

西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25℃等温蒸发研究

郑绵平^{1,2,4)}, 邓月金³⁾, 乜贞^{1,2,4)}, 卜令忠^{1,2,4)}, 史世云³⁾

1) 国土资源部盐湖资源与环境研究重点开放实验室, 北京, 100037; 2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 3) 国家地质实验测试中心, 北京, 100037; 4) 中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心, 北京, 100037

内容提要:本文对西藏扎布耶盐湖秋季卤水进行了 25℃等温蒸发试验, 并参考 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系介稳相图和 $\text{Li}^+ \cdot \text{Na}^+ // \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元(赓)体系(25℃, 对 NaCl 及 Li_2CO_3 饱和)溶解度相图, 研究了该季卤水 25℃等温蒸发过程中盐类结晶路线和析出规律, 为该盐湖卤水的综合开发利用提供重要的依据。

关键词:扎布耶盐湖; 25℃等温蒸发; 结晶路线; 盐类析出规律

扎布耶盐湖位于西藏高原腹地, 东经 84°04′, 北纬 31°21′, 湖面海拔高 4221 m, 是世界上著名的盐湖之一, 面积 243 km², 年降水量 112 mm, 年蒸发量为 2425 mm, 年平均气温 1℃, 年日照时间达 3118 h[●], 太阳能资源极为丰富。该盐湖是一个富含 Li、B、K 及 Rb、Cs 的特种盐湖, 湖的卤水总储量达 1.7 亿 m³, 是重要的液态矿产资源, 具有巨大的资源开发价值(郑绵平等, 1989)。

扎布耶盐湖卤水属碳酸盐水化学类型, 其主要组分由 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{CO}_3^{2-}$ 和 HCO_3^- 组成, 构成复杂的八元体系。当今国内外盐水体体系相图仅研究六元海水体系, 对于像扎布耶盐湖这样复杂的卤水体体系, 无任何现成的相图可供参

考。为了对该盐湖进行开发利用, 就必须对该湖不同季节卤水的蒸发行为进行研究, 了解这些卤水在蒸发过程中的化学组成变化, 盐类的析出顺序、种类和数量, 各种盐类的富集规律, 为该盐湖的合理开发利用提供重要的数据。因此, 对扎布耶盐湖不同季节卤水进行 25℃的等温蒸发具有重要的实际意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用卤水于 1996 年 10 月 15 日取自西藏扎布耶盐湖南湖东南角的卤水, 用于实验的卤水体积为 10 L, 密度为 1.2945 g/cm³ (25℃), 其主要成分见表 1。

表 1 扎布耶盐湖卤水主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of Zabuye Salt Lake brines

元素	Na	K	Li	Rb	Cs	Br	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻
含量(%)	10.01	3.16	0.081	0.0048	0.0012	0.0309	12.06	2.980	0.84	3.41

由表 1 可知, 该湖的卤水属多组分碳酸盐型卤水, 其中 $\text{Li}^+ \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}^+ \cdot \text{Cs}^+$ 相对于 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 的含量低得多, 因此, 可将体系简化成 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 五元体系, 以 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系(25℃)介稳相图作为参照(杨建元等, 1997), 并参考 $\text{Li}^+ \cdot \text{Na}^+ //$

$\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元(赓)体系(25℃, 对 NaCl、 Li_2CO_3 饱和)溶解度相图[●]。

1.2 等温蒸发装置

等温蒸发装置用木制通风柜做蒸发室, 两盏 100 W 白炽灯作热源, 水银接触式温度计控制蒸发室温度(25±1℃), 排风扇间断排风、卤水盛于圆柱

注: 本文为中国经济计划委员会重点科技项目(编号 96-120-64)及国家自然科学基金重点项目(编号 49833010)资助成果。
收稿日期: 2007-09-07; 改回日期: 2007-10-11; 责任编辑: 周健。
作者简介: 郑绵平, 男, 1934 年生。研究员, 中国工程院院士。主要从事盐湖学与矿床学研究。通讯地址: 100037, 北京百万庄大街 26 号;
Email: zmp@public.bta.net.cn。

状蒸发缸中置于蒸发装置中蒸发,不时用水银温度计($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)监测卤水的温度。

1.3 实验方法

每日定时取固样并于镜下观测,蒸发至有新固相生成时即分离固液相,并分别测定其组成。计算相图指数,绘制蒸发结晶路线。

观测方法:每日 3 次定时取出新析出的固样进行镜下鉴定。

取样方法:在固液分离之后取卤液 15 mL 于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水冲至瓶的刻度,该溶液用于化学分析。

1.4 分析方法

分析方法(中国科学院盐湖研究所,1997;岩石矿物分析编写组,1991)如下: K^+ 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ :原子吸收分光光度法; Na^+ :差减法并辅以原子吸收分光光度法; Cl^- :硝酸银容量法; SO_4^{2-} :硫酸钡重量法; B_2O_3 :甘露醇容量法; CO_3^{2-} :酸碱滴定法。

2 分析结果与讨论

整个蒸发过程共进行 14 次固液分离。固液相分析结果及其数据列于表 2、表 3 和表 4,蒸发结晶路线绘于图 1。

2.1 蒸发结晶路线

Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系(25°C)介稳相图(图 1),共有 5 个被 NaCl 所饱和的固相区,即 Na_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、

