

# 西藏扎布耶盐湖卤水演化的 Pitzer 模型模拟

齐文<sup>1,2,3)</sup>, 郑绵平<sup>1,2,3)</sup>

1) 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京, 100037; 2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 3) 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:** 扎布耶盐湖是西藏高原代表性的富锂硼碳酸盐型盐湖。本文利用 Pitzer 模型模拟计算了西藏扎布耶盐湖冬季与夏季卤水、补给河流一泉水的低温(2℃)、常温(25℃)和高温(50℃)蒸发结晶过程, 结果表明, 扎布耶盐湖卤水可以由现代成分的河流一泉水蒸发浓缩形成, 扎布耶盐湖的沉积组合与河泉水蒸发浓缩的矿物结晶规律吻合; 而冬、夏卤水蒸发模拟结果与卤水蒸发实验结果基本吻合, 但对矿物结晶顺序、矿物组合规律以及温度一季节性成分变化的影响等方面, 提供了更多更详细的数据与认识。说明 Pitzer 模型对研究西藏富锂硼碳酸盐型盐湖的地球化学成因和盐田工艺都具有重要参考价值。

**关键词:** 西藏扎布耶盐湖; Pitzer 模型; 蒸发结晶

传统的卤水化学研究多采用实验相图方法(高世扬等, 2007)。1973年, 美国化学家 Pitzer 提出了一套半经验的统计力学电解质溶液理论(Pitzer, 1973, 1975; Pitzer and Mayorga, 1973, 1974; Pitzer and Kim, 1974; Pitzer and Silvester, 1976, 1978; Pitzer et al., 1977, 1978; Silvester and Pitzer, 1977, 1978), 可以应用于高浓度电解质溶液。随着相关参数的不断补充, Pitzer 模型已经可以应用于 0~50℃ 温度范围(或更广)、复杂的 Na-K-Li-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-NO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-OH-H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-B(OH)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的水化学演化的模拟。例如 Harvie 等(Harvie and Weare, 1980a, 1980b; Harvie et al., 1984) 应用 Pitzer 理论模拟计算了海水蒸发结晶序列; Spencer 等(1985a, 1985b) 模拟了美国大盐湖的水化学演化; Monnin and Schott (1984) 模拟计算了肯尼亚 Magadi 湖的天然碱沉积; Felmy and Weare (1986) 计算了 Searles 湖硼酸盐矿物析出顺序。国内对含锂、硼盐湖卤水体系 Pitzer 模型的研究较多, 如宋彭生等(1995, 1996, 1997, 1998, 2000, 2001, 2003a, 2003b, 2004) 对青海硫酸盐-氯化物型卤水的 Pitzer 相互作用参数进行了研究, 刘兴起(2002, 2003) 则应用 Pitzer 模型进行了柴达木盆地盐湖卤水形成的地球化学模拟。

扎布耶盐湖位于西藏自治区日喀则地区仲巴县

境内, 东径 84°04', 北纬 31°21', 湖面海拔 4421 m, 平均水深仅 1 m 左右, 是一个超大型锂硼钾盐湖矿床, 卤水属富锂硼碳酸盐型。该盐湖已经开展过地质矿产勘查、动态变化观测、卤水蒸发实验、盐田与太阳池工艺实验等很多工作<sup>①</sup>(郑绵平等, 1989), 现已进入碳酸锂商品生产阶段。但仍然没有完全掌握该类型含硼锂卤水体系的相化学规律。本文运用 Pitzer 模拟计算了冬季和夏季卤水蒸发结晶规律, 以及几种补给水蒸发浓缩的演化特征, 以弥补蒸发实验研究方法之不足, 为研究盐湖地球化学成因、水化学动态变化以及盐田开发工艺提供参考。

## 1 卤水化学特征

扎布耶盐湖卤水是富锂硼的碳酸盐型卤水, 矿化度 250~450 g/L, 季节性变化幅度 100 g/L, 水化学成分的季节性变化幅度也很大。本文模拟计算了扎布耶南湖冬季(1992年2月)和夏季(1991年7月)表卤在 2℃、25℃ 和 50℃ 条件下的蒸发过程, 模拟使用的样品成分见表 1。2℃ 是扎布耶湖区年平均温度, 25℃ 代表常温条件, 50℃ 是太阳池的高温条件。通过不同温度条件下冬、夏成分卤水的蒸发模拟, 来揭示温度变化对卤水蒸发结晶顺序和最终矿物组合的影响。

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40573026)和科技部公益性基础研究项目(编号 2005DIA3J066)资助成果。

收稿日期: 2007-11-06; 改回日期: 2007-11-12; 责任编辑: 周健。

作者简介: 齐文, 男, 1966年生, 研究员。主要从事盐湖资源与环境研究。电话: 010-68999549; Email: qi.wen@263.net。

表 1 模型中使用的扎布耶南湖卤水样品水化学成分(g/L)

Table 1 Chemical component (g/L) of the brine of Zabuye Salt Lake used in Pitzer model

