滑剂、玻璃、新能源汽车、可控核聚变等重要的工业领域广泛应用,尤其是在全球能源紧张的大背景下,锂电池可作为新能源进行利用,而高纯度的碳酸锂是生产锂电池正极的关键原料<sup>[5-7]</sup>。全球锂及其衍生物产能逐年增

加,以碳酸锂当量计(LCE),2020 年为 42.  $16 \times 10^4$  t; 2021 年约为  $66 \times 10^4$  t; 预计 2022 年超过  $85 \times 10^4$  t, 2023 年超过  $100 \times 10^4$  t<sup>[8-9]</sup>。因此,随着锂产品在高科技领域的应用范围不断扩大,我国对碳酸锂的需求也日益增大,近几年来锂的产量每年都在增加。2019 年,我国碳酸锂产量为  $16.2 \times 10^4$  t;2020 年为  $18.7 \times 10^4$  t;2021 年为 29.  $82 \times 10^4$  t<sup>[8-9]</sup>。我国对锂矿的开采投入力度仍然不够,因此供应能力较差,对进口依赖度高<sup>[10]</sup>。

扎布耶盐湖位于西藏自治区仲巴县隆格尔区帕强乡境内,距离拉萨市有 1 100 km,海拔 4 422 m,面积为 243 km²,为碳酸盐型盐湖<sup>[10-11]</sup>。其富含锂、硼、钾等矿产资源,是国内乃至世界上少数高度富集锂元素的盐湖,也是目前世界唯一

收稿日期:2021-12-01;修回日期:2022-03-21

基金项目:国家自然科学基金重点项目"西藏扎布耶锂矿集区成矿机制与规律"(91962219);第二次青藏高原综合考察研究专题"青藏高原盐湖铷、铯资源现状与远景评估"(2022QZKK0201)

作者简介: 张振维(1998 - ), 男, 硕士, 主要研究方向资源与环境。Email: 2942228506@qq. com。

通讯作者:赵元艺(1966 - ),男,研究员,主要从事矿床学与地球化学研究。Email:yuanyizhao2@sina.com。

天然结晶扎布耶石的盐湖,该盐湖的湖水和泥壤中锂资源量共 183×10<sup>4</sup> t<sup>[13-14]</sup>,2021 年扎布耶年产富锂混盐 7 790 t。此外,扎布耶盐湖钾石盐的资源储量共计 1 592.56×10<sup>4</sup> t,液相中 KCI 品位为 60.95 g/L<sup>[15]</sup>。前人只对扎布耶盐湖中矿物种类和含量进行了探究<sup>[16]</sup>,并未对太阳池中富锂混盐的矿物种类和含量进行研究。其是否存在达到工业品位的钾石盐,是否可以对钾石盐进行综合利用还有待深入分析。因此,对扎布耶太阳池富锂混盐中矿物种类和含量的研究是非常有必要的。

# 1 生产过程

扎布耶盐湖是西藏自治区唯一正在工业开发锂资源的盐湖,目前富锂混盐的开发应用"盐梯度太阳池"提锂技术<sup>[17]</sup>,利用青藏高原海拔高、太阳能资源丰富的特点来获取蒸发结晶所需的热量。选取该方法是因为扎布耶盐湖卤水独特的低镁锂比以及该地的低温气候<sup>[18]</sup>。扎布耶太阳池富锂混盐碳酸锂的含量高,开采的成本低、难度小,该太阳池设计为梯形可以提高太阳池整体温度并降低蓄热层热损失(图1)<sup>[19-20]</sup>。根据以往研究的结果,碳酸锂的溶解

度是具有负温效应的,即在水溶液中溶解度随温度 的升高反而减小,而其它盐类大多数是具有正温效 应的,即随温度的升高溶解度增大[21]。此方法正是 利用扎布耶盐湖卤水特征,将这种梯形的"盐梯度太 阳池"作为碳酸锂的结晶池,使碳酸锂在池底大量沉 淀。储热层的热量可以跨季储存,且扎布耶盐湖冬 季卤水中的锂浓度较高,因此在冬季也可以进行生 产,实现全年连续生产的目的[22]。具体的工艺流程 是先将盐湖地表卤水抽至盐田,经过蒸发浓缩形成 富锂卤水,使得盐田中冬季 Li +达到 2 g/L,夏季 Li + 达到1.5 g/L(图2)[23]。设置太阳池的长为70 m,宽 为40 m,灌卤深度为3.5 m,池壁与池底的角度大约 为120°(图3A)。将富锂卤水灌入太阳池后,在富锂 卤水表层铺淡水层,水泵流量控制在50 m3/h,淡水 层的厚度为1 m(图 3B)。一般来说,一个月左右将 会形成盐梯度层[24],定期向池内注水,保持稳定的梯 度层。在析出富锂混盐过程中不断监测卤水中 Li<sup>+</sup> 的浓度, 当冬季太阳池中 Li \*浓度降至 1.5 g/L 则认 为碳酸锂析出完全(夏季 Li \*浓度降至 1.0 g/L 则认 为结晶完成),温度一般在25°~35°之间,之后将卤水 排出(图3C);结晶析出高纯度富锂混盐,碳酸锂的百 分含量在70%以上,再对富锂混盐进行回收(图3D)。