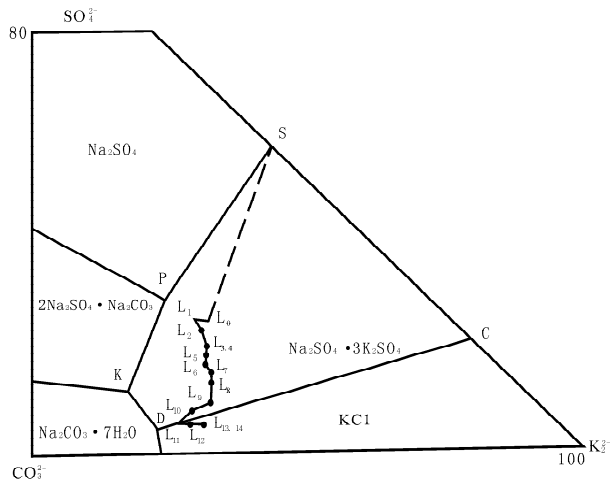


图 1 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体(25°C)介稳相图及蒸发结晶路线
Fig. 1 Metastable phase diagram and crystallization path of the quinary water-salt system Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (at 25°C)

KCl 、 $\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$ 。卤水的原始组成点位于该体系相图的钾芒硝区。由于初始卤水已被 NaCl 、 Li_2CO_3 所饱和,所以该卤水一经蒸发就开始析出 NaCl 和 Li_2CO_3 ,到达 L_2 点后钾芒硝开始饱和,体系组成点基本沿着钾芒硝的固相点和卤水起始点连线的延长方向移动,析出的固相主要为 NaCl 和 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 。到了 L_4 后 KCl 开始饱和,固相中析出 KCl ,体系组成点沿着两相共组成线 CD 线靠近 D 点方向移动。到了 L_{10} 有大量水碱析出。整个蒸发析盐路线与 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系(25°C)介稳相图基本吻合。盐类的析出顺序为 NaCl 、 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 、 KCl 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

在 Li^+ 、 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元(赝)体系(25°C ,对 NaCl 及 Li_2CO_3 饱和)相图(图 2)中,有 5 个矿物的相区,分别是:七水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、无水芒硝(Na_2SO_4)、天然碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和碳钠矾($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$)。该湖秋季卤水的原始组成点位于该体系相图的碳钠矾区,随着蒸发的进行,扎布耶盐湖秋季卤水体系组成点沿 FGE 偏 Bo 区的方向移动,即沿碳钠矾区与硼砂区、天然碱区与硼砂区交界处的方向移动,最后进入天然碱区。由于扎布耶秋季卤水富含 K^+ ,所以碳钠矾被钾芒硝 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 所代替,固相析出物为钾芒硝。因此,秋卤的盐类析出顺序为:石盐、钾芒硝、硼砂、天

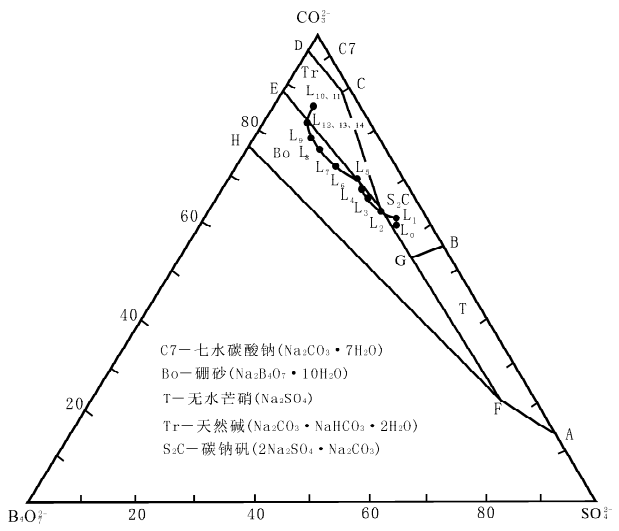


图 2 Li^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元(赝)体系(25°C ,对 NaCl 及 Li_2CO_3 饱和)溶解度相图
Fig. 2 Solubility phase diagram of the senary (counterfeit) system Li^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, saturated in NaCl and Li_2CO_3 at 25°C

表 2 扎布耶盐湖秋季卤水 25℃ 等温蒸发液相组成

Table 2 Chemical composition of the liquid phase formed by 25℃ — isothermal evaporation of autumn brines of the Zabuye Salt Lake