样品名称	pH	Na	K	Li	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub>
冬季卤水(1992.2)	10	99.44	22.00	0.66	0.00	0.00	141.00	6.10	3.54	18.67	2.09
夏季卤水(1991.7)	10	132.84	28.84	1.03	0.00	0.00	139.82	62.20	25.04	25.04	0
河水	8.2	158.9	16.08	0.78	28.9	19.6	103.8	63.2	35.0	19.2	343.8
泉水	8.2	70.5	6.33	0.55	30.7	13.4	31.7	66.6	21.9	4.8	257.5
塔若错湖水	8.7	163	14	1	16	19	83	62	55.6	32	319.7

## 2 Pitzer 模型参数选择

目前根据 Pitzer 理论开发的适用于高离子强度卤水模拟的计算机程序较多,如美国地调局 D. L. Parkhurst 教授的 PHRQPITZ 程序;美国能源部地热中心(UCSD)的 TEQUIL 程序,以及商业软件 Geochemist's workbench, EQ3/6, ChemCAD 等也带有 Pitzer 模块,本文使用了 PHRQPITZ 程序和 EQL/EVP 模型。

在给定的温度条件下,Pitzer 模型需要知道溶液中所有电解质(MX)的相互作用参数  $\beta_{MX}(0)$ 、 $\beta_{MX}(1)$ 、 $\beta_{MX}(2)$  和  $C_{MX}^{\circ}$ 。模型结果可靠性与 Pitzer 相互作用参数的正确选择关系密切。本文模拟中主要组分的 Pitzer 系数取自 Silvester and Pitzer (1978), Pitzer (1979), Harvie and Weare (1980b), Peiper and Pitzer (1982), Harvie 等(1984), Pabalan and Pitzer (1987), Moller (1988), Greenberg and Moller (1989) 和 Spencer 等(1990)。硼酸盐物种数据来自于 Felmy and Weare (1986)。锂的 Pitzer 系数来自 Baabor 等(1993)和 Pitzer (1979)。大多数矿物在 25℃ 溶度积来自 Robie 等(1978), Harvie 等(1984) 和 Bodine and Jones (1986)。其他温度下的溶度积是由 Helgeson 等(1978)、Robie 等(1978), Risacher and Fritz (1984), Pabalan and Pitzer (1987), Moller (1988), Greenberg and Moller (1989) and Spencer 等(1990) 估算的。参数  $\beta^{0MX}$ 、 $\beta^{1MX}$ 、 $\beta^{2MX}$ 、 $C_{MX}^{\circ}$  随温度的变化(0~60℃)应用了 Plummer 等(1988) 给出的拟合方程:

$$P(T) = c_1 + c_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + c_3 \ln \left( \frac{T}{T_R} \right) + c_4 (T - T_R) + c_5 (T^2 - T_R^2)$$

## 3 冬季卤水蒸发模拟

### 3.1 冬季卤水低温(2℃)蒸发

初始状态时硼砂即处于饱和状态(饱和指数达 16.7), 矿物结晶顺序为硼砂→碳酸锂→石盐→钾石盐→泡碱→芒硝, 最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→钾石盐→泡碱→碳酸锂→硼砂→芒硝

(图 1)。在浓缩至 3.6 倍时到达共结点。芒硝最后沉积, 原因可能是因为芒硝沉积受温度变化影响显著, 实际样品取样时的温度远远低于模拟蒸发所使用的 2℃, 大部分芒硝已经从卤水中排除出去了。

### 3.2 冬季卤水常温(25℃)蒸发

初始状态时没有矿物处于饱和状态。随着水分的蒸发, 矿物结晶顺序为碳酸锂→石盐→天然碱→钾芒硝→钾石盐→硼砂, 最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→钾石盐→天然碱→碳酸锂→钾芒硝→硼砂(图 2)。在浓缩至 5.3 倍时到达共结点。和低温(2℃)蒸发相比, 矿物组合和结晶顺序都有变化, 主要有以下几点: ①碳酸锂首先沉积, 在其他矿物沉积之前, 固相碳酸锂的量已经进入平台期, 说明大部分碳酸锂已经沉淀; ②硼砂最后沉积, 而在 2℃ 低温条件下硼砂最早沉积; ③出现钾芒硝沉积, 没有芒硝沉积。

