

DOI:10.12119/j.yhyj.202104009

大苏干湖湖水蒸发过程中析盐规律及 pH 值变化

李兴意^{1,2,3},马云麒^{1,2},彭章旷⁴,杨剑^{1,2,3},张棣^{1,2,3},
马学海^{1,2,3},刘玉秀¹,张艳灵^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁 810008;
3. 中国科学院大学,北京 100049;4. 中国地质大学,北京 100083)

摘要:卤水蒸发实验多集中在矿化度较高的后期阶段的盐湖,其矿物主要为氯化物及镁的硫酸盐。为了获得碳酸盐—硫酸盐—氯化物整个盐湖演化阶段的析盐及 pH 值变化规律,使用大苏干湖微咸水(矿化度为 26.5 g/L)在 28±2 °C 的恒温室内进行蒸发实验。结果表明,在整个蒸发过程矿物结晶析出顺序为单水方解石—石盐—三水碳酸镁—白钠镁矾—泻利盐—六水泻盐—碳酸钠矾,共有七组盐类析出序列,不同于其它硫酸钠亚型的盐湖蒸发沉积规律,大苏干湖微咸水蒸发沉积过程中未见芒硝析出,可能与其特殊的水化学组成有关;pH 值由 8.82 持续降低到 6.29。其 pH 值的变化主要受控于矿物相的析出,在碳酸盐析出过程中 pH 由 8.79 迅速降低到 7.38,而后以白钠镁矾为主的硫酸盐析出阶段 pH 降低到 6.65,之后在石盐析出阶段 pH 缓慢降低到 6.29。通过微咸水湖的蒸发实验,对于盐湖演化过程中的结晶析盐规律及各析盐阶段的 pH 值变化规律有了更加全面的认识。

关键词:大苏干湖;微咸水;蒸发实验;析盐规律;pH 值

中图分类号:TS311

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2021)04-0081-09

中国盐湖众多,郑绵平等^[1]根据前苏联库尔纳克夫—瓦良什科分类将中国青藏高原地区盐湖分为三类:碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型。前人对不同类型盐湖蒸发浓缩过程和析盐规律进行了研究^[2-6]。西藏扎布耶盐湖是典型碳酸盐型盐湖,张永生等^[7]对扎布耶盐湖夏季卤水进行的 15 °C 等温蒸发实验中,得出矿物依次析出顺序为石盐、钾芒硝、硼砂、钾石盐、扎布耶石、天然碱、水碱和泡碱。姜旭等^[8]针对扎布耶盐湖所处的低温环境,进行 273K 等温蒸发实验,盐类结晶析出顺序是石盐、芒硝、硼砂、泡碱、钾石盐和扎布耶石。伍倩等^[9-10]对藏北碳酸型盐湖当雄错也开展了蒸发实验,在对比当雄错冬、夏季湖水蒸发浓缩析盐规律后得出,冬季析出钾盐仅为钾石盐,碱类以泡碱和天然碱为主,而夏季析出碱类主要为水碱和天然碱。针对硫酸盐型盐湖,李陇岗等^[11]

对东台吉乃尔盐湖(硫酸镁亚型)冬季卤水进行 25 °C 等温蒸发实验研究,得出其析盐顺序为石盐、钾石盐和光卤石,相较于夏季卤水^[12-13]析盐差异较大,夏季卤水析出的含钾矿物主要是软钾镁矾和钾盐镁矾。西藏扎北盐湖属于硫酸钠亚型盐湖,在对秋季卤水 5 °C 等温蒸发实验中^[14],析出盐类有石盐、芒硝、硼砂、五水碳酸镁石、钾石盐、钾芒硝和硫酸锂复盐。氯化物型盐湖的蒸发实验主要集中于对察尔汗盐湖卤水的研究^[15],该类型盐湖处于盐湖演化的最后阶段,相化学趋于稳定,卤水蒸发析出矿物主要是石盐、光卤石和水氯镁石。中国盐湖卤水蒸发实验多集中在矿化度较高的演化后期阶段的盐湖,因而无法得到盐湖演化全阶段(碳酸盐、硫酸盐到氯化物)的析盐过程。这对于盐湖演化过程中的沉积学研究及物理化学研究存在缺失。

收稿日期:2019-11-22;修回日期:2019-12-16

基金项目:国家自然科学基金(41473117);中国科学院功能开发技术创新项目(2020g102)

作者简介:李兴意(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向同位素地球化学。Email:1101845343@qq.com。

通信作者:马云麒(1972-),男,研究员,主要从事盐湖同位素地球化学研究。Email:yqma@isl.ac.cn。

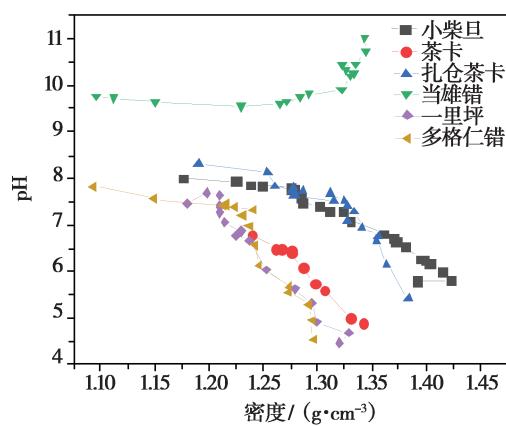


图 1 不同类型盐湖蒸发过程中 pH 值的变化^[17~20]