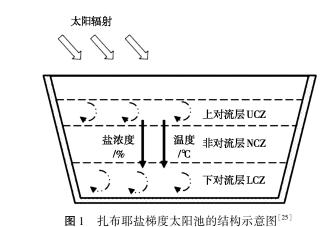


Fig. 1 Schematic diagram of the structure of the Zabuye salt gradient solar pond

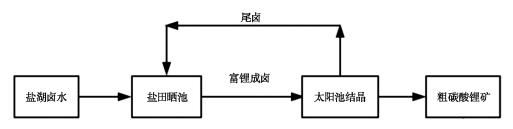


图 2 扎布耶盐湖富锂混盐工艺流程图[14]

 $\textbf{Fig.}\ 2\quad \ \mbox{Flow chart of lithium-rich mixed salt of Zabuye Salt Lake}$ 



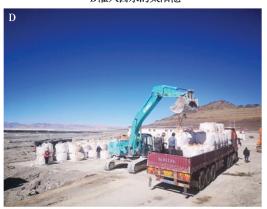
A未灌卤水的太阳池



B灌入卤水的太阳池



C混盐析出后的太阳池



D富锂混盐的吊装

图 3 生产过程

Fig. 3 Production process

# 2 样品与测试

#### 2.1 样品的采集

本次研究的样品于 2020 年 12 月采自扎布耶富锂混盐晾晒场,通过捡块法采取共 10 件样品,将样品用自封袋包裹起来送到实验室进行检测。

#### 2.2 样品的特征

- 1) 管状构造 样品上部呈现管状构造 (图 4A,图 4B),白色,管内无充填物,管状的长度 约为1~10 mm,直径约为1~5 mm。
- 2) 纹层构造、圆丘状构造 样品总体呈白色的纹层构造,上部一层为隐晶质结构;圆丘状构造,圆丘直径约为1~5 mm,每层厚度约为3~4 mm(图4C,图4D)。

- 3) 孔洞构造 样品呈现孔洞构造, 隐晶质结构, 整体呈白色(图 4E)。
- 4) 蜂窝状构造 样品呈蜂窝状构造,存在密密麻麻的小孔,直径约2~4 mm,呈白色(图4F)。
- 5) 梳状构造 样品呈梳齿状, 梳齿长度约8 mm, 直径约1 mm, 为绛红色(图4G)。
- 6)球状构造 样品呈球状构造,表面球粒直径2~5 mm 不等,外观为淡红色和白色(图 4H)。

#### 2.3 样品的测试方法

本次采用的样品进行 X 射线衍射分析, 仪器型号是 Panalytical X' Pert PRO X 射线衍射仪, 仪器编号为 8649, 扫描方式为连续扫描, 起始角度为 5°, 终止角度为 70°, 电压为 40 KV, 电流为 40 mA, X 光源为铜靶, 测试方法和依据是SY/T 163 - 2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法》。扫描电镜分析的



图 4 扎布耶太阳池富锂混盐照片

Fig. 4 Photos of lithium-rich mixed salt from Zabuye solar pond

仪器型号是 Nova Nano SEM450, 仪器编号为 011275,测试电压为 15 KV,检测方法和依据为 JY/0548-2020 和《扫描电子显微镜分析方法通

则》<sup>[26-27]</sup>。由 NEXION300D 等离子体质谱仪采 用电感耦合等离子质谱法检测 Li、B; F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 是由 883Basic IC plus 离子色谱仪采

%

用离子色谱法检测的;  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  由 ICS-1100离子色谱仪采用离子色谱法检测完成;  $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  由 AT-510 自动电位滴定仪采用滴定法检测。以上实验都是在核工业北京地质研究院核工业地质分析测试研究中心进行。