### 3.3 冬季卤水高温(50℃)蒸发

初始状态时没有矿物处于饱和状态。随着水分的蒸发, 矿物结晶顺序为碳酸锂→石盐→天然碱→

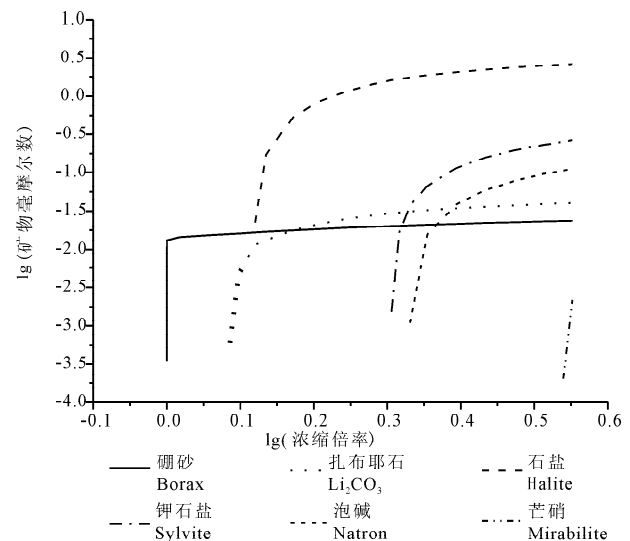


图 1 冬季卤水在 2℃ 条件下蒸发结晶过程

Fig. 1 Crystalline process of winter brine evaporating under 2℃

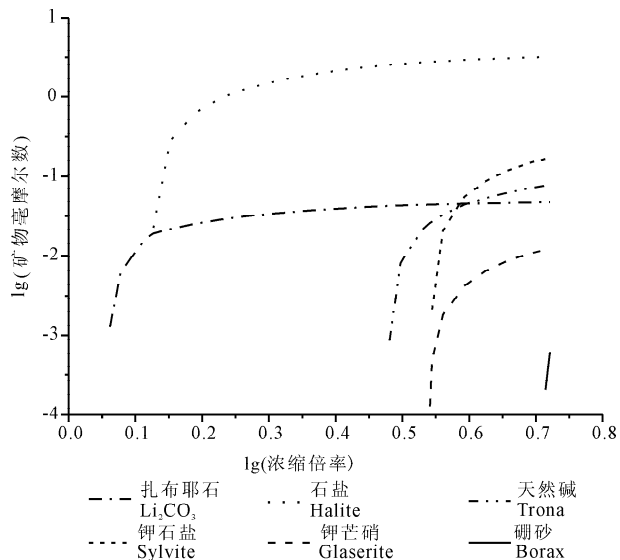


图2 冬季卤水在 25℃ 条件下蒸发结晶过程  
Fig. 2 Crystalline process of winter brine evaporating under 25℃

钾芒硝→钾石盐→氯硼钠石, 最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→钾石盐→天然碱→碳酸锂→钾芒硝→氯硼钠石(图3)。在浓缩至 15.5 倍时到达共结点。基本特点有: ①在蒸发浓缩倍率达 16 时  $\lg 16 \approx 1.2$ , 硼砂仍然没有沉积; ②出现氯硼钠石沉积; ③碳酸锂沉积较其他矿物更早, 石盐沉积时碳酸锂基本已经全部沉淀。其他矿物组合与结晶顺序和 25℃ 条件下的蒸发相同。

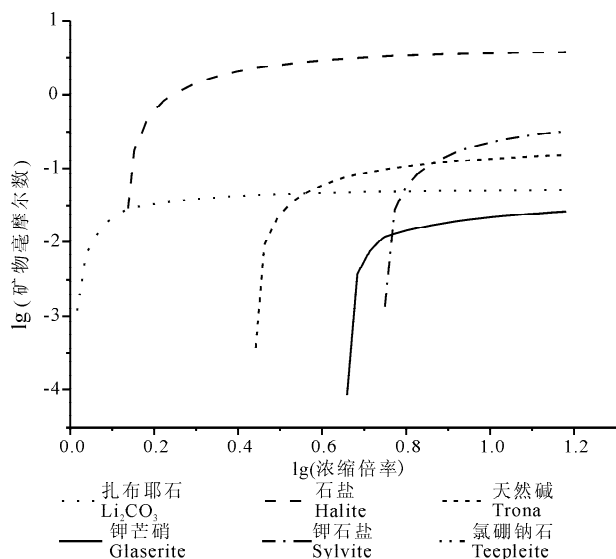


图3 冬季卤水在 50℃ 条件下蒸发结晶过程  
Fig. 3 Crystalline process of winter brine evaporating under 50℃

## 4 夏季卤水蒸发模拟

### 4.1 夏季卤水低温(2℃)蒸发

初始状态时硼砂、钾芒硝、石盐、碳酸锂、芒硝均处于饱和状态, 特别是硼砂饱和指数很大(表2)。矿物结晶顺序为硼砂、石盐、碳酸锂、芒硝→钾石盐→泡碱, 最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→芒硝→钾石盐→硼砂→碳酸锂→微量泡碱(图4)。在浓缩至 2.9 倍时到达共结点。基本特点有: ①出现大量芒硝沉积, 代表了温度引起的季节性沉积, 和野外观察是一致的; ②硼砂受季节性温度变化影响最显著, 其初始饱和系数最大; ③初始状态很多矿物处于饱和, 一些在低温时溶解度增大的矿物也处于饱和, 说明该样品(取于7月份)已经处于过饱和状态; ④夏季卤水在低温蒸发时, 其矿物结晶顺序、矿物组合与冬季卤水有明显差别, 碳酸锂不能提前分离结晶, 有大量芒硝出现, 只有极微量泡碱。

表2 夏季卤水低温(2℃)蒸发时初始溶液中饱和的矿物  
Table 2 Saturated minerals in initial solutions when evaporating under 2℃

矿物	硼砂	芒硝	钾芒硝	碳酸锂	石盐	碳钠矾	无水芒硝
2℃	17061	3.5	2.5	1.8	1.2		
25℃	4.1			2.72	1.03		1.06
50℃				4.97		1.45	1.15