Fig. 1 Changes of pH during evaporation of different types of salt lakes

在青藏高原除了形成大量的盐湖外,还有很多不同类型的咸水湖,其蒸发过程对于了解整个盐湖的演化过程具有重要意义。孙大鹏等^[16]在对青海湖和尕海湖水天然蒸发实验中,得到从盐湖演化初期文石到后期老卤石盐析出序列。值得提出的是,当前盐湖卤水的相关研究在不断完善,但对卤水浓缩过程中 pH 值变化规律研究较少,缺乏规律性和根源性研究。根据图 1 总结前人研究结果^[17~20],卤水随着浓缩的进行 pH 值有趋碱向和酸向两种变化。乌志明等^[17]在对当雄错盐湖、一里坪盐湖和多格错仁盐湖蒸发过程中 pH 值变化报道中,当雄错盐湖卤水配盐时强碱离子(K^+ , Na^+)明显过量于强酸根离子(Cl^- , SO_4^{2-}), pH 值趋碱向变化;而一里坪盐湖和多格错仁盐湖卤水配盐时强酸根离子(Cl^- , SO_4^{2-})明显过量于强碱离子(K^+ , Na^+),pH 值趋于酸向变化。并

认为氯化钠、硫酸钠和水等大量的中性成分随着浓缩进行而不断减少,本来含量相对较少的强酸弱碱盐或强碱弱酸盐在体系中所占比例越来越大,其水解作用成了 pH 值变化的根源。余疆江等^[21]在对西藏班戈错淡化湖水的蒸发实验中得出,液相中 CO_3^{2-} 以及碱金属(Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+})含量的浓缩升高,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。不过,以上研究的盐湖矿化度都较高,尤其是盐湖演化初期的碳酸盐阶段 pH 值变化规律尚缺乏研究。

樊启顺等^[22]调查了柴达木盆地西部卤水水化学特征,其中小苏干湖属于碳酸盐型盐湖(矿化度为 3.80 g/L),大苏干湖属于硫酸钠亚型微咸水盐湖(矿化度为 26.5 g/L),二者都处在盐湖演化的初期阶段。但是,考虑到实验蒸发体积和矿物析出量,本文采用大苏干湖湖水作为蒸发实验对象。通过对大苏干湖湖水的恒温蒸发实验,旨在揭示该类盐湖演化全阶段的盐类结晶析出顺序和卤水浓缩过程中 pH 值变化规律,为该类型的盐湖的盐类沉积提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

大苏干湖湖水样品于 2017 年 10 月采集,用于恒温蒸发实验的湖水体积为 125 L, pH 为 8.82, 密度为 1.020 1 g/cm³(25 °C)。当前矿化度为 24.9 g/L,与前人报道的基本一致,有略微淡化现象,其主要水化学组成见表 1。

表 1 原料湖水的主要化学组分

Table 1 Main chemical components of original lake water

离子	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	B_2O_3	mg/L
含量	201.4	917	7 928	7 559	376.9	57.94	1 653	6 185	67.2	

1.2 实验条件与方法

大苏干湖湖水蒸发实验在恒温蒸发室内进行,由于湖水矿化度低,再加蒸发体积大,在不影响湖水正常模拟蒸发的前提下,对蒸发温度略微提高,采用 AKD-602 智能微电脑温度控制箱控制室内温度为(28 ± 2) °C。蒸发中采用的赛默飞

世尔 A211 型全自动 pH 记录仪(精度为 ± 0.02 pH),蒸发期间每 30 min 自动纪录蒸发过程中的 pH 变化。

由于湖水含有较多的杂质(主要是粘土),对原料湖水进行抽滤后倒入塑料蒸发缸(135 L)中,置于恒温蒸发室进行蒸发。蒸发方式采取不同阶段固、液相全分离蒸发(CSE),即蒸发浓缩过程中

当有足够量固相生成时,立即全部收集析出的盐类矿物,析出盐收集采用抽滤的方法。每次采样(前期未有矿物析出除外)都对蒸发的混合液进行抽滤分离,同时采集母液,记录采样时间和采样时母液的 pH 值,剩余的母液继续蒸发。对分离收集的固体盐类及时采用丙酮洗涤,以去除固体夹带的母液,烘干并进行 XRD 矿物鉴定,确定矿物类型。一旦有新类型的固相析出,代表卤水已演化到一个新的阶段,立即分离蒸发缸中的固、液相。直至剩余液体极少,蒸发不能再继续为止。实验样品采集不仅依据析出盐的 XRD 矿物鉴定结果,还通过大量的观测和纪录母液 pH 值的变化,来判断是否采样。采集的液体样品,密封于 100 mL(前期)或 50 mL(后期)聚乙烯样品瓶中供元素含量测定。此过程能反映各个析盐阶段的矿物析出规律和 pH 值变化特征。

