

察尔汗盐湖别勒滩区段固态锂的赋存状态与分布特征^{*}

张宇萌^{1,2}, 胡宇飞^{1**}, 王 笛², 刘成林^{1,3}, 李瑞琴¹, 王罗海⁴, 刘万平⁴,
沈立建¹, 焦 距¹

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部深地资源成矿作用与矿产资源预测重点实验室, 北京 100037; 2 中国地质大学, 北京 100083; 3 中国地质大学, 湖北 武汉 430074; 4 青海盐湖工业股份公司, 青海 格尔木 816000)

摘 要 察尔汗盐湖别勒滩区段赋存大量具有开发潜力的固态锂资源,但目前对固态锂的赋存状态和分布特征研究较少。文章利用水溶法、稀酸溶法和全岩溶解法 3 种方法对该区 4 个钻孔的 15 件岩芯样品进行主微量元素分析。研究结果显示,水溶法的 $w(\text{Li})$ (Li 溶出量,余同) 为 $23.37 \times 10^{-6} \sim 85.98 \times 10^{-6}$,稀酸溶法的 $w(\text{Li})$ 为 $47.77 \times 10^{-6} \sim 139.58 \times 10^{-6}$,全岩溶解法 $w(\text{Li})$ 为 $49.47 \times 10^{-6} \sim 151.64 \times 10^{-6}$ 。以同一样品全岩溶解所得的 $w(\text{Li})$ 为 100%,水溶法、稀酸溶法的 $w(\text{Li})$ 平均值分别为 56.44% 和 92.83%。结合矿物薄片鉴定、扫描电镜分析和 X 射线衍射的鉴定结果,岩芯样品中的矿物主要是石盐、杂卤石、光卤石、石英、绿泥石、钠长石、硬石膏、白云石、伊利石、菱镁矿和方解石等,推测固态锂大部分赋存于易溶盐类矿物,其余赋存于不易溶的碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐等矿物中。根据 4 个钻孔岩芯样品的 Li 溶出量来看,察尔汗盐湖别勒滩区段固体钾盐层中固态锂的分布特征是由西向东逐渐递减,与别勒滩区段卤水 Li 含量在空间上的规律性相同,说明别勒滩区段固态锂的含量可能受到卤水中 Li 浓度的影响。

关键词 地质学; 固态锂; 赋存状态; 分布特征; 别勒滩区段; 察尔汗盐湖
中图分类号: P618.71 **文献标志码**: A

Occurrence state and distribution characteristics of solid lithium in Bieletan section of Qarhan Salt Lake

ZHANG YuMeng^{1,2}, HU YuFei¹, WANG Di², LIU ChengLin^{1,3}, LI RuiQin¹, WANG LuoHai⁴, LIU WanPing⁴,
SHEN LiJian¹ and JIAO Ju¹

(1 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;
2 China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3 China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
4 Qinghai Salt Lake Industry Co. Ltd., Golmud 816000, Qinghai, China)

Abstract

The Bieletan section of Qarhan Salt Lake hosts abundant solid lithium resources with high potential for exploitation. However the studies with respect to the distribution and characteristics of those solid lithium resources are very scanty. This study analyzed the major and trace elements of 15 samples from 4 boreholes dissolved by distilled water, dilute acid, and strong acid, respectively. The results show that the samples dissolved by above solvents generate solutions with Li concentrations ranging from $23.37 \times 10^{-6} \sim 85.98 \times 10^{-6}$, $47.77 \times 10^{-6} \sim 139.58 \times 10^{-6}$ and $49.47 \times 10^{-6} \sim 151.64 \times 10^{-6}$, respectively. We postulate the leaching amount of Li by strong acid was thorough

^{*} 本文得到青海省自然科学基金项目“察尔汗盐湖低品位固态钾锂溶采机理与应用研究”(编号:2019-ZJ-917)和国家重点研发计划项目“盐湖资源开采与综合利用关键技术研究示范”项目第一课题“深部盐湖资源勘查与开采技术”(编号:2018YFC0604801)共同资助