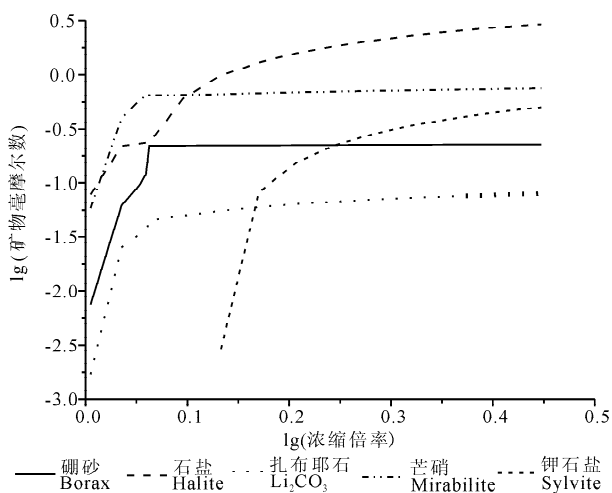


图4 夏季卤水在 2℃ 条件下蒸发结晶过程  
Fig. 4 Crystalline process of summer brine evaporating under 2℃

### 4.2 夏季卤水常温(25℃)蒸发

初始状态时硼砂、碳酸锂饱和, 石盐、无水芒硝饱和指数等于或稍大于 1(表2)。矿物结晶顺序为硼砂、石盐、碳酸锂、无水芒硝→钾芒硝→碳钠矾→

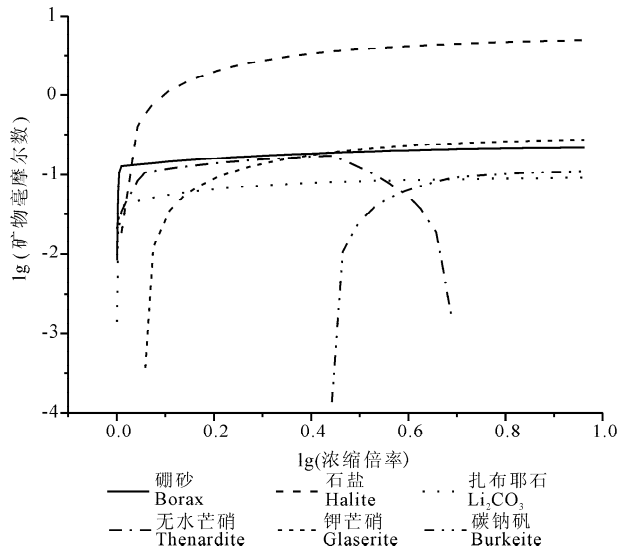


图 5 夏季卤水在 25℃ 条件下蒸发结晶过程  
Fig. 5 Crystalline process of summer brine evaporating under 25℃

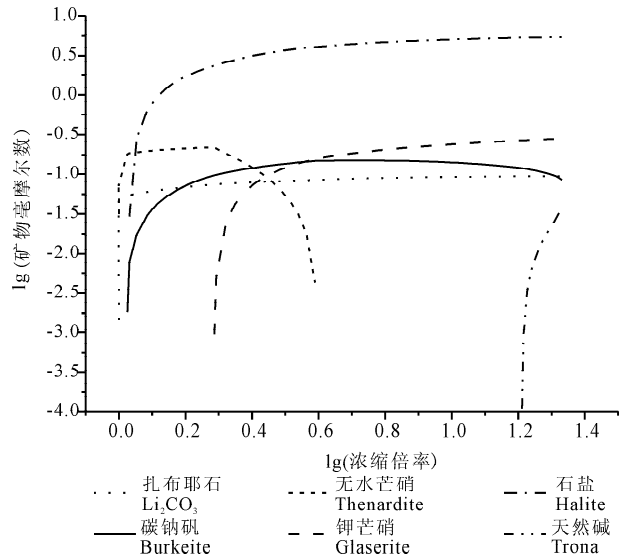


图 6 夏季卤水在 50℃ 条件下蒸发结晶过程  
Fig. 6 Crystalline process of summer brine evaporating under 50℃

天然碱,最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→钾芒硝→硼砂→碳钠矾→碳酸锂→微量天然碱(图 5)。在浓缩至 9.4 倍时到达共结点。蒸发过程基本特点有:①最终矿物组合出现钾芒硝,没有芒硝和钾石盐;②出现碳钠矾矿物;③出现无水芒硝过渡矿物,初期沉积,后期随着碳钠矾和钾芒硝的沉积而溶解并最终消失。

### 4.3 夏季卤水高温(50℃)蒸发

初始状态时碳酸锂、碳钠矾、无水芒硝饱和(表 2)。矿物结晶顺序为碳酸锂、无水芒硝、碳钠矾→石盐→钾芒硝→碳钠矾→天然碱→泡碱,最终矿物组合中各矿物的量由多到少为石盐→钾芒硝→碳酸锂→碳钠矾→天然碱(图 6)。蒸发倍率达 22 时,出现天然碱—泡碱转溶点,硼砂仍然没有沉积,由于系统

不收敛而中断模拟。该蒸发过程同样出现了无水芒硝过渡矿物,后期随着钾芒硝的沉积而溶解并最终消失(与夏季卤水 25℃ 条件蒸发过程相同);碳钠矾后期略有减少,在蒸发最后阶段出现大量天然碱沉积,这一点和夏季卤水在 2℃、25℃ 条件下蒸发的矿物组合有明显不同。