# 3 矿物学特征

#### 3.1 X 射线衍射结果

图 5 为具有代表性的 4 个 X 射线衍射分析图谱。

#### 3.2 扫描电镜测试结果

图 6 为 6 种盐类矿物的扫描电镜图谱。

#### 3.3 矿物种类与含量

根据 X 射线分析结果(图 5,表 1)和扫描电镜分析结果样品中检测到的矿物种类为扎布耶石、钾石盐、氯碳钠镁石、石盐、钾芒硝、天然碱、石

英、菱锰矿8种矿物,其中石英和菱锰矿可能是结晶过程中混入进来的,具体特征如下。

扎布耶石(Li,CO,),含量在54%~98%之 间,平均为74.8%(表1),形状为细小棱柱状,单 斜晶系,无色透明,偶见有乳白色或淡橘色,玻璃 光泽<sup>[28]</sup>(图6KL)。钾石盐(KCl),含量在1%~ 8%之间,平均为3.4%(表1),颜色为白色,长条 块状, 宽度在 30~50μm 之间(图 6AB)。氯碳钠 镁石[Na<sub>3</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>[29]</sup>,含量在3%~11%之 间,平均为7%(表1),八面体晶系,大小约为 150μm(图 6GH)。石盐(NaCl),含量在 8%~ 42%之间,平均为17.7%(表1),白色晶体状,大 小约为 30μm(图 6IJ)。钾芒硝[K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], 含量在9%~22%之间,平均为15.5%,白色,晶 体呈板状,三方晶系,大小约为 250 μm(图 6EF)。 天然碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O),含量在7%~ 19%之间,平均为13%,纤维状或柱块状,黄白色,大 小约 20μm 左右(图 6CD)。石英(SiO<sub>2</sub>),含量在 1% ~2%之间。菱锰矿(MnCO<sub>3</sub>),含量为14%(表1)。

表 1 扎布耶太阳池富锂混盐 X 射线衍射分析结果

Table 1	X-ray	diffraction	analysis	results of	samples	from	Zabuye solar	pond
---------	-------	-------------	----------	------------	---------	------	--------------	------

序号	样号	扎布耶石	钾石盐	氯碳钠镁石	石盐	钾芒硝	天然碱	石英	菱锰矿
 1	ZBY - 1 - 1	90	1		9				
2	ZBY -1 -2	89	1	10					
3	ZBY -8 -4	58	8	4		9	7		14
4	ZBY -9 -4	61	5	7	27				
5	ZBY - 10 - 4	81	2	7	10				
6	ZBY - 11 - 4	54	5			22	19		
7	ZBY - 12 - 4	98						2	
8	ZBY - 13 - 4	78	2	11	8			1	
9	ZBY - 14 - 4	83		7	10				
10	ZBY – 15 – 4	55		3	42				

#### 3.4 矿物的结构

- 1)柱状结构 扎布耶石存在柱状结构,长度 约为 50 μm,柱状的直径约为 10 μm(图 6K)。
- 2)纤维状结构 天然碱具有明显的纤维状结构,呈白色(图6C)。
- 3)四面体双锥结构 氯碳钠镁石在镜下呈现出四面体双锥结构,晶型发育完整,直径大约180μm(图 6G)。

# 4 地球化学特征

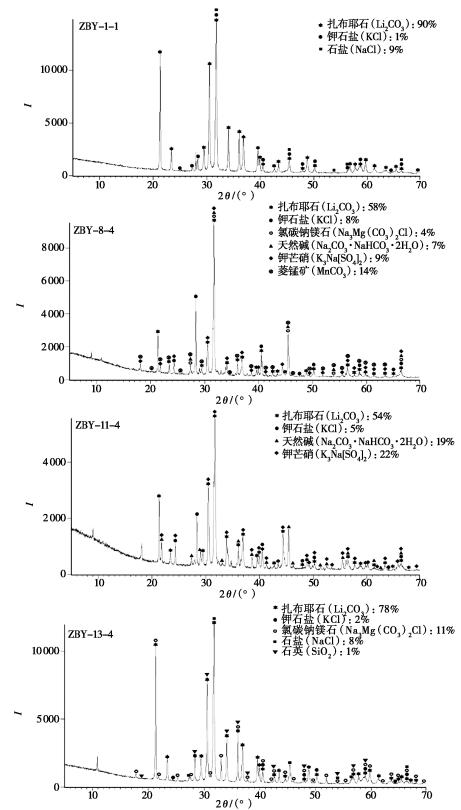
#### 4.1 化学分析结果

有关样品的测试与计算结果如表 2。

#### 4.2 元素的含量

在所得到的 31 件样品测试的数据中(表 2), 可以看出所有测试的样品中都能检测到 Li 元素 的存在,测得 Li 变化范围为 4.56% ~16.70%,平均为 11.90%,计算出每件测试样品中碳酸锂的

含量为 24. 10% ~88. 27%, 平均为 62. 89%。



ZBY -1 -1(白色管状混盐); ZBY -8 -4(白色纹层状混盐); ZBY -11 -4(白色蜂窝状混盐); ZBY -13 -4(白色板状混盐) **图** 5 扎布耶太阳池样品的 X 射线衍射分析图