液相 编号	液相密度 (g/cm ³)	蒸失率 (%)	液相化学分析结果(g/kg)										SO ₄ ²⁻ +CO ₃ ²⁻ +B ₄ O ₇ ²⁻ =100M			SO ₄ ²⁻ +CO ₃ ²⁻ +K ₂ ²⁺ =100M		
			Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	B ₄ O ₇ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	K ₂ ²⁺
L0	1.295	0.0	100.1	31.6	0.81	0.048	0.012	0.31	120.6	29.8	8.5	34.1	33.0	60.5	6.5	24.2	44.3	31.5
L1	1.310	19.0	104.5	34.7	0.92	0.059	0.013	0.40	116.9	36.8	11.5	40.1	33.8	58.9	7.3	25.6	44.7	29.7
L2	1.320	33.9	101.0	37.9	0.90	0.064	0.017	0.46	114.6	32.9	13.3	41.5	30.3	61.2	8.4	22.6	45.5	31.9
L3	1.320	49.6	101.4	40.5	1.14	0.076	0.025	0.55	113.6	30.2	14.4	47.0	26.2	65.2	8.6	19.5	48.5	32.0
L4	1.295	55.0	103.7	42.1	1.26	0.093	0.033	0.58	114.3	29.6	15.9	51.0	24.2	66.8	9.0	18.2	50.1	31.8
L5	1.340	57.1	101.5	42.4	1.18	0.090	0.041	0.64	109.5	27.3	15.6	53.6	22.1	69.2	8.7	16.6	51.9	31.5
L6	1.320	62.7	103.0	44.8	0.86	0.091	0.048	0.61	110.2	25.8	17.3	55.6	20.4	70.2	9.4	15.2	52.4	32.4
L7	1.340	69.9	101.0	45.8	0.96	0.104	0.064	0.69	106.7	22.2	19.3	58.7	17.1	72.6	10.3	12.9	54.5	32.6
L8	1.360	78.0	100.7	48.5	0.91	0.118	0.063	0.90	100.4	17.6	23.2	66.6	12.5	76.1	11.4	9.6	58.0	32.4
L9	1.390	86.9	106.5	50.7	0.89	0.158	0.079	1.16	87.2	17.0	28.6	85.0	9.8	78.7	11.4	7.9	63.2	28.9
L10	1.410	93.1	111.2	51.6	1.06	0.199	0.106	1.53	83.7	12.8	24.1	100.0	6.7	84.5	8.8	5.4	67.8	26.8
L11	1.420	94.7	106.1	52.8	0.87	0.218	0.127	1.54	75.8	12.3	22.5	101.2	6.5	85.4	8.2	5.1	67.7	27.1
L12	1.380	97.1	105.8	54.3	0.86	0.268	0.174	1.89	83.1	12.4	26.9	93.8	6.8	82.9	10.2	5.4	65.5	29.1
L13	1.365	99.0	100.1	54.9	0.78	0.344	0.234	2.17	86.4	11.9	25.6	84.6	7.2	82.1	10.7	5.5	63.0	31.4
L14	1.370	100.0	100.3	54.7	0.77	0.496	0.372	2.99	84.2	11.9	26.6	86.1	7.1	82.0	10.9	5.5	63.5	31.0

表 3 扎布耶盐湖秋季卤水 25℃ 等温蒸发析出固相化学成分(扣除夹带量)

Table 3 Chemical compositions of solid phases precipitated by 25℃ — isothermal evaporation of autumn brines of the Zabuye Salt lake (residue is deducted)

固相编号	液相密度 (g/cm ³)	固相分析结果(%)										
		Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Rb	Cs	Br	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
S1	1.310	37.71	0.00	0.097				57.65	0.00	0.13	0.50	0.00
S2	1.320	30.13	6.28	0.000				38.67	12.86	0.00	1.81	3.08
S3	1.320	30.01	7.53	0.000				37.04	14.40	0.00	2.80	3.45
S4	1.295	31.29	6.29	0.119				46.62	9.26	0.19	0.72	0.22
S5	1.340	30.94	6.75	0.631				44.66	14.03	0.00	1.76	0.00
S6	1.320	33.66	5.94	0.631				42.52	12.19	0.15	4.00	4.02
S7	1.340	29.56	6.22	0.137				34.71	11.19	0.00	5.23	4.86
S8	1.360	29.90	7.02	0.305	0.006	0.000	0.016	40.76	12.42	0.00	2.81	1.40
S9	1.390	26.29	9.97	0.221	0.009	0.002	0.003	37.11	7.14	2.37	5.42	0.77
S10	1.410	18.38	10.39	0.000	0.000	0.009	0.000	21.34	2.42	10.11	7.92	0.00
S11	1.420	27.40	10.52	0.751	0.008	0.009	0.032	37.66	1.85	3.65	12.45	0.12
S12	1.380	26.95	5.61	0.155	0.003	0.002	0.019	6.75	2.89	3.00	31.29	0.00
S13	1.365	24.13	6.47	0.198	0.007	0.008	0.088	12.34	2.45	6.04	22.74	0.00
S14	1.370	22.81	11.25	0.130	0.013	0.020	0.154	19.02	2.53	4.88	19.11	0.00

然碱。整个蒸发路线与 Li⁺、Na⁺//Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、B₄O₇²⁻—H₂O 六元(赓)体系相图基本吻合。

2.2 氯化钠结晶规律

由上述分析和实验结果可知,整个蒸发过程 NaCl 始终处于饱和状态。在 K₃Na(SO₄)₂ 大量析出之前,固相成分主要为 NaCl。当 K₃Na(SO₄)₂ 大量析出之后,固相中有 20% 的 K₃Na(SO₄)₂,其 NaCl 的含量逐步减少,其蒸发曲线如图 3 所示。

2.3 B₂O₃ 的析出

从图 4 可以看出,硼在蒸发中期之前有少量硼

砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)析出,到了蒸发中期 L₄ 才有比较多的硼砂析出。硼在整个蒸发过程中得到较高的富集,在 L₉、蒸失率达 86% 以后,pH 值达 11.7~12.1 时,有固相矿物 10%~23% 硼砂析出,但液相中硼 B₂O₃ 的浓度为初卤的 3.6 倍(图 5)。故蒸发中后期的固相和残卤可用于提取硼砂产品。

2.4 钾的析出

在蒸发的前期(L₁)至蒸发中后期(L₄),K 主要以钾芒硝的形式析出,到了后期(L₉以后)K 以 KCl 的形式析出并有少量的钾芒硝[K₃Na(SO₄)₂]。在

表 4 扎布耶盐湖秋季卤水 25℃等温蒸发固相
矿物组成(%)及镜下鉴定结果(扣除夹带量)
Table 4 Compositions (%) of solide-phase minerals
precipitated by 25℃—isothermal evaporation of Zabuye Salt
lake autumn brines and results of microscopic identification
(residue is deducted)