## 5 补给水演化模拟

扎布耶盐湖主要补给源有季节性河流、泉水,其中脚布曲河源于南部的塔若错湖。各种水源均为碳酸盐型水(表 1)。本文对这些水体在 2℃(湖区年平均温度)、15℃和 25℃条件下蒸发过程进行模拟(图 7~9),可见:2℃条件下蒸发时,水化学成分向扎布耶冬季表卤演化;15℃和 25℃条件下蒸发时,水化

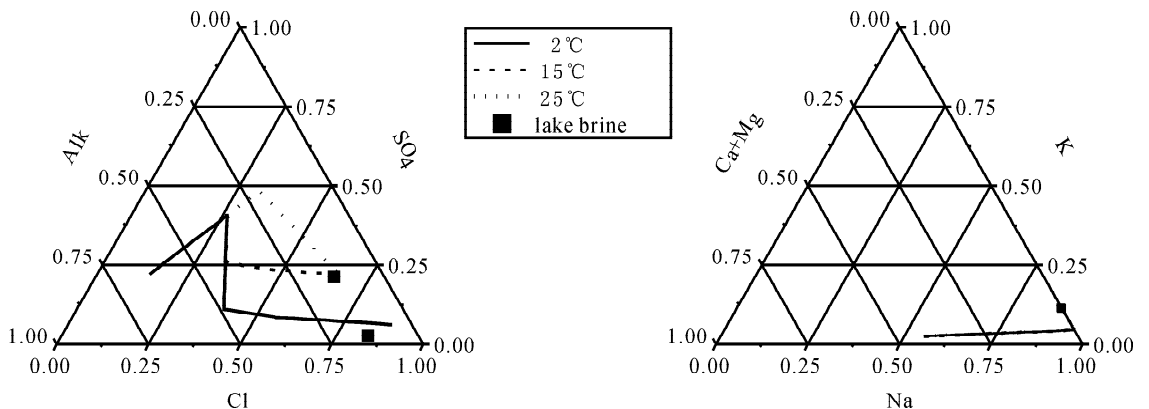


图 7 泉水的蒸发浓缩模拟

Fig. 7 Pitzer simulation of the evaporating concentration process of Zabuye spring water

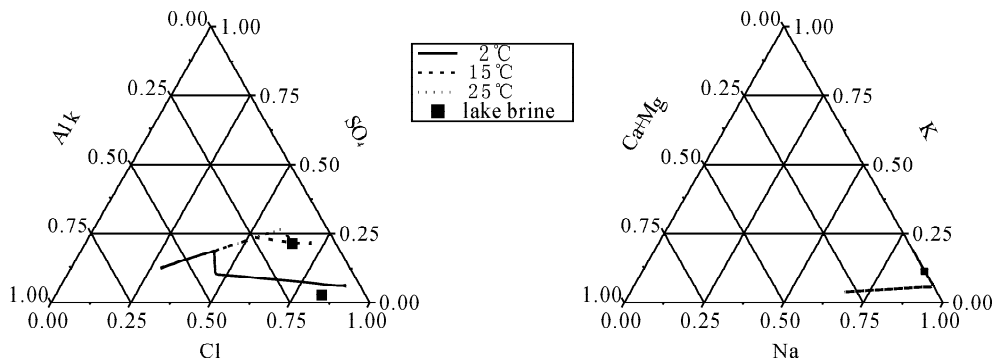


图8 脚布曲河水蒸发浓缩模拟

Fig. 8 Pitzer simulation of the evaporating concentration process of Jiabuqu river water

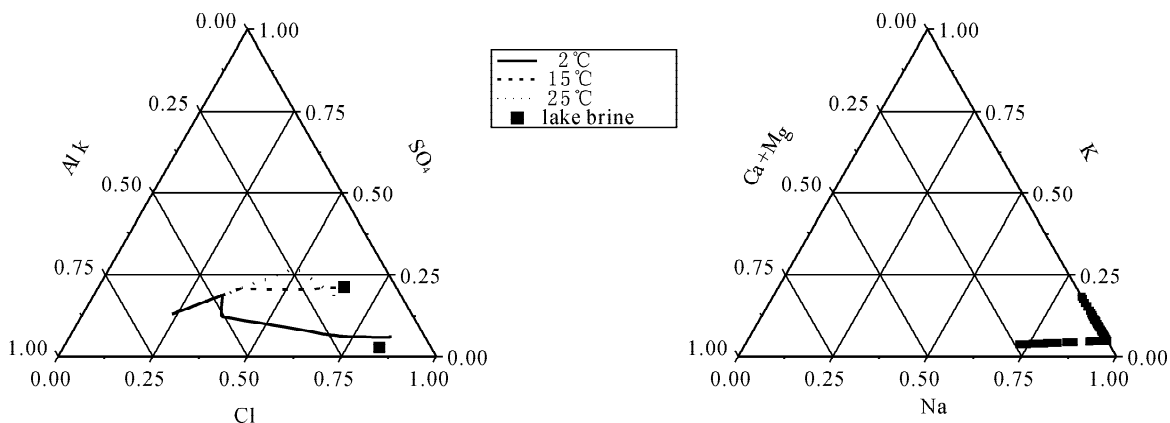


图9 塔若错湖水蒸发模拟

Fig. 9 Pitzer simulation of the evaporating concentration process of Taroco lake water

表3 扎布耶盐湖各种水源蒸发结晶顺序与矿物组合

Table 3 The order and mineral association of evaporating crystallization for typical water supplies to Zabuye Salt Lake