Fig. 5 The X-ray diffraction analysis of samples from Zabuye solar pond

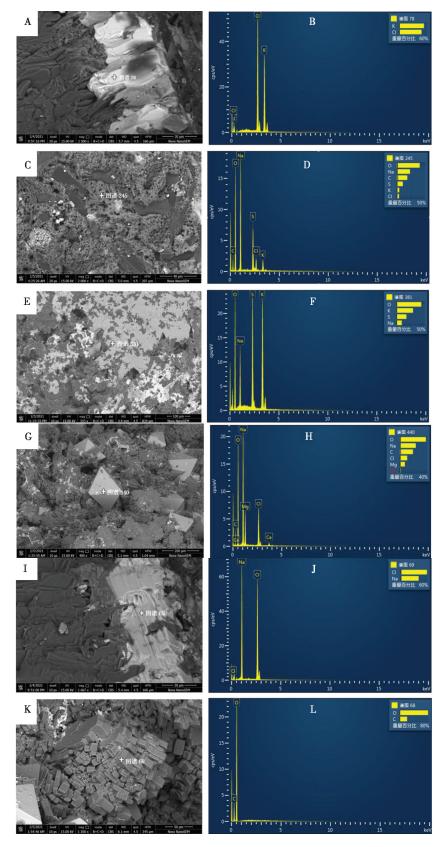


图 6AB, 钾石盐; 图 6CD, 天然碱; 图 6EF, 钾芒硝; 图 6GH, 氯碳钠镁石; 图 6IJ, 石盐; 图 6KL, 扎布耶石 图 6 扎布耶太阳池样品扫描电镜图像(左)与能谱图(右)

Fig. 6 Scanning electron microscope image(left) and energy spectral patterns(right) of samples from Zabuye solar pond

表2 测试与计算结果表

					Tab	Table 2 Tal	ble of test	Table of test and calculation results	ation resul	ts						%
序号	样品编号	<u>.</u>	_ []	$NO_3^-$	$\mathrm{SO}_4^{2-}$	Na +	K	Mg <sup>2 +</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub>	$CO_3^{2-}$	Li	В	不溶物	$\text{Li}_2\text{CO}_3^{*}$	KCl*
1	ZBY -1-1(2)	0.08	3.45	< 0.01	0.397	2.35	0. 737	0. 224	0.253	0.954	8.69	16	0.289	3.13	84.57	1.41
7	ZBY - 1 - 1(3)	0.062	3.1	< 0.01	0.368	2.8	1.06	0.616	1.8	6.04	71.7	15.5	0.3	4.35	81.93	2.02
3	ZBY - 1 - 2(1)	0.08	0.959	< 0.01	0.15	1.65	0.496	0.596	1.04	1.35	70.4	15.9	0.19	9.49	84.04	0.95
4	ZBY - 1 - 2(2)	0.083	1.3	< 0.01	0.22	1.87	0.548	0.621	1.09	1.4	70.6	15.7	0.214	6.34	82.99	1.05
5	ZBY - 1 - 2(3)	0.068	0.826	< 0.01	0.136	1.58	0.458	0.651	1.04	0.416	70.1	15.5	0.18	9.43	81.93	0.87
9	ZBY -1-3(1)	0.062	1.19	< 0.01	0.001	1.94	0.457	0.485	0.969	2.27	63.1	13.4	0.189	18.3	70.83	0.87
7	ZBY - 1 - 3(2)	0.061	1.35	< 0.01	0.001	1.97	0.54	0.22	0.153	0. 714	62.5	13.5	0. 203	16.6	71.36	1.03
~	ZBY -8-1	0.014	15.6	< 0.01	7.01	13.3	9.14	0.249	0. 197	2	37.7	6.51	1.07	2.3	34.41	17.46
6	ZBY -8-2	0.022	12.8	< 0.01	4.73	11.2	5.67	0.52	0.438	2. 22	44.7	8.63	0.952	3.48	45.62	10.83
10	ZBY -8-3	0.015	12	< 0.01	3.75	10.7	5.07	0.53	0.563	1.85	48.1	9.42	1.08	4.6	49.79	69.6
11	ZBY -9 -1	0.053	8. 79	< 0.01	0.66	7.54	1.97	0.306	0.266	1.3	57.7	12.3	0.466	6.97	65.01	3.76
12	ZBY -9 -2	0.025	20. 1	< 0.01	0.999	15.3	2.92	0.499	0.443	1.51	44.4	8.96	0.511	2.6	47.36	5.58
13	ZBY -9-3	0.05	21.9	< 0.01	1.01	16	2.9	0.528	0.496	1.71	42	8. 79	0.523	2.18	46.46	5.54
14	ZBY -10 -1	0.045	2.07	< 0.01	0.321	2	0.638	0.179	0.775	1.75	60.2	12.9	0. 223	19.4	68. 19	1.22
15	ZBY -10 -2	0.056	1.92	< 0.01	0.302	1.93	0.801	0.169	0.369	0.953	66.7	14.7	0.218	11	77.7	1.53
16	ZBY -10 -3	0.049	3.59	< 0.01	3.36	4.1	2.54	0. 282	0.47	1.62	66.2	14.2	0.284	1.84	75.06	4.85
17	ZBY -11 -1	0.022	5.34	< 0.01	9.42	8.1	7.33	0.322	0.681	2.73	30.6	5.36	0.364	23.8	28.33	14.00
18	ZBY -11 -2	0.027	6. 72	< 0.01	13.8	11.9	10.7	0. 594	1.42	4.38	42.9	7. 25	0. 448	2. 63	38.32	20. 44