样品号	Zb	Sy	H	Th	Tr	Nt	Ap	Bo
S ₀₋₁	tr		va					
S ₀₋₂	tr		va					
S ₀₋₃	tr		va					
S ₀₋₄	m	tr	va					
S ₀₋₅	m	tr	va					
S ₀₋₆	m	tr	va					
S ₁	0.52		95.64	0.16				0.36
S ₁₋₁	m		va					
S ₁₋₂	tr		va					
S ₁₋₃	tr		va					
S ₁₋₄	tr		va					
S ₁₋₅	tr		va	tr	c			
S ₁₋₆	tr		va	m	c		c	
S ₂			70.01		11.40		22.25	
S ₂₋₁			va	c	c		c	
S ₂₋₂			va	m	c		c	
S ₂₋₃			va	m	tr		c	
S ₂₋₄			va	c	tr		c	
S ₂₋₅			va	c	c		c	
S ₂₋₆			va	c	c		tr	
S ₂₋₇			va	a	a		tr	
S ₃			67.31		12.78		24.91	
S ₃₋₁			va	c	c		c	
S ₃₋₂			va	c	tr	c	c	
S ₃₋₃			va	tr	tr		tr	
S ₄	0.64	1.22	78.72		0.82		16.02	0.51
S ₄₋₁	tr		va	c		c	m	
S ₄₋₂	m		va	c			m	
S ₄₋₃	va		va	m			m	
S ₅	3.36		80.60				24.27	
S ₅₋₁	tr		va	m	m		tr	
S ₅₋₂	tr		va	tr		c	c	
S ₅₋₃	c		va	c			c	
S ₅₋₄	a		va	c			c	
S ₅₋₅	va		va				tr	
S ₅₋₆	a	tr	va	a			tr	
S ₆	3.35		76.05		14.89		21.09	0.41
S ₆₋₁		tr	va		tr		c	
S ₆₋₂		tr	va		m		c	
S ₆₋₃		tr	va	tr	c		m	
S ₆₋₄		tr	va	c	c		c	
S ₆₋₅	tr	c	va	c	a		c	
S ₆₋₆	c	c	va	c	a		c	

注: H—Halite(石盐)NaCl; Zb—Zabuyelite(扎布耶石)Li₂CO₃; Sy—sylvite(钾石盐); Th—Thermonatrite(水碱)Na₂CO₃·H₂O; Tr—Trona(天然碱)Na₂CO₃NaHCO₃·2H₂O; Nt—Natron(泡碱)Na₂CO₃·10H₂O; Ap—Aphthitalite(钾芒硝)K₃Na(SO₄)₂; Bo—Borax(硼砂)Na₂B₄O₇·10H₂O; va—very abundant(极大量)>50%; c—common(一般)5%~25%; m—minor(少量)1%~5%; a—abundant

样品号	Zb	Sy	H	Th	Tr	Nt	Ap	Bo
S ₇	0.73		61.52		18.02		19.36	
S ₇₋₁	tr	m	va	tr	c		c	
S ₇₋₂	c	m	va	c	tr		c	
S ₇₋₃	c	tr	va	c	c		c	
S ₇₋₄	c	m	va	c	c		c	
S ₇₋₅	c	m	va	tr	a	tr	c	
S ₇₋₆	c	tr	va	tr	a		c	
S ₈	1.62		71.82	0.24	5.19		21.49	
S ₈₋₁	tr	tr	va	c	m		tr	
S ₈₋₂	tr	c	va	m	tr	m	m	
S ₈₋₃	m	c	va	c	c	m	m	
S ₈₋₄	m	m	va	c	c		m	tr
S ₈₋₅	m	c	va	a	c		c	tr
S ₈₋₆	m	c	va	a	c		c	tr
S ₉	1.17	10.70	54.97	7.67	2.84		12.36	6.49
S ₉₋₁	c	c	va	c	c		m	tr
S ₉₋₂	tr	c	va	c	c		m	tr
S ₉₋₃	tr	c	va	c	c		m	tr
S ₉₋₄	tr	c	va	c	c		m	m
S ₉₋₅		c	va	a	c		m	m
S ₉₋₆		m		a	c		m	m
S ₁₀		16.99	22.60	16.56			4.18	27.69
S ₁₀₋₁	tr	m	a		m		c	m
S ₁₀₋₂	m	c	a		m		c	m
S ₁₀₋₃	c	c	a	m	c			m
S ₁₀₋₄	c	c	a	c	va		c	m
S ₁₁	3.99	17.91	48.61	18.80	0.43		3.19	10.00
S ₁₁₋₁	m	m	tr	a	va		tr	m
S ₁₁₋₂	c	m	m	va	c			m
S ₁₁₋₃	m	tr	m	va				m
S ₁₁₋₄	m	tr	m	va			tr	m
S ₁₁₋₅	m	c	m	va			tr	c
S ₁₁₋₆	c	c	c	va			c	c
S ₁₂	0.82	7.34	6.26	63.29			5.00	8.21
S ₁₂₋₁	m	va	c	a				m
S ₁₂₋₃	tr	va	c	a	tr		tr	m
S ₁₂₋₄	tr	c	c	va	m		c	c
S ₁₂₋₅	m	a	c	va	m		tr	c
S ₁₂₋₆	tr	a	c	a	m		tr	c
S ₁₃	1.05	9.48	13.66	45.24			4.24	16.56
S ₁₃₋₁	tr	va	c	m	m		tr	m
S ₁₃₋₂	tr	va	c	c	tr		m	c
S ₁₃₋₄	m	a	c	a	tr		m	m
S ₁₃₋₅	m	a	c	va	tr		m	m
S ₁₃₋₆	m	c	c	va	tr		m	c
S ₁₄	0.69	18.50	17.61	38.35			4.37	13.38