1.3 分析方法

本实验液相样品主要化学组分采用的分析

法^[23]如下:CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻,酸碱滴定法;SO₄²⁻,硫酸钡重量法;K⁺,四苯硼化钠重量法;Na⁺,差减法计算;Ca²⁺、Mg²⁺,EDTA 滴定法;B₂O₃,电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)(ICAP Duo 6500, USA)测定(精度优于 5%)。固相矿物样品以 X-射线衍射仪(X'pert Pro, 荷兰帕纳科公司)鉴定。

2 实验结果

本次蒸发实验从 2019 年 3 月 7 号开始,至 2019 年 5 月 17 号全部结束,其间连续蒸发。共采集液样 20 个,固样 16 个。表 2 给出实验过程中样品采集的具体情况。由于整个蒸发实验中,K⁺随蒸发程度的加深,其浓度持续增加,但一直没有出现含 K⁺的矿物析出,因此用 K⁺浓度表示蒸发程度,可以代替矿化度。表 3 给出蒸发过程中液相样品化学组成变化。

表 2 不同阶段固液全分离蒸发(CSE)实验取样表

Table 2 Experimental sampling from the CSE

样品号	取样时间(2019 年)蒸发程度 K ⁺ /(g·L ⁻¹)	卤水 pH	析出矿物组成(XRD)
DC-1	3 月 14 日	0.369	—
DC-2	3 月 21 日	0.484	—
DC-3	3 月 29 日	0.662	—
DC-4	4 月 9 日	1.030	—
DC-5	4 月 16 日	1.217	—
DC-6	4 月 23 日	2.024	—
DC-7	4 月 24 日	2.347	—
DC-8	4 月 26 日	3.438	单水方解石 90%、石盐 10%
DC-9	4 月 28 日	4.398	石盐 33%、白钠镁矾 41%、泻利盐 13%、三水碳酸镁 12%
DC-10	4 月 29 日	5.105	三水碳酸镁 48%、白钠镁矾 27%、石盐 25%
DC-11	4 月 30 日	6.255	三水碳酸镁 50%、六水泻盐 26%、石盐 20%、碳钠矾 4%
DC-12	5 月 1 日	6.805	石盐 62%、白钠镁矾 24%、六水泻盐 11%、碳钠矾 2%
DC-13	5 月 2 日	7.485	白钠镁矾 66%、石盐 34%
DC-14	5 月 3 日	8.605	白钠镁矾 90%、石盐 10%
DC-15	5 月 4 日	9.925	白钠镁矾 78%、石盐 22%
DC-16	5 月 5 日	10.720	白钠镁矾 67%、石盐 33%
DC-17	5 月 7 日	12.450	石盐 66%、白钠镁矾 22%、六水泻盐 12%
DC-18	5 月 11 日	16.305	石盐 67%、白钠镁矾 22%、六水泻盐 11%
DC-19	5 月 12 日	22.514	石盐 49%、白钠镁矾 40%、六水泻盐 11%
DC-20	5 月 17 日	27.080	石盐 53%、白钠镁矾 37%、六水泻盐 10%
			石盐 56%、白钠镁矾 34%、六水泻盐 10%

表 3 不同阶段固液全分离蒸发过程中液相样品化学组成变化(CSE)
Table 3 Chemical composition change of liquid phase during evaporation(CSE) mg/L

编 号	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	B_2O_3
DC - 1	299. 2	966. 4	8 523	8 395	368. 9	67. 05	1 686	6 723	90. 55
DC - 2	362. 1	1 202	10 365	11 888	483. 6	70. 3	1 999	9 065	90
DC - 3	561. 1	1 365	13 075	15 165	662. 4	91. 93	2 566	11 424	118. 5
DC - 4	929. 7	1 940	19 725	22 434	1 030	131. 4	3 865	17 042	177. 2
DC - 5	1 392	2 533	28 287	26 790	1 217	133. 7	5 474	22 152	247. 3
DC - 6	1 612	3 328	46 761	43 520	2 024	164. 6	8 665	36 174	394. 5
DC - 7	1 652	3 135	53 987	50 160	2 347	167. 0	9 814	41 673	450. 5
DC - 8	1 754	3 597	78 332	71 930	3 438	393. 3	13 740	59 952	643. 7
DC - 9	1 832	3 932	101 569	95 700	4 398	418. 2	17 890	78 344	920. 3
DC - 10	2 025	3 901	118 894	110 850	5 105	242. 1	20 810	91 304	1 011
DC - 11	2 229	4 201	137 328	125 650	6 255	122. 2	24 260	103 695	1 216
DC - 12	2 748	4 387	137 430	122 650	6 805	77. 78	24 495	102 159	1 342
DC - 13	2 728	4 449	145 538	110 300	7 485	80. 40	23 305	103 435	1 459
DC - 14	2 738	4 449	145 538	108 300	8 605	111. 1	23 990	100 625	1 657
DC - 15	3 308	4 760	151 697	106 550	9 925	115. 4	25 115	101 601	1 921
DC - 16	3 298	5 163	149 849	110 200	10 720	105. 8	26 295	99 725	2 099
DC - 17	2 519	4 175	152 041	134 903	12 450	108. 0	26 839	110 250	2 528
DC - 18	3 725	4 242	128 871	124 708	16 305	140. 5	31 111	81 453	3 370
DC - 19	5 564	5 726	154 384	128 710	22 514	194. 5	38 051	85 880	4 622
DC - 20	5 428	6 319	161 804	123 228	27 080	128. 5	41 236	80 243	5 670