7	
表	
₩ ₩	

序号	样品编号	F -	- [D	$\mathrm{NO_3}^-$	$\mathrm{SO}_4^{2-}$	$\mathrm{Na}^{+}$	K	Mg <sup>2 +</sup>	$\mathrm{Ca}^{2+}$	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}$	$CO_{3}^{2}$	Li	В	不溶物	$\mathrm{Li_2CO_3}^*$	KCl*
19	ZBY - 11 - 3	0.033	8. 02	0.021	10.5	10.3	9.07	0.52	1.43	4.58	43.3	7.99	0.555	2. 66	42. 23	17. 33
20	ZBY - 12 - 1	0.061	0.146	0.002	0.154	0. 702	0.307	0.311	0.775	0.142	8 .09	13.5	0.176	22. 3	71.36	0.59
21	ZBY - 12 - 2	0.067	0.093	0.002	0.168	1.01	0.213	0.335	0.307	8.1	79.5	16.7	0. 197	3.76	88. 27	0.41
22	ZBY - 12 - 3	0.062	0.084	< 0.01	0. 131	0.531	0.135	0.572	0.972	3.08	63.5	13.6	0.155	18.1	71.89	0.26
23	ZBY - 13 - 1	0.035	4.54	< 0.01	0.411	3.68	1.13	0.561	0.84	0.931	57.6	12.2	0.255	16.6	64.49	2.16
24	ZBY - 13 - 2	0.044	4.8	0.01	0.484	4.16	1.36	0.671	1.01	1.93	62.4	13.3	0.268	10.4	70.3	2.60
25	ZBY - 13 - 3	0.044	4.94	< 0.01	0.512	3.91	1.24	0.603	0.988	1.84	60.5	12.8	0. 285	12.8	99'.	2.37
26	ZBY - 14 - 1	0.082	0.53	< 0.01	0. 233	1.32	0.46	0.773	1.23	2.04	75.7	16.5	0.307	3.69	87.21	0.88
27	ZBY -14-2	0.077	0.547	< 0.01	0.187	1.12	0.429	0.615	1.19	0.073	64.1	14.2	0. 231	15.3	75.06	0.82
28	ZBY – 14 – 3	0.077	0.609	0.001	0. 189	1.21	0.47	0.607	1.21	0.58	61.4	13.5	0. 263	19.8	71.36	0.90
29	ZBY - 15 - 1	0.031	15.2	< 0.01	0.554	12.3	1.74	0.617	0.374	1.45	50.3	10.8	0.373	3.18	57.09	3.32
30	ZBY - 15 - 2	0.056	31.6	< 0.01	0. 721	23. 4	1.91	0.618	1.51	1.45	27.2	4.68	0. 424	1.5	24. 74	3.65
31	ZBY – 15 – 3	0.05	31.4	< 0.01	1.06	24.7	2.64	0.373	0.465	2.6	25.2	4.56	0.376	1.82	24. 1	5.04
	最小值	0.014	0.084	0.001	0.001	0.531	0.135	0.169	0.153	0.073	25.2	4.56	0.155	1.5	24. 1	0.26
	最大值	0.083	31.6	0.021	13.8	24.7	10.7	0.773	1.8	8.1	79.5	16.7	1.08	23.8	88. 27	20. 44
	平均值	0.050	7.275	0.007	1.998	6. 599	2. 422	0.476	0. 799	2.063	56.481	11.898	0.373	9.044	62.89	4.63

#### 4.3 其它成分含量

 $K^+$ 的含量变化范围为  $0.14\% \sim 10.7\%$ ,平均为 2.42%;  $B_2O_3$  的含量变化范围为  $0.16\% \sim 1.08\%$ ,平均为 0.37%;  $Na^+$  的含量变化范围为  $0.53\% \sim 24.70\%$ ,平均为 6.60%;  $Mg^{2^+}$  的含量变化范围为  $0.17\% \sim 0.77\%$ ,平均为 0.48%。此外,不溶物的含量变化范围为  $1.50\% \sim 23.80\%$ ,平均为 9.04%。

 $F^-$ 的含量变化范围为  $0.01\% \sim 0.08\%$  ,平均为 0.05% ; $Cl^-$ 的含量变化范围为  $0.08\% \sim 31.60\%$  ,平均为 7.28% ; $NO_3^-$  的含量变化范围为  $0.001\% \sim 0.021\%$  ,平均为 0.007% ; $SO_4^{2^-}$  的含量变化范围为  $0.001\% \sim 13.80\%$  ,平均为 1.20% ; $HCO_3^-$  的含量变化范围为  $0.07\% \sim 8.10\%$  ,平均为 1.20% ;