(大量)25%~50%; tr—trace(微量)<1%。
编号为 S_{××-××} 的样品为每天观测时取的小样; 编号为 S_{××} 的样品为固液分离时的固体混样。
表 4 中的大部分半定量结果是整个蒸发过程中所取小样的部分鉴定结果。从表 4 可以看出, 固相中的矿物组成基本上反映了每次固液分离阶段所取小样的镜下鉴定结果总和。由于准确测定含硼盐或含硼卤水中 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的含量是一个还没有被解决的难题, 所以有些结果有矛盾是可以理解的, 如天然碱、水碱和泡碱的含量不能准确测定。

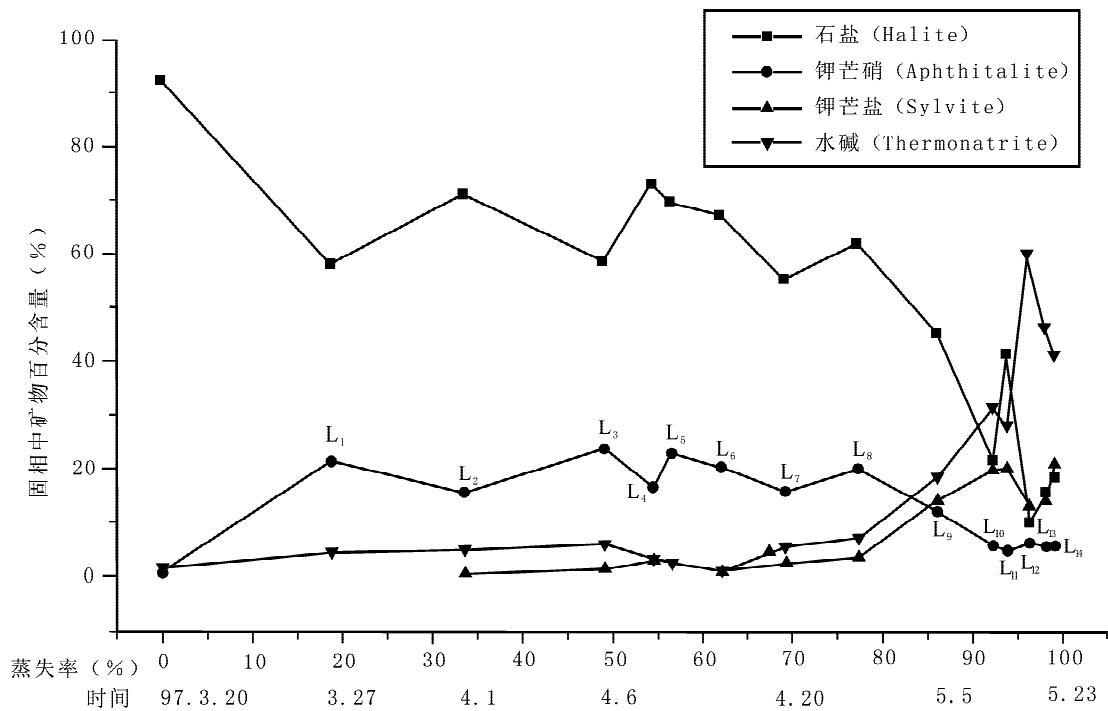


图 3 固相中矿物百分含量与蒸失率关系

Fig. 3 Relation of the weight percents of minerals in solid phases to the percent of water removed on evaporation

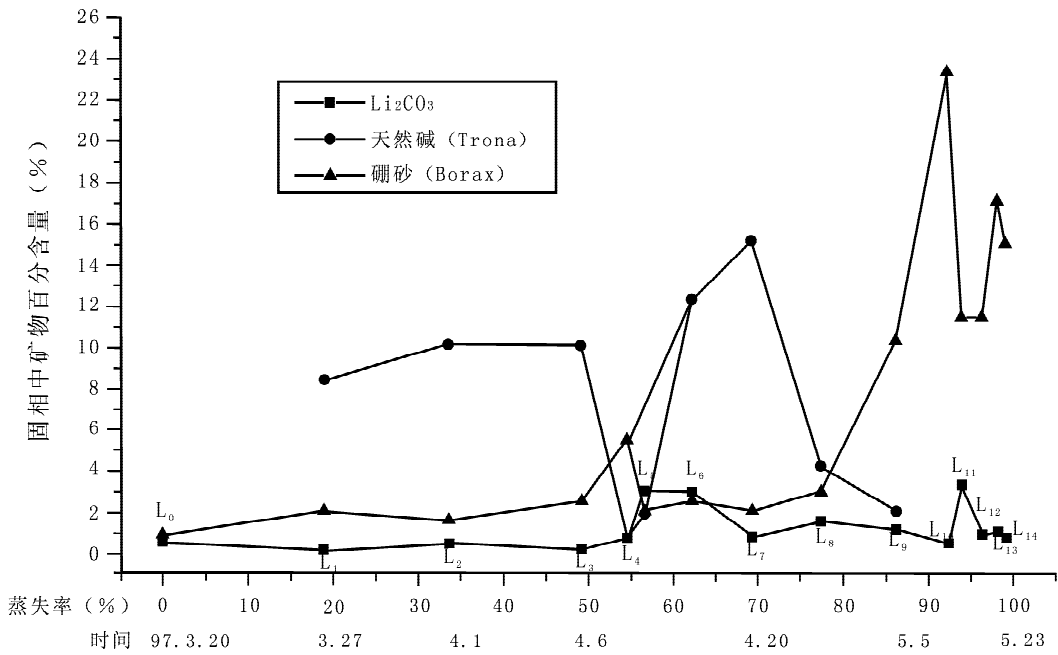


图 4 固相中矿物百分含量与蒸失率关系

Fig. 4 Relation of the weight percents of minerals in solid phases to the percent of water removed on evaporation