2.1 离子浓度变化规律

1) 阳离子

根据表 3 显示, 在不同阶段固液全分离蒸发(CSE)实验中, Ca^{2+} 浓度由原湖水 DC - 0 随着蒸发的进行开始逐渐增加, 至 DC - 9 阶段达到蒸发实验的最高值, 此时浓度为 418. 20 mg/L。此后开始迅速降低, 至 DC - 12 到最低值, 浓度为 77. 78 mg/L, 之后成整体增加趋势, 但不过最高浓度值。 Mg^{2+} 浓度整体上是增加趋势, 但在 DC - 13 和 DC - 14 两个取样点浓度略降。 Na^+ 浓度前期随湖水浓缩不断增加, 蒸发进行到中后期的 DC - 12 到 DC - 16 取样点浓度降低, DC - 17 出

现浓度最高值 110. 25 g/L, 随后降低至 80 g/L 左右, 直至蒸发结束。 K^+ 和 B_2O_3 在整个蒸发过程中, 不断浓缩富集于卤水中。

2) 阴离子

CO_3^{2-} 浓度在 DC - 5 之后增加速率减缓, DC - 11 之后随卤水浓缩进一步增加; HCO_3^- 浓度整体变化随湖水浓缩稳步增加。 SO_4^{2-} 与阳离子 Na^+ 的浓度变化一致, 在 DC - 12 到 DC - 16 取样点浓度降低, DC - 17 出现浓度最高值 134. 90 g/L, 至蒸发结束浓度降低至 123. 23 g/L。 Cl^- 浓度前期随湖水浓缩迅速增长, 从原始湖水的 7. 93 g/L 到 DC - 11 增至 137. 33 g/L, 此后浓度增长缓慢, 后期取样点出现降低现象(DC - 16 和 DC - 18)。

2.2 pH 值变化规律

大苏干湖湖水蒸发过程中 pH 值的变化总趋势是降低的, pH 值由原湖水的 8.82 到蒸发实验结束降至 6.29。整个过程中,在前期未采集到固样阶段(DC-7 之前)pH 值的变化比较平稳(有略升到降低的浮动)。从 DC-7(第一个固体采样点)开始,pH 值从 8.52 骤降至 6.80 以下,到蒸发后期阶段保持平稳(略降)。

2.3 矿物析出规律

根据大苏干湖湖水蒸发实验采集的固样 XRD 鉴定结果可知,蒸发浓缩过程中,盐类结晶析出顺序为:单水方解石—石盐—三水碳酸镁—白钠镁矾—泻利盐—六水泻盐—碳酸钠矾。

可得到以下七组盐类析出序列:

- 单水方解石 + 石盐
- 三水碳酸镁 + 石盐 + 白钠镁矾 + 泻利盐
- 三水碳酸镁 + 石盐 + 白钠镁矾
- 三水碳酸镁 + 石盐 + 白钠镁矾 + 六水泻盐 + 碳酸钠矾(微量)
- 白钠镁矾 + 石盐 + 六水泻盐 + 碳酸钠矾(微量)
- 白钠镁矾 + 石盐
- 白钠镁矾 + 石盐 + 六水泻盐

3 讨 论

3.1 蒸发过程中的析盐阶段

根据大苏干湖湖水蒸发实验采集的液样化学组成分析和析出矿物的 XRD 鉴定结果,绘制图 2 和图 3。依据蒸发浓缩过程中离子浓度变化,结合析出盐的 XRD 鉴定结果,基本可清楚地划分三大析盐(碳酸盐、硫酸盐和石盐)阶段。

碳酸盐阶段的划分如图 2 所示,蒸发实验进行至 DC-5, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度增加速率整体减缓,尤其是 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在 DC-5 至 DC-11 的蒸发区间内浓度变化曲线基本维持水平,甚至有降低现象。 Ca^{2+} 浓度在 DC-7 后的大幅增加,而 Mg^{2+} 浓度在 DC-11 之后维持水平(略降)。结合浓缩结晶盐类判断,DC-5 到 DC-7 为单水方解石析出阶段,DC-7 到 DC-11 为三

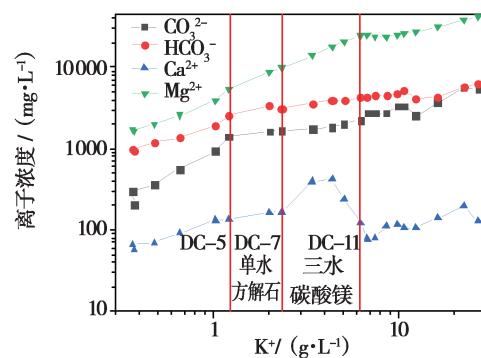


图 2 蒸发过程中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度变化

Fig. 2 Concentration changes of Mg^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- during evaporation