# 5 讨论

#### 5.1 混盐形成条件

富锂混盐的构造有管状构造(图 4A)、圆丘 状构造(图 4C)、纹层构造(图 4D)、孔洞构造(图 4E)、蜂窝状构造(图 4F)。其中管状构造的形成 是由太阳池在加热的过程中卤水 CO<sub>2</sub> 气体上升, 水流产生定向流动,因此上部呈现出白色管状构 造定向排列(图 4A),下部底盘为淡红色,可以指 示上部的温度高于底盘温度。纹层结构则是沉积 形成的,并且层与层之间出现裂隙,裂隙间距大约 在1~5 mm 之间(图 4D),说明在蒸发结晶的过 程中不断有卤水的涌入,由此造成这样的现象。 孔洞构造和蜂窝状构造则是在混盐结晶成固态过 程中不断产生气体而形成的(图 4E,图 4F)。混 盐的外部构造特征与温度存在何种联系还有待探 究。此外,在所采取的样品上还发现有嗜盐菌,呈 杆状或球状,可以使湖水成绛红色,造成采出来的 样品底盘(图4A)有的为红色,一般呈现红色的 样品经常含有钾石盐[30]。

影响富锂混盐结晶的外部条件有多种,最主要的影响因素为温度。随着温度的升高,富锂混盐的晶核生长速率加快,晶粒变大。在加热的过

程中加入碳酸钠得到碳酸锂过饱和卤水,这都有 利于碳酸锂的快速结晶[31]。该太阳池结构主要 分为上对流层(UCZ)、非对流层(NCZ)、下对流层 (LCZ)这三部分(图1)<sup>[32-34]</sup>。在该太阳池结构 中 UCZ 是由淡水或低浓度盐溶液构成,起到隔热 保温的效果,所以厚度不应该太厚; NCZ 也是梯 度层,层内的盐溶液浓度与太阳池的深度呈现正 相关,是太阳池的关键部分具有防止热量流失的 功能;LCZ 是由高浓度或饱和盐溶液构成,具有吸 收和储存热量的功能(图1)[35-36]。根据矿物形 成主要受水的温度的影响来看,可以分为暖相盐 类矿物和广温相盐类矿物。其中扎布耶石属于暖 相盐类矿物,在16~25 ℃条件下析出;氯碳钠镁 石、天然碱、钾芒硝、石盐、钾石盐都是广温相盐类 矿物,在6~8℃条件下析出[37-39],而在实际盐梯 度太阳池结晶完成之前,非对流层和下对流层的 温度一般在 25~35 ℃之间,最佳结晶温度在 30 ℃左右。

#### 5.2 综合利用

扎布耶盐湖"盐梯度太阳池"技术所得到的 富锂混盐中除主要的矿物扎布耶石以外,含钾矿 物有钾石盐、钾芒硝(图 5)。 混盐中 KCl 的含量 0.26%~20.44%之间,平均含量为4.63%(工业 品位1%)(表2)。氯化钾是农作物生长的必需 的物质,世界上95%的钾盐都是用来生产钾肥。 我国作为农业大国,对钾肥的需求量巨大,但供不 应求,每年近50%的钾盐仍需要进口[40]。扎布 耶盐湖二期工程预计年产 20 000 t 碳酸锂,其中 利用膜法生产 12 000 t;利用太阳池技术生产 8 000 t, 预计年产出 12 700 t 的富锂混盐, 并对富 锂混盐进行冲洗,冲洗液中含有大量的钾可以综 合利用,大约可年产出600 t 氯化钾。因此,对该 盐湖进行钾资源的开发利用是可行的,能提高经 济效益。该混盐中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量较低,变化范围 在 0.16% ~ 1.08% 之间, 平均含量为 0.37%, 不 具备综合利用价值。

对混盐进行扎布耶石和钾盐矿物(钾石盐、钾芒硝)分离时,目前采用的方式是先将夹杂有钾盐的富锂混盐运输到工厂进行加工,产生额外的运输费用和加工费用。为此,利用扎布耶石的溶解度比钾盐矿物、石盐和天然碱的低这一特点

(表3),可以在现场利用淡水对富锂混盐进行冲洗,提高锂精矿的品位,回收冲洗液并对钾盐进行

综合利用,这样便省掉了一部分运输费用和加工费,提高了经济效益。

#### 表 3 部分矿物的在水温 25 ℃时的溶解度[41]

**Table** 3 Solubility of some minerals at water temperature 25 ℃

名称	扎布耶石	钾石盐	石盐	天然碱
溶解度	1. 29	35. 7	36. 1	10. 4

# 6 结 论

- 1)扎布耶太阳池富锂混盐的构造有管状构造、圆丘状构造、纹层构造、孔洞构造、蜂窝状构造;矿物的结构有柱状结构、纤维状结构、粒状结构。
- 2) 扎布耶太阳池富锂混盐的矿物种类有扎布耶石、钾石盐、石盐、氯碳钠镁石、天然碱、钾芒硝、菱锰矿、石英8种, 扎布耶石的平均含量为62.89%. KCl 的平均含量为4.63%。
- 3) 扎布耶盐湖二期工程预计年产 20 000 t 碳酸锂,利用太阳池技术生产 8 000 t,预计年产出 12 700 t 的富锂混盐,可以产出约 600 t 氯化钾,建议进行综合利用。