整个蒸发过程中,钾芒硝一经饱和,就一直有钾盐析出。钾在固相中矿物含量与蒸失率关系见图 3。液相中钾的含量随着蒸发的进行,其含量逐步升高,其蒸发曲线见图 5。

2.5 锂的富集与析出

锂的富集与析出规律与蒸失率关系见图 6,由表 2 和图 6 可以看出,蒸发的初期,即 L₀~L₄为锂的富集阶段,液相中锂的含量由 0.81 g/kg 富集到 1.26 g/kg。到了 L₄后,锂以碳酸锂的形式并始大量析出,固相中 Li₂CO₃ 含量高达 3.06%,此为第一

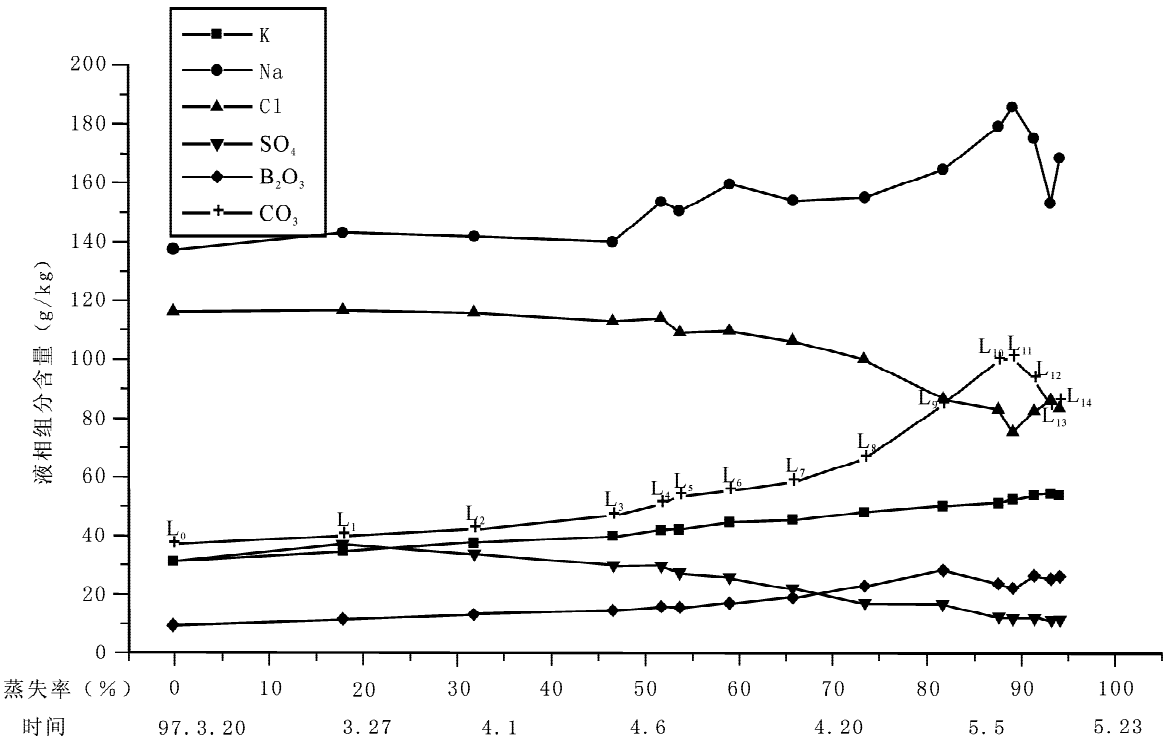


图 5 液相组分含量与蒸失率关系

Fig. 5 Relation of the contents of components in the liquid phase to the percent of water removed on evaporation