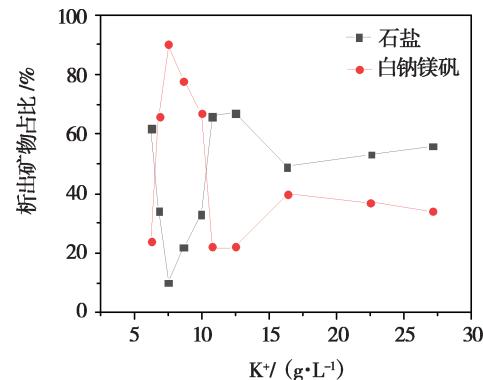


图 3 石盐和白钠镁矾析出量的变化(DC-11 之后)

Fig. 3 Change of precipitation amount of salt and bloedite (after DC-11)

水碳酸镁析出阶段。与西藏碳酸盐型朋彦错盐湖卤水等温蒸发实验^[24]对比,朋彦错盐湖卤水等温蒸发到石盐开始析出阶段,含镁矿物和含钠矿物首先达到饱和,以菱镁矿和石盐的矿物形式结晶析出,而大苏干湖由于钙离子浓度远高于前者,其碳酸盐析出首先以单水方解石为主。相同的是,二者在整个蒸发过程中均有石盐析出,溶液始终处于 NaCl 饱和状态,从而使碳酸盐类矿物析出呈现一种滞后状态。根据前人研究的硫酸钠亚型盐湖卤水蒸发实验^[14],芒硝为首先饱和析出矿物,碳酸盐主要以五水碳酸镁形式伴随析出。大苏干湖作为硫酸钠亚型微咸水湖,等温蒸发首先析出溶解度较小的单水方解石,但仅在 DC-7 采集到固样,这是由于前期析出量极少,难以发现并采集。缘于湖水的高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$,整个碳酸盐阶段析出矿物以三水碳酸镁为主,与青海湖和尕海^[16]以及黄海水^[25]等温蒸发实验具有相似性。

图 3 显示,大苏干湖湖水蒸发实验从 DC - 11 至 DC - 20(蒸发结束)这一区间,结晶析出主要矿物为白钠镁矾和石盐。二者析出量在各采样点均占析出盐类总量的 90% 左右,并随蒸发浓缩呈现交替变化。依据离子浓度变化规律,大苏干湖湖水蒸发析盐的硫酸盐阶段为 DC - 11 至 DC - 16, 石盐阶段为 DC - 16 至 DC - 20(蒸发结束)。郑绵平等^[26]总结盐湖水化学类型的成矿专属性时,提出硫酸钠亚型盐湖析出硫酸盐矿物主要为芒硝和白钠镁矾。大苏干湖湖水蒸发至硫酸盐阶段以白钠镁矾为主,整个蒸发过程中未见芒硝析出。这可能与湖水复杂的化学组成有关,大苏干湖作为微咸水湖,各离子均处于不断浓缩富集状态。同时,由于碳酸盐的滞后析出,在三水碳酸镁析出阶段,镁离子浓度依然增加,处于饱和状态。高峰等^[27]对西藏扎北盐湖(硫酸钠亚型)自然蒸发实验研究中发现,白钠镁矾析出也占主导,认为是盐湖碳酸根浓度较高,具有弱碳酸盐型卤水的蒸发析盐特点。

3.2 蒸发过程中 pH 值变化情况

大苏干湖湖水蒸发过程中 pH 值的变化总趋势是降低的,即趋酸向变化(图 4)。在蒸发浓缩的初始阶段,pH 值出现略升变化,是因为空气中的二氧化碳与湖水中低浓度的碳酸盐和碳酸氢盐处于平衡状态,其水解成碱性,会在前期使卤水的 pH 值略升。当碳酸盐和碳酸氢盐浓度不断增加,微溶或难溶的钙镁碳酸盐达到饱和浓度析出时耗碱,又会使卤水的 pH 值降低。从 DC - 5 采集到固体盐类开始,pH 值开始大幅度降低,因为此时

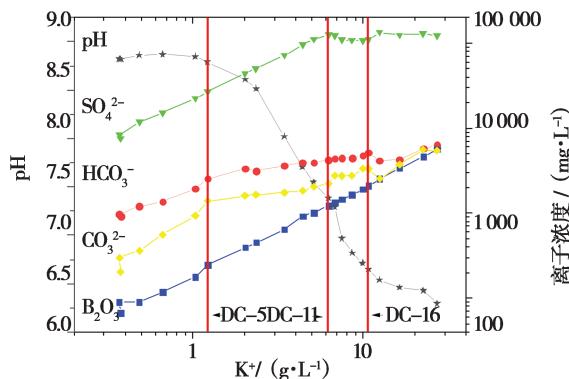


图 4 蒸发过程中不同阶段离子浓度和 pH 值的变化

Fig. 4 Changes of ion concentration and pH in different stages of evaporation

湖水浓缩至大量钙镁碳酸盐的析出阶段,浓缩的湖水进一步耗碱。整个碳酸盐析出阶段(DC - 5 至 DC - 11)浓缩湖水的 pH 值从 8.79 降至 7.38。由于微溶或难溶的钙镁碳酸盐析出时耗碱及其存在的 pH 环境,湖水浓缩到碳酸盐阶段结束时 pH 值基本降到弱碱性。西藏众多的碱金属碳酸盐型盐湖^[28~29]则相反,析出含钠、钾的强碱弱酸盐水解显碱性,使得 pH 值呈上升趋势。