水体	温度	盐类矿物组合及其结晶顺序	过渡矿物
泉水	2°C	初始溶液方解石饱和→菱镁矿→硼砂→芒硝→泡碱→泡碱转溶、重碳酸钠石沉淀→碳酸锂→石盐→钾石盐	泡碱
	15°C	方解石初始饱和→菱镁矿→硼砂→芒硝→方解石溶解、斜碳钠钙石沉淀→碳酸锂→斜碳钠钙石溶解、重碳酸钠石沉淀→钾芒硝→石盐	斜碳钠钙石
	25°C	方解石初始饱和→菱镁矿→硼砂→方解石溶解、钙水碱沉淀→碳酸锂→无水芒硝→石盐→钾芒硝	
河流	2°C	方解石初始饱和→菱镁矿→硼砂→芒硝→重碳酸钠石→碳酸锂→石盐→钾石盐	
	15°C	方解石初始饱和→菱镁矿→硼砂→重碳酸钠石→芒硝→碳酸锂→石盐→钾芒硝	
	25°C	方解石初始饱和、菱镁矿→硼砂→方解石溶解、钙水碱沉淀→碳酸锂→重碳酸钠石→无水芒硝→石盐→钾芒硝	方解石
塔若错	2°C	方解石初始饱和→菱镁矿→硼砂→芒硝→泡碱→方解石、泡碱溶解、斜碳钠钙石沉淀→碳酸锂→重碳酸钠石→斜碳钠钙石溶解→石盐→钾石盐	斜碳钠钙石, 泡碱
	15°C	初始饱和方解石、菱镁矿→硼砂→方解石溶解、单斜钠钙石沉淀→芒硝→碳酸锂→天然碱→单斜钠钙石溶解、钙水碱沉淀→石盐→钾芒硝	方解石, 斜碳钠钙石
	25°C	初始饱和方解石、菱镁矿饱和和沉淀→硼砂→方解石溶解、钙水碱沉淀→碳酸锂→天然碱→无水芒硝→石盐→钾芒硝	方解石

学成分向扎布耶夏季卤水成分点演化,表明扎布耶盐湖卤水可以由上述水源演化而来。脚布曲河水与塔若错湖水初始成分及蒸发浓缩的演化路径均很相似,反映了脚布曲河水源于塔若错的事实。

各种水源蒸发过程中,沉积矿物有(表3)方解石、菱镁矿、硼砂、芒硝、碳酸锂、泡碱、天然碱、斜碳钠钙石、石盐、钾石盐、重碳酸钠石等,和扎布耶盐湖现代沉积组合基本吻合。主要差别有:①野外调查

有大量白云石,模拟结果只有方解石、菱镁矿;②在 15℃ 和 25℃ 蒸发浓缩模拟中有钙水碱析出,野外调查未曾发现。造成以上差别的原因有待进一步深入研究。

## 6 结论与讨论

通过以上模拟计算可以得到一些重要的认识和定量数据:

(1) 温度对蒸发结晶矿物组合的影响:除普遍出现的石盐、硼砂、碳酸锂矿物外,低温(2℃)出现特征的芒硝-泡碱-钾石盐组合,而常温(25℃)和高温(50℃)出现特征的钾芒硝-天然碱-碳钠矾组合。

(2) 温度对蒸发结晶顺序的影响:低温首先结晶硼砂,高温首先结晶碳酸锂、最后结晶硼砂。

(3) 冬季卤水与夏季卤水蒸发时结晶矿物组合的差别:除共同的石盐、硼砂、碳酸锂外,冬季卤水蒸发时出现较多泡碱(2℃)或天然碱(25~50℃)(仅次于钾石盐),很少的芒硝(2℃)或钾芒硝(25~50℃);而夏季卤水蒸发时出现大量芒硝(2℃时)、钾芒硝(25~50℃),微量泡碱(2℃)或很少量天然碱(25~50℃)。

(4) 冬季卤水与夏季卤水蒸发时矿物结晶顺序的差别:冬季卤水蒸发时,首先析出的是硼砂、碳酸锂,然后是石盐,再经过较大范围的浓缩才出现其他盐类矿物,有利于分离碳酸锂,芒硝或钾芒硝很晚才析出;而夏季雨季前的卤水蒸发时,在析出碳酸锂的同时析出了大量石盐、芒硝(或无水芒硝)、硼砂,对盐田法富集碳酸锂很不利,其他碳酸盐(泡碱或天然碱)在最后阶段才结晶。

(5) 模拟计算结果与蒸发实验结果基本相同,但提供了更丰富的信息。例如,根据蒸发皿实验(张永生等,2005),夏季卤水在 15℃ 等温蒸发时盐类结晶顺序是:钾芒硝—硼砂—钾石盐—碳酸锂—天然碱—水碱—泡碱;冬季卤水分别在 -5℃、-10℃、-15℃、-20℃ 冰冻后分离出液相再作 20℃ 等温蒸发(衣丽霞等,2002),矿物结晶顺序为石盐、钾石盐(晶相鉴定)、钾芒硝(推断);冬季卤水在 25℃ 等温蒸发(杨建元等,1996),矿物结晶顺序为石盐→碳酸锂、钾芒硝→钾石盐→硼砂→七水碳酸钠。根据郑绵平等(2007)室内 25℃ 等温蒸发实验,析出的矿物有石盐、钾石盐、水碱、天然碱、钾芒硝、碳酸锂和硼砂。模拟结果中有碳钠矾和氯硼钠石出现,而实验蒸发实验没有发现,原因有待进一步探究。