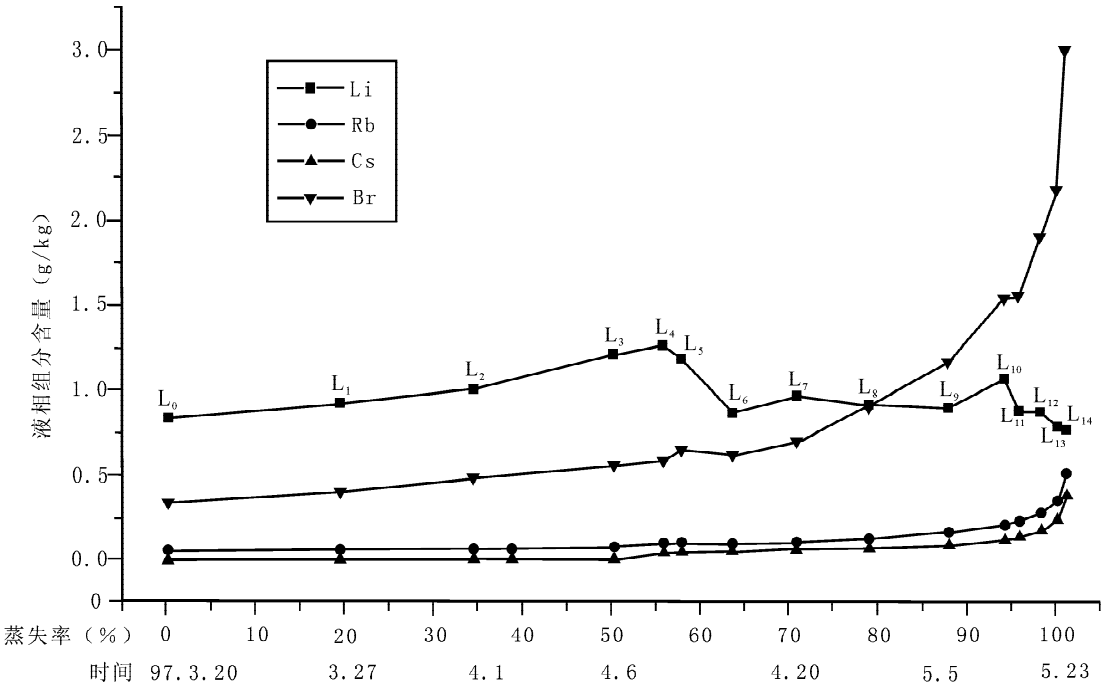


图 6 液相组分含量与蒸失率关系

Fig. 6 Relation of the contents of components in the liquid phase to the percent of water removed on evaporation

次析出高峰期。到了 L_6 后,液相中 Li 的浓度升得比较缓慢,到了 L_{10} ,Li 又开始大量析出,此为第二次锂析出高峰。

2.6 铷的富集

铷的富集规律与蒸失率关系见图 6。由图 6 可以看出,铷在整个蒸发过程中得到很高的富集,至蒸

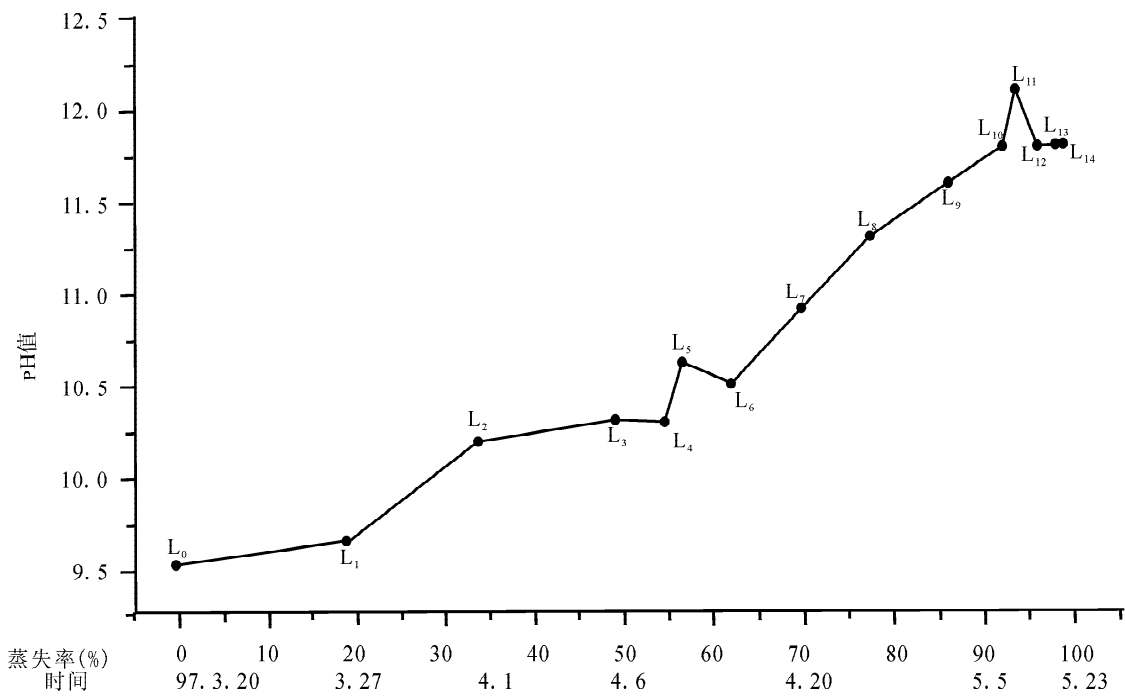


图 7 pH 值随蒸失率变化关系
Fig. 7 Relation of pH to water evaporation rates

发终止,残卤中铷的浓度由原卤的 0.048 g/kg 浓缩到 0.525 g/kg,浓缩了 10.93 倍。此时溶液中有少部分铷进入氯化钾矿物中,这是由于铷(0.149 nm)和钾(0.133 nm)的离子半径相近,故铷能以类质同像形式替代全部进入钾矿物中(科列夫斯基,1973)。浓缩后的母液可用于提取铷产品。

2.7 铯的富集

铯的富集规律与蒸失率关系见图 6。由图 6 可以看出,铯在整个蒸发过程中得到的富集程度比铷高得多,至蒸发终止,母液中铯的浓度由初卤的 0.012 g/kg 浓缩到 0.394 g/kg,浓缩了 32.8 倍。浓缩后的母液可用于提取铯产品。

2.8 溴的富集

溴的富集规律与蒸失率关系见图 6。由图 6 可以看出,溴在整个蒸发过程中是一个富集的过程,至蒸发终结,母液中溴的浓度由初卤的 0.31 g/kg 浓缩到 3.17 g/kg,浓缩了 10.2 倍,此时溶液中有部分溴进入固相的氯化物中,这是由于溴(0.196 nm)和氯(0.18 nm)的离子半径相近,故溴易以类质同像的形式替代氯化物的氯而进入卤水蒸发后期的石盐和钾石盐中(科列夫斯基,1973)。因此,溴在固液相分异形态虽然与铷极为相似,但是其类质同像替代的离子是互不相同的。由表 2 可见,浓缩后的母液溴的含量可达 2~3 g/kg,将来可用于提取溴的化