致谢:本文富锂混盐样品拍照工作由中国地质科学院矿产资源研究所沙俊生老师完成; X 射线衍射实验由核工业北京地质研究院李婷老师完成; 扫描电镜工作由核工业北京地质研究院于阿明老师完成; 化学分析由核工业北京地质研究院徐静老师和刘牧老师完成, 在此特表感谢。

#### 参考文献:

- [1] Poggi P, Camile G. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [ J ]. Renewable&Sustainable Energy Reviews. 2012,16(3):1735 – 1744.
- [2] 姜贞贞,刘高令,卓玛曲西,等. 我国锂资源供需现状下西藏 盐湖锂产业现状及对策建议[J]. 盐湖研究,2021,29(3): 104-110.
- [3] 王学求,刘汉粮,王玮,等.中国锂矿地球化学背景与空间分布:远景区预测[J].地球学报,2020,41(6):797-806.
- [4] 郑绵平,张永生,刘喜方,等.中国盐湖科学技术研究的若干

- 进展与展望[J]. 地质学报,2016,90(9):2123-2166.
- [5] 黄维农,孙之南,王学魁,等. 盐湖提锂研究和工业化进展 [J]. 现代化工,2008,28(2):14-18.
- [6] 邓姝皓,杨子萱,杨佳逸,等.由扎布耶盐湖粗盐制备高纯碳酸锂新工艺研究[J].无机盐工业,2016,48(4);26-30.
- [7] 伍倩,刘喜方,郑绵平,等. 我国盐湖锂资源开发现状、存在问题及对策[J]. 现代化工,2017,37(5):1-5.
- [8] 张江峰. 2020 年中国锂工业发展报告[R]:成都:中国有色金属工业协会锂业分会,2021.
- [9] 张江峰. 2021 年中国锂工业发展报告[R]:成都:中国有色金属工业协会锂业分会,2022.
- [10] 张泽南,张照志,吴晴,等. 中国锂矿资源需求预测[J]. 中国矿业,2020,29(7):9-15.
- [11] 赵元艺. 中国盐湖锂资源及其开发进程[J]. 矿床地质, 2003,22(1):99-106.
- [12] Nie Z, Wu Q, Bu L Z, et al. Experimental study of the Tibetan Dangxiong Co salt lake brine during is othermal evaporation at 25°C. [J]. Carbonates& Evaporites, 2020, 35(1):1-9.
- [13] 赵元艺,郑绵平,卜令忠. 西藏扎布耶盐湖盐田高品位  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  混盐的制取试验及意义[J]. 地球学报,2003,(5): 459-462.
- [14] 乜贞,卜令忠,郑绵平.中国盐湖锂资源的产业化现状:以西台吉乃尔盐湖和扎布耶盐湖为例[J].地球学报,2010,31(1):95-101.
- [15] 刘喜方,郑绵平. 西藏盐湖的钾盐资源[J]. 科技导报, 2017,35(12):62-66.
- [16] 郑绵平,向军,魏新俊,等.青藏高原盐湖[M].北京:北京 科学技术出版社,1989;220-231.
- [17] 陈得清,赵启文,汤毅慧. 钾石盐太阳池集热和储热性能研究[J]. 青海大学学报(自然科学版),2021,39(1):67-72,100.
- [18] 丁涛,郑绵平,张雪飞,等. 盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J]. 科技导报,2020,38(15):16-23.
- [19] Yu JJ, Zheng M P, 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.
- [20] 姜霖松,刘宏升,吴丹,等. 梯形盐梯度太阳池的数值模拟 研究[C]. 济南:高等学校工程热物理第二十届全国学术