硫酸盐型盐湖卤水中常见的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 弱碱离子与强酸根离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 结合形成强酸弱碱盐而表现酸性^[17~20]。大苏干湖湖水蒸发析盐的硫酸盐阶段(DC - 11 至 DC - 16),pH 值从 7.38 降至 6.65,整个硫酸盐阶段 pH 值变化从弱碱性降到弱酸性。根据析出盐类分析,此阶段 pH 值降低的驱动因素主要是含镁硫酸盐(白钠镁矾)的大量析出,六水泻盐的伴随析出也起到促进 pH 值降低的作用。而石盐阶段(DC - 16 至 DC - 20)pH 值的略降(6.65~6.29),是由于湖水浓缩后期氯化钠等中性成分进一步富集,使其伴随析出的强酸弱碱盐驱动 pH 值降低的能力减弱。

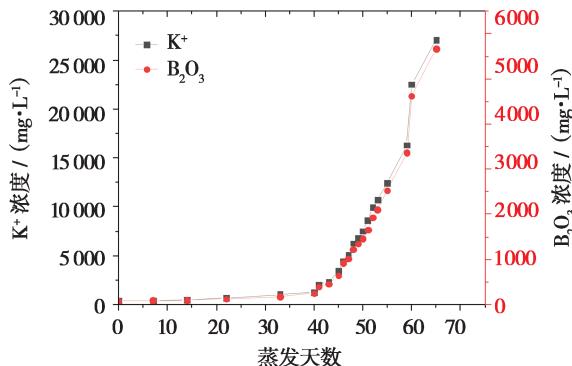


图 5 钾和硼在蒸发过程中的富集规律

Fig. 5 Enrichment of potassium and boron during evaporation

3.3 K 和 B 在蒸发浓缩过程中的行为

根据表 3 作出大苏干湖湖水蒸发过程的液相 K^+ 和 B_2O_3 浓度与蒸发天数(即蒸发程度)的关系图,如图 5 所示。

在整个蒸发过程中,采集的液相样品中的 K^+ 浓度不断增加,但一直未有含钾矿物析出,最终蒸发所得浓度为 27.08 g/L。在对矿化度较高的盐湖卤水蒸发实验中,国外智利 Maricunga 盐

湖^[30](氯化钙型)液相 K⁺浓度达到 31.5 g/L 时,钾石盐开始析出。西藏鄂雅错盐湖^[31](硫酸镁亚型)液相 K⁺浓度富集到 31.15 g/L 时,以钾石盐形式析出。而矿化度较低的西藏杜佳里盐湖^[21](淡化碳酸盐型)湖水的蒸发实验中,K⁺浓度达到 48 g/L 时才开始析出钾芒硝。总结前人研究结果,对于矿化度较高的卤水在蒸发析盐中 K⁺很容易与过剩的 Cl⁻结合形成钾盐矿物;而矿化度较低的卤水或湖水,Na⁺的富集速度远远高于 K⁺,蒸发析盐过程中会首先析出硫酸钠、氯化钠等含钠矿物。液相中 K⁺浓度需要进一步浓缩,才会有含钾的盐类析出。大苏干湖是典型的低矿化度微咸水湖,在不断浓缩的水盐体系中,由于液相中 K⁺浓度一直未达到饱和状态,因此在整个蒸发过程中未有含 K⁺矿物析出。

B(以 B₂O₃计)在蒸发过程中同样不断浓缩富集于母液,不以固态硼酸盐的形式结晶析出。至蒸发结束,液相中硼浓度达到 5.67 g/L。关于盐湖卤水中硼的存在形式,前人已做过大量研究^[32]。盐卤蒸发过程中的浓缩倍数与硼在浓缩卤水中富集倍数有一致性,硼在浓缩中不以固体形式析出,而是富集在卤水中。近期的一里坪盐湖卤水蒸发实验^[33]中 B₂O₃离子在浓缩卤水中的富集倍数与卤水的浓缩倍数始终一致,蒸发至老卤阶段过程中 B 以离子形式完全赋存于浓缩卤水中。此外,共存溶液的 pH 值和金属阳离子浓度、性质也是影响硼存在形式的关键因素^[34]。溶液的 pH 值高,有利于硼氧配阴离子的存在;pH 值低,则加剧硼氧配阴离子的解聚。溶液中金属阳离子的高浓度有利于高聚合度硼氧配阴离子的稳定存在,其中含大量碱金属阳离子(Na⁺、K⁺)的硼酸盐溶液可以形成很大的过饱和度,而含碱土金属阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺)的硼酸盐溶液过饱和度相对较小。已有研究表明,西藏碳酸盐型盐湖含大量的碱金属阳离子(Na⁺、K⁺、Li⁺),且具有富硼特点,盐湖蒸发实验 pH 值趋碱向变化,因而有利于硼酸盐的结晶析出。根据大苏干湖湖水蒸发过程中离子浓度和 pH 值的变化规律,随着蒸发浓缩,在这种低硼浓度和高钙镁盐析出的水化学体系中,加上 pH 值的降低,致使 B(以 B₂O₃计)不断浓缩富集于母液而不以固态形式析出。