工产品。

2.9 碱的析出

在本等温蒸发实验中,发现有两种碱矿物,在蒸发初中期主要以天然碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为主,间或有少量水碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(1%~3%)伴生,天然碱在蒸失初中期有 2 个析出高峰:①从蒸失率 20%~50%,天然碱即有占固相矿物 8.3%~10%析出;②在蒸失率 60%~77%有占固相矿物 10%~15.2%天然碱析出(图 4);在蒸发后期、即在蒸发量 77%之后,水碱“取而代之”,开始出现析出高峰,从蒸失率 86%占固相矿物 15%,到蒸失率 96%达到占固相矿物的 59%顶峰,然后下降到蒸发终点达到占固相矿物 43%(图 3)。

在蒸发过程中,这两种碱矿物析出高峰先后出现:天然碱在其液相 pH 9.7~10.3 和 pH 10.6~10.9 出现 2 次析出高峰;而水碱则在 pH 值达到 11.7~12.1 时才发生大量沉积(图 7)。卤水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 与 pH 之间的关系受 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ 所确定,其方程式为: $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = k$ 值(平衡常数) $\times 10^{\text{pH}}$ (Garrett, 1992)。由于 k 值随卤水浓度变化而变化,在本实验中,随着蒸发进行,母卤浓度越来越高,相应的变化是:强碱性钠、钾、铯、铷离子越来越高,因此 pH 值也越来越高; k 值亦可由上述方程式变化进行计算。

3 几点认识

由以上的分析结果与讨论可以得出如下结论:

(1)西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25℃等温蒸发行为与 $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系(25℃)介稳体系相图大致相似。但是本蒸发实验的析出盐类较五元水盐体系多,计有石盐、扎布耶石、水碱、天然碱、钾芒硝、钾石盐、硼砂和泡碱,且水碱析出有所提前。

(2)西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25℃等温蒸发行为与 $\text{Li}^+,\text{Na}^+//\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{CO}_3^{2-},\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 六元(赓)体系(25℃,对 NaCl 及 Li_2CO_3 饱和)的溶解度相图基本相似。

(3)钾以钾芒硝和钾石盐两种矿物出现。钾芒硝在整个蒸发过程中析出时间长,较分散,其含量可高达 20%,而钾石盐在蒸发后期析出较为集中,KCl 含量可达 18%。其析出盐可用于提取 K_2SO_4 化工产品。

(4)硼以硼砂形式析出,在蒸发中后期有两个析出高峰,并以蒸发后期为主,硼砂含量达 23%。

(5)锂的析出较 K、 B_2O_3 分散,显然有两个析出高峰期,但 Li_2CO_3 的含量不超过 4%。

(6)碱矿物有天然碱和水碱两种,前者在蒸发初中期有 2 个析出高峰,其液相 pH 值在 9.7~10.9

之间;后者蒸发后期才出现析出高峰,其液相 pH 值 11.7~12.1。

(7)Rb、Cs、Br 在蒸发过程中基本处于浓缩阶段,残卤浓度很高,这有利于 Rb、Cs、Br 的开发利用。

注 释

- ① 据 1990~1994 年中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心扎布耶湖科学观察站记录。
- ② 韩蔚田. 1998. $\text{Li}^+,\text{Na}^+//\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{CO}_3^{2-},\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 六元(赓)体系溶解度相图研究(内部资料)。

参 考 文 献

科列夫斯基 C M. 1978. 与卤素建造及其直接围岩有关的矿物组合(溴、碘、铷、锂、铯、铷……). 卤素建造综合有用矿物. (转引自《国外沉积岩及其有关矿产(盐类矿床部分)》). 西南地质科技参考资料, 14: 49~62.

岩石矿物分析编写组. 1991. 岩石矿物分析第一分册. 北京:地质出版社.

杨建元,张勇,程温莹,蒋秀川. 1997. 西藏扎布耶盐湖冬季卤水 25℃变温蒸发研究. 海湖盐与化工, 25(5): 21~24.

郑绵平,向军,魏新俊,郑元. 1989. 青藏高原盐湖. 北京:北京科技出版社.

中国科学院盐湖研究所. 1973. 卤水和盐的分析方法. 北京:科学出版社.

Garrett D E. 1992. Natural Soda Ash Occurrences. Processing and use. Von Nostrand Reinhold, 21~22.

25℃ — Isothermal Evaporation of Autumn Brines
from the Zabuye Salt Lake, Tibet, China

ZHENG Mianping^{1,2,4)}, DENG Yuejin³⁾, NIE Zhen^{1,2,4)}, BU Lingzhong^{1,2,4)}, SHI Shiyun³⁾

- 1) Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environment, Ministry of Land and Resources, Beijing, 100037
- 2) Institute of Mineral Resources Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037
- 3) National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037
- 4) R & D Center for Saline Lakes and Epithermal Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

Abstract

The authors conducted an experiment of 25℃ — isothermal evaporation of autumn brines from the Zabuye Salt Lake, Tibet, and studied the crystallization paths and precipitation regularities of salts in the process of isothermal evaporation of autumn brines at 25℃ by referring to the metastable diagram of the quinary water — salt system $\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{CO}_3^{2-},\text{SO}_4^{2-},\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ and the solubility diagram of the senary (counterfeit) system $\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{Cl}^-,\text{SO}_3^{2-},\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (saturated in NaCl and Li_2CO_3 at 25℃). The experiment and study provide an important basis for the comprehensive exploitation and use of brines of this salt lake.

Key words: Zabuye Salt Lake; 25℃ — isothermal evaporation; crystallization path; precipitation regularity of salts