(6) 资源与环境保护:雨季前卤水即进入盐类自

析阶段,且在很小的区间内(浓缩 2~3 倍时),除钾石盐外的其他盐类大部分将析出,因此气候变化对扎布耶湖的影响将是十分巨大的。如果雨季降水不足,扎布耶盐湖将很快进入干盐湖阶段,特别是碳酸锂的析出将对开发利用产生无法挽回的影响,因此应十分重视资源合理开发与环境保护,做好盐湖动态变化监测,防患于未然。

由此可见,Pitzer 模型用于西藏富锂碳酸盐型卤水的蒸发结晶模拟,效果较好。与蒸发实验相比,快捷高效、能模拟低温和高温蒸发过程、能得到更多规律性认识和定量数据,对认识盐湖卤水的地球化学演化、指导盐田工艺都具有重要参考意义。

**致谢:** 本文使用了扎布耶盐湖长期科学观测站的观测数据。先后有几十位工作人员,克服艰难困苦,在海拔 4420 m 的扎布耶观测站长年生活,开展长期观测工作。在此向曾经和正在为扎布耶盐湖资源开发作出贡献的人们,表示衷心感谢!

## 注 释

① 中国地质科学院矿产资源研究所盐湖中心. 西藏扎布耶盐湖资源评价——矿床成因、地质勘查、动态观察与开发实验内部报告.

## 参 考 文 献

- 高世扬, 宋彭生, 夏树屏, 郑绵平. 2007. 盐湖化学—新类型硼锂盐湖. 北京: 科学出版社.
- 刘兴起, 蔡克勤, 于升松. 2002. 柴达木盆地盐湖形成演化与水体来源关系的地球化学初步模拟: Pitzer 模型的应用. 地球化学, 31(5): 501~507.
- 刘兴起, 蔡克勤, 于升松. 2003. 基于 Pitzer 模型的茶卡盐湖卤水及盐类矿物形成的地球化学模拟. 中国科学(D 辑), 33(3): 247~254.
- 宋彭生, 王东宝, 杨家振. 1995. 硼酸盐水溶液热力学研究——II.  $H_3BO_3$ -LiB(OH) $_4$ -LiCl-MgCl $_2$  体系. 化学学报, 53: 985~991.
- 宋彭生, 姚燕. 1996. LiCl 的 Pitzer 参数的优化. 盐湖研究, 4(2): 55~63.
- 宋彭生, 房春晖, 李军. 1997. 水盐体系溶解度计算中的电解质溶液 Pitzer 模型. 盐湖研究, 5(3~4): 47~53.
- 宋彭生, 姚燕, 孙柏, 李冰, 房春晖. 1998. 盐湖卤水体系的热力学和相图. 盐湖研究, 6(4): 1~12.
- 宋彭生, 姚燕, 李军. 2000. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展. 化学进展, 12(3): 255~267.
- 宋彭生, 姚燕. 2001. Li, K/Cl, SO $_4$ -H $_2$ O 体系相平衡的热力学. 盐湖研究, 9(4): 8~14.
- 宋彭生, 姚燕. 2003a. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 I: 在 Li $^+$ , Na $^+$ , K $^+$ , Mg $^{2+}$ /Cl $^-$ , SO $_4^{2-}$ -H $_2$ O 体系物理化学方面的应用. 盐湖研究, 11(3): 1~8.
- 宋彭生, 姚燕. 2003b. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 II: 在 Li $^+$ , Na $^+$ , K $^+$ , Mg $^{2+}$ /Cl $^-$ , SO $_4^{2-}$ -H $_2$ O. 盐湖研究, 11(4): 1~

12.

宋彭生,姚燕. 2004. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用Ⅲ:在  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系加工工艺方面的应用. *盐湖研究*, 12(3): 1~11.

杨建元,张勇,程温莹,蒋秀川. 1996. 西藏扎布耶盐湖冬季卤水 25℃等温蒸发研究. *海湖盐与化工*, 25(5): 21~24.

衣丽霞,王学魁,孙之南,陈丽芳. 2002. 扎布耶盐湖冷冻后卤水常温蒸发(20℃)析盐规律. *海湖盐与化工*, 31(4): 4~8.

张永生,郑绵平,卮贞,卜令忠. 2005. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15℃等温蒸发实验. *海湖盐与化工*, 34(4): 1~14.

郑绵平,向军,魏新俊,郑元. 1989. 青藏高原盐湖. 北京:北京科学技术出版社.

郑绵平,邓月金,卮贞,卜令忠,史世云. 2007. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25℃等温蒸发研究. *地质学报*, 81(12): 1742~1749.

Baabor J, Gilchrist B, Delgado E J. 1993. Estudio isopiestic de sistemas salinos. III Parte: Sistema  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  a 25 y 45°C. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 38: 119~126.

Bodine M W, Jones B F. 1986. The SALT NORM: a quantitative chemical mineralogical characterization of natural waters. United States Geological Survey Water Resources Investigation Report 86~4086: 130pp.