4 结 论

由以上的实验结果和分析讨论可以得出如下结论。

1)通过对硫酸钠亚型微咸水湖大苏干湖湖水的蒸发实验,得出矿物析出顺序为:单水方解石—石盐—三水碳酸镁—白钠镁矾—泻利盐—六水泻盐—碳酸钠矾。其中,蒸发前期碳酸盐阶段矿物析出以三水碳酸镁为主,硫酸盐阶段矿物析出以白钠镁矾为主,后期氯化物阶段石盐与镁硫酸盐(白钠镁矾和六水泻盐)同时析出。另外,不同于其他硫酸钠亚型的盐湖蒸发沉积规律,大苏干湖微咸水蒸发沉积过程中未见芒硝析出,可能与其特殊的水化学组成有关。本文得到了该类型盐湖演化全阶段的析盐过程,并分析了硫酸钠亚型盐湖在蒸发浓缩中的析盐规律。

2)大苏干湖湖水的蒸发实验中,由于微溶或难溶的钙镁碳酸盐析出时耗碱及其存在的 pH 环境,湖水浓缩到碳酸盐阶段结束时 pH 值降到 7.38(弱碱性)。硫酸盐阶段 pH 值持续降低是由于含镁硫酸盐(白钠镁矾)的大量析出,六水泻盐的伴随析出也起到促进 pH 值降低的作用。石盐阶段 pH 值的略降是由于湖水浓缩后期氯化钠等中性成分进一步富集,使其伴随析出的强酸弱碱盐驱动 pH 值降低的能力减弱。

3)钾和硼在蒸发过程在不断富集浓缩,未有固体形式析出。由于湖水的低矿化度,在蒸发过程中液相 K⁺浓度一直未达到饱和状态,因此在整个蒸发过程中未有含 K⁺矿物析出。未有含硼矿物析出的原因相对复杂,可从硼浓度、pH 值和金属阳离子浓度性质这三个方面做出分析,硼酸盐存在形式的受控因素复杂,自然条件下还需考虑到温度、压力等。

针对硫酸钠亚型微咸水湖大苏干湖湖水开展的蒸发实验,对于揭示此类型湖水中的元素富集析盐规律和浓缩过程中 pH 值的变化具有重要意义。

参考文献:

- [1] 郑绵平,刘喜方.青藏高原盐湖水化学及其矿物组合特征[J].地质学报,2010,84(11):1585–1600.