- 会议,2014.
- [21] Sha Z L, Huang W N, Wang X K, et al. Solubility and supersaturation of lithium carbonate in Zabuye Salt Lake Brine, Tibet
  [J]. NREI, 2009, 15 (41):202.
- [22] 刘志远. 盐梯度太阳池提锂技术与扎布耶盐湖锂资源开发 [J]. 科技导报,2013,31(4):8.
- [23] 卜令忠,伍倩,余疆江,等.一种太阳池碳酸锂提取系统 [P].中国专利:CN212655489U,2021.03.05.
- [24] Wu Q, Yu J J, Bu L Z, et al. The application of an enhanced salinity-gradient solar pond with nucleation matrix in lithium extraction from Zabnye salt lake in Tibet [J]. Solar Energy, 2022, (244):104-114.
- [25] 郭永庆,张通,陈来军,等. 盐梯度太阳池的关键技术及发展现状综述[J]. 太阳能,2020,(11):9-23.
- [26] 张维策,赵元艺. 扎仓茶卡低品位固体硼矿矿物学与地球 化学特征及可选性研究[J]. 盐湖研究,2020,28(1);33 -44.
- [27] 余石勇,杨波,赵元艺,等. 拉果错盐田中三方硼砂的发现及成因[J]. 盐湖研究,2021,29(4):13-21.
- [28] 郑绵平,刘文高. 新的锂矿物——扎布耶石[J]. 矿物学报, 1987,(3):221-226,293.
- [29] 黄作良. 氯碳钠镁石的振动光谱分析[J]. 化工矿产地质, 1992,14(3):27-30+36.
- [30] 郑绵平,刘文高,向军.西藏扎布耶盐湖嗜盐菌、藻的发现 和地质生态学雏议[J].地质学报,1985,(2):162-171,
- [31] 伊文涛, 闫春燕, 马培华, 等. 碳酸锂结晶动力学研究[J].

- 化学工程,2009,37(12):16-19.
- [32] 李积才,盐湖太阳能的利用—太阳池[J]. 盐湖研究,1994, 2(4):60-70.
- [33] Huang W N. Zabuye Salt Lake solar pond in Tibet, China; Construction and operational experience [J]. Natural Resources and Environmental Issues, 2009, 15(1); 191 195.
- [34] 刘宏升,姜霖松,吴丹,等. 梯形盐水太阳池的实验与模拟研究[J]. 太阳能学报,2016,37(5):1227-1234.
- [35] 罗莎莎. 应用太阳池技术在西藏扎布耶盐湖生产碳酸锂混盐的新工艺[D]. 北京:中国地质科学院,2003.
- [36] Francisco S, Scott T, Amy H A. theoretical study of a direct contact membrane distillation system coupled to a salt-gradient solar pond for terminal lakes reclamation [J]. Water Research, 2010,44(15):4601-4615.
- [37] 郑绵平,赵元艺,刘俊英. 第四纪盐湖沉积与古气候[J]. 第四纪研究,1998,(4):297-307.
- [38] 赵元艺,郑绵平,卜令忠,等. 西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐 提取盐田工艺研究[J]. 海湖盐与化工,2005,34(2):1-6,
- [39] Zheng M P, Zhang Y S, Liu X F, et al. Progress and Prospects of Salt Lake Research in China [J]. Acta Geologica Sinica, 2016,90(4):1195-1235.
- [40] 白佳鑫, 佘延双. 全球钾矿资源的生产勘探与开发分析 [J]. 中国矿业, 2017, 26(S1): 1-4.
- [41] 赵元艺. 西藏扎布耶盐湖碳酸锂提取盐田工艺及其相关技术研究[D]. 北京:中国地质科学院,2000.

# The Mineralogical and Geochemical Characteristics and Significance of Lithium-rich Mixed Salt in the Solar Pond of Zabuye Salt Lake

ZHANG Zhen-wei<sup>1,2</sup>, YU Shi-yong<sup>1</sup>, ZHAO Yuan-yi<sup>1\*</sup>, ZHENG Mian-ping<sup>1</sup>, HE Zhi-kui<sup>3</sup>
(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China;
2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China;
3. Tibet Shigatse Zabuye Lithium Industry High-tech Co., Ltd., Shigatse, 857000, China)

Abstract; Zabuye Salt Lake is the world's most unique salt lake with natural precipitation of Zabuyelite (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). The salt lake is developed, and produced 7 790 tons of lithium-rich mixed salts in 2021. The samples used in the experiment are 10 lithium-rich mixed salts which crystallized through the "salt gradient solar pond" technology. Through diffraction of X-rays, scanning electron microscope, inductively coupled plasma mass spectrometry, ion chromatography and titration tests on the collected samples, the mineral assemblages and chemical compositions content data were obtained. The mineral assemblages of lithium-rich mixed salts include zabuyelite, sylvite, halite, northupite, trona, glaserite, rhodochrosite, and quartz. Among them, rhodochrosite is the first time being found from lithium-rich mixed salts. The average content of Zabuyelite is 62. 89%, which is the highest mineral content in the lithium-rich mixed salts. The average content of Li<sup>+</sup> is 11. 90%; the average content of K<sup>+</sup> is 2. 42%; the average content of KCl is 4. 63% (industrial grade 1%) with high utilization value. The second phase of the Zabuye Salt Lake project is expected to produce 20,000 tons of lithium carbonate yearly, of which 12 000 tons are produced by membrane method; 8 000 tons are produced by solar pond technology, and the annual output is expected to be 12 700 tons of lithium-rich mixed salts, which can produce about 600 tons of potassium chloride, which is beneficial to comprehensive utilization.

**Key words**: Zabuye salt lake; Lithium carbonate; Salt gradient solar pond technology; Mixed salt composition and structure characteristics; Comprehensive utilization