Felmy A R, Weare J H. 1986. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: application to Searles Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2771~2783.

Greenberg J P, Moller N. 1989. The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the  $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2503~2518.

Harvie C E, Weare J H. 1980a. Evaporite of seawater: Calculated mineral sequences. *Science*, 208: 498~500.

Harvie C E, Weare J H. 1980b. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the  $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system from zero to high concentration at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 981~997.

Harvie C E, Moller N, Weare J H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the  $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{H}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{OH}-\text{HCO}_3-\text{CO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 723~751.

Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt H W, Bird D K. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278-A: 229.

Moller N. 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the  $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system, to high temperature and concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 821~837.

Monnin C, Schott J. 1984. Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3): 571~581.

Pabalan R T, Pitzer K S. 1987. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to

high-temperatures for mixtures in the system  $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2429~2443.

Peiper J C, Pitzer K S. 1982. Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 14: 613~638.

Pitzer K S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77(2): 268~277.

Pitzer K S, Mayorga G. 1973. Thermodynamics of electrolytes. 2. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *Journal of Physical Chemistry*, 77(19): 2300~2308.

Pitzer K S, Kim J J. 1974. Thermodynamics of electrolytes. 4. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 96(18): 5701~5707.

Pitzer K S, Mayorga G. 1974. Thermodynamics of electrolytes. 3. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *Journal of Solution Chemistry*, 3(7): 539~546.

Pitzer K S. 1975. Thermodynamics of electrolytes. 5. Effects of higher-order electrostatic terms. *Journal of Solution Chemistry*, 4(3): 249~265.

Pitzer K S, Silvester L F. 1976. Thermodynamics of electrolytes. 6. Weak electrolytes including  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . *Journal of Solution Chemistry*, 5(4): 269~278.

Pitzer K S, Roy R N, Silvester L F. 1977. Thermodynamics of electrolytes. 7. Sulfuric-acid. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15): 4930~4936.

Pitzer K S, Peterson J R, Silvester L F. 1978. Thermodynamics of electrolytes. 9. Rare-earth chlorides, nitrates, and perchlorates. *Journal of Solution Chemistry*, 7(1): 45~56.

Pitzer K S, Silvester L F. 1978. Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3-2, 4-2, and other high-valence types. *Journal of Physical Chemistry*, 82(11): 1239~1242.

Pitzer K S. 1979. Theory: ion interaction approach. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Boca Raton, FL.

Plummer L N, Parkhurst D L, Fleming G W, Dunkle S A. 1988. A computer program incorporating Pitzer equations for calculation of geochemical reactions in brines. United States Geological Survey Water Resources Investigation Report, 88~4153: 331.

Risacher F, Fritz B. 1984. Simulation de l'évaporation sur micro-ordinateur. *Sciences Géologiques. Bulletin*, 37(3): 239~251.

Robie R A, Hemingway B S, Fisher J R. 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. United States Geological Survey Bulletin, 1452: 456pp.

Silvester L F, Pitzer K S. 1977. Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat-capacity, with application to sodium-chloride. *Journal of Physical Chemistry*, 81(19): 1822~1828.

Silvester L F, Pitzer K S. 1978. Thermodynamics of electrolytes. 10. Enthalpy and effect of temperature on activity-coefficients. *Journal of Solution Chemistry*, 7(5): 327~337.

Spencer R J, Eugster H P, Jones B F. 1985a. Geochemistry of Grteat Salt Lake, Utah. II: Pleistocene—Holocene evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 739~747.

Spencer R J, Eugster H P, Jones B F, Rettig S L. 1985b.

Geochemistry of Grteat Salt Lake, Utah. 1: Hydrochemistry since 1850. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 727~737.

Spencer R J, Moller N, Weare J H. 1990. The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 575~590.

## Simulation with Pitzer Model of Lake Brine Evolution of Zabuye Salt Lake, Tibetan Plateau

QI Wen<sup>1,2,3)</sup>, ZHENG Mianping<sup>1,2,3)</sup>

1) *Institute of Mineral Resource, Chinese Academy of Geological Science (CAGS), Beijing, 100037*

2) *Open Laboratory of Saline Lake Resources and Environment, CAGS, Beijing, 100037*

3) *R & D Center of Saline Lakes and Epithermal Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

### Abstract

Zabuye salt lake is riched in boron and lithium with typical carbonate type brine on Tibetan Plateau. Here we simulates the evaporating crystalization process of the winter lake brine, summer lake brine, and feeding water of river and spring under 2°C, 25°C and 50°C using Pitzer model. The result indicates that the lake brine may origin from the evaporating concentration of river-spring water. The sedimentary association of Zabuye salt lake is similar to the evaporating crystalizing assemblage of river and spring water calculated by the model. The modeling results of winter and summer lake brine under 2°C, 25°C and 50°C is basicly similar to pan evaporation experiment, but give more detail and quantitative data about the order of crystalization, the assemblage of minerals, and the influence of seasonal fluctuation of temperature and brine component on the evaporating crystalization. It showes that Pitzer model has great value in the study of geochemical evolution of saline lakes and solar pond evaporating technology.

**Key words:** Tibetan Plateau; Zabuye salt lake; Pitzer modeling; evaporating crystalization