- [2] 张宝全, 刘铸唐, 符廷进, 等. 东台吉乃尔盐湖卤水的相化学研究(I) 25 ℃等温蒸发实验 [J]. 盐湖研究, 1994, 2(2): 57–61.
- [3] 郭爱武, 李吉生, 王菊香, 等. 西台吉乃尔盐湖卤水自然蒸发试验研究 [J]. 盐湖研究, 2009, 17(3): 29–31.
- [4] 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.
- [5] 李浩, 唐中凡, 尹新斌, 等. 罗布泊盐湖卤水等温蒸发研究 [J]. 化工矿物与加工, 2008, (11): 5–8.
- [6] 张兆广, 祁燕. 察尔汗盐湖低品位卤水自然蒸发试验研究 [J]. 盐湖研究, 2006, 14(1): 17–23.
- [7] 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]. 海湖盐与化工, 2005, (4): 1–5, 14.
- [8] 姜旭, 乜贞, 周保华, 等. 西藏扎布耶盐湖卤水 273K 等温蒸发实验 [J]. 科技导报, 2015, 33(15): 43–49.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 李陇岗, 曾英, 杨建元, 等. 东台吉乃尔盐湖冬季卤水 25 ℃等温蒸发实验 [J]. 盐业与化工, 2013, 42(6): 21–24.
- [12] 文静, 邓天龙, 王士强, 等. 东台吉乃尔盐湖夏季卤水变温蒸发实验研究 [J]. 盐业与化工, 2011, 40(1): 22–26.
- [13] 唐发满, 邓天龙, 桑青山, 等. 东台吉乃尔盐湖夏季卤水 25 ℃等温蒸发实验研究 [J]. 世界科技研究与发展, 2012, 34(04): 547–550.
- [14] 王云生, 郑绵平, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水(硫酸钠亚型) 5 ℃等温蒸发实验研究 [J]. 地球学报, 2011, 32(4): 477–482.
- [15] 张兆广, 祁燕. 察尔汗盐湖低品位卤水自然蒸发试验研究 [J]. 盐湖研究, 2006, 14(1): 17–23.
- [16] 孙大鹏, 肖应凯, 王蕴慧, 等. 青海湖硼同位素地球化学初步研究 [J]. 科学通报, 1993, (9): 822–825.
- [17] 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.
- [18] 李海民, 徐晓东, 李纪泽. 茶卡盐湖湖表卤水模拟动态蒸发试验研究 [J]. 盐湖研究, 1998, 6(1): 11–17.
- [19] 郑绵平, 邓月金, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25 ℃等温蒸发研究 [J]. 地质学报, 2007, (12): 1742–1749.
- [20] 陈敬清, 刘子琴, 房春晖, 等. 小柴旦盐湖卤水 25 ℃等温蒸发 [J]. 地质论评, 1986, (5): 470–480.
- [21] 余疆江, 郑绵平, 伍倩, 等. 西藏杜佳里盐湖湖水的自然蒸发及析盐规律 [J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4172–4178.
- [22] 樊启顺, 马海州, 谭红兵, 等. 柴达木盆地西部卤水水化学特征与找钾研究 [J]. 地球学报, 2007, (5): 446–455.
- [23] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988: 47–52.
- [24] 刘颖, 王云生, 乜贞, 等. 西藏朋彦错盐湖碳酸盐型卤水 15 ℃等温蒸发实验研究 [J]. 无机盐工业, 2017, 49(8): 19–23.
- [25] 陈郁华. 黄海水 25 ℃恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素的分布规律 [J]. 地质学报, 1983(04): 379–390.
- [26] 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.
- [27] 高峰, 郑绵平, 乜贞, 等. 西藏扎北盐湖夏季卤水自然蒸发实验研究 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(4): 21–27.
- [28] 张宁, 袁建军, 董景岗, 等. 西藏结则茶卡盐湖卤水 15 ℃蒸发浓缩析盐规律研究 [J]. 天津科技大学学报, 2013, 28(06): 44–47, 78.
- [29] 郑绵平, 邓月金, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25 ℃等温蒸发研究 [J]. 地质学报, 2007(12): 1742–1749.
- [30] 杨国彬, 杨建元, 李陇岗, 等. 智利 Maricunga 盐湖模拟卤水 25 ℃等温蒸发实验研究 [J]. 盐业与化工, 2012, 41(6): 4–8.
- [31] 王祝, 李明礼, 邵蓓, 等. 西藏鄂雅错盐湖卤水 25 ℃等温蒸发研究 [J]. 盐业与化工, 2013, 42(12): 13–16, 20.
- [32] 高世杨, 符廷进, 王建中. 盐卤硼酸盐化学——III. 盐卤在动态蒸发条件下硼酸镁的极限溶解度 [J]. 无机化学学报, 1985, 97–102.
- [33] 时历杰, 王敏. 柴达木盆地一里坪盐湖卤水水化学及夏季蒸发中钾、锂、硼行为 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(2): 590–608.
- [34] 张爱芸, 姚燕. 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, 2007, 15(2): 50–56.

The Salt Precipitation Sequence and Variation of pH Values during the Evaporation Process of Dasugan Lakewater

LI Xing-yi^{1,2,3}, MA Yun-qi^{1,2}, PENG Zhang-kuang⁴, YANG Jian^{1,2,3}, ZHANG Di^{1,2,3},
MA Xue-hai^{1,2,3}, LIU Yu-xiu¹, ZHANG Yan-ling^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;
4. China University of Geosciences, Beijing, 100083, China)

Abstract: Previously reported evaporation experiments of salt lake brine focused on the later period of brine evolution, and the minerals were mainly chloride and magnesium sulfate salts. In order to obtain the regularity of salt precipitation sequence and pH value variation in the whole salt lake evolution stage, the evaporation experiment of brackish water was carried out in a constant temperature chamber at $(28 \pm 2)^\circ\text{C}$. Dasugan lake belongs to the brackish lake (the salinity is 26.5 g/L). During the entire evaporation process, the sequence of mineral precipitation is calcite monohydrate, halite, carborundum trihydrate, astrakhanite, epsomite and sodium carbonate. There are seven groups of salt precipitation sequences, which is different from the evaporation and crystallization rules of other sodium sulfate subtypes. There is no mirabilite precipitation during the evaporation of brackish water in Dasugan lake. It may be due to its special hydrochemical compositions. And the pH values decrease from 8.82 to 6.29 continually. The variation of pH values is mainly controlled by the precipitation of mineral phase. The pH values rapidly decrease from 8.79 to 7.38 during the process of carbonate precipitation, and then the pH values continue to decrease to 6.65 at the sulfate precipitation which is mainly composed of astrakhanite. During the halite precipitation stage, the pH values slowly decrease to 6.29. According to the evaporation experiment of the brackish water lake, it is benefit to get more comprehensive understanding of the law of salt precipitation, brine evolution, and pH variation in each salt precipitation stage during the evaporation and concentration process of the salt lakes.

Key words: Dasugan lake; Brackish water; Evaporation experiment; Salt evolution law; pH