第一作者简介 张宇萌,女,1997年生,硕士研究生,主要从事低品位固体钾矿开采技术研究工作。Email:1498908920@qq.com

^{**} 通讯作者 胡宇飞,女,1987年生,硕士,助理研究员,从事钾盐矿物分析和流体包裹体成分分析工作。Email:huliuyufei@163.com

收稿日期 2022-04-16;改回日期 2022-12-24。秦思婷编辑。

(100%), then the average leaching efficiencies by distilled water and dilute acid are 56.44% and 92.83%, respectively. Those samples are composed of halite, polyhalite, carnallite, quartz, chlorite, albite, anhydrite, dolomite, illite, magnesite, calcite, etc., based on thin section observation, XRD and SEM analyses. Thus it is suggested that most Li resources are present in soluble salt minerals, and the rest Li resources occur within silicates, sulfate and carbonates. In the light of leaching amount of Li from 4 boreholes, the contents of solid Li within Beletan section of the Qarhan Salt Lake show a decreasing trend from west to east, which is consistent with the distribution pattern of Li concentrations of brines, thus suggesting the contents of solid Li is influenced by Li concentrations of brines.

Key words: geology, solid lithium, occurrence state, distribution characteristics, Beletan section, Qarhan Salt Lake

锂是一种重要的战略性矿产资源,因为锂资源对环境无污染,故又被称为“绿色能源”,其主要用于电池、玻璃陶瓷、润滑剂等行业(邢佳韵等,2015;李建康等,2014;李康等,2016;刘成林等,2016;王登红等,2017;Li et al., 2018;王核等,2020)。目前,中国探明的锂资源以盐湖卤水型锂矿为主,主要分布在柴达木盆地中部的一里坪、西台吉乃尔、东台吉乃尔和察尔汗等盐湖,构成中国最大的卤水锂矿富集区,但是由于盐湖卤水中Mg/Li比高、杂质多等不利因素限制了卤水锂资源的开采(李康等,2016;赵旭等,2017;邓小川等,2018;Li et al., 2018;曹兆江等,2019;刘成林等,2021)。随着中国新能源汽车等行业的高速发展,中国对锂资源的需求量也越来越高,2017年中国锂消费量为12.47万t,对外依存度为73%,由于国内锂资源供应能力弱,供应缺口将长期存在,并将在一定时期内保持在70%左右,因此,进一步进行锂矿勘查和加强现有锂资源的开发利用日益迫切(周园园,2019)。

最近,中国地质调查局全球矿产资源战略研究中心发布了《全球锂、钴、镍、锡、钾盐矿产资源储量评估报告(2021)》,评估结果显示,截至2020年底,中国锂矿资源量1914万t(碳酸锂当量)。据“察尔汗盐湖低品位固态钾锂溶采机理与应用研究科技报告”,估算察尔汗盐湖固态氯化锂资源量达152万t,固态锂是指在盐湖地层中与低品位固体钾盐伴生的除卤水锂之外的其他锂资源,因此,对察尔汗盐湖别勒滩区段中固态锂资源进行开发利用可在一定程度上缓解中国锂资源的供应缺口。早前研究者们主要关注钾的开发利用,对于察尔汗盐湖别勒滩区段中固态锂的赋存状态、分布特征等相关研究较少,李波涛等(2010)通过对察尔汗盐湖别勒滩区段固体钾盐层液化前后物质的组成进行研究,发现别勒滩区段固体钾盐层中的Li在液化前属于强富集元素,液化

后属于中等富集元素,具有开采潜力;焦鹏程等(2020)对别勒滩地区ZCS₂T₃、ZCS₂T₄、ZCS₂T₅三个钻孔的岩芯样品进行了主微量元素分析。研究结果表明,3个钻孔中Li含量最高值出现在离涩聂湖最近的ZCS₂T₃钻孔,但是3个钻孔中Li含量的平均值很相近,而且Li含量都具有由浅部到深部逐渐增加的趋势。因此,本文对察尔汗盐湖别勒滩段4个钻孔的岩芯样品进行地球化学和扫描电镜分析,揭示了低品位钾盐层中固态锂的分布特征和赋存状态,为锂资源的开发利用提供科学依据。

1 地质背景

察尔汗盐湖位于柴达木盆地中东部(图1),盐湖为北西-南东向延伸,面积约5800 km²。察尔汗盐湖是一个以钾盐为主,伴有B、Li、Mg、Br等多种有用元素的固液体并存的综合型矿床,地表出露地层主要为全新统,部分地区见有上更新统。盐湖区内地层为第四系湖相沉积且以盐类沉积为主,分为4个含盐组(S1、S2、S3、S4),厚度最大可达70 m(牛雪等,2015)。依地质、矿产特征自东向西又被划分为4个区段,从西至东分别是别勒滩区段、达布逊区段、察尔汗区段和霍布逊区段(图2)(张彭熹,1987;于升松,2000)。别勒滩区段位于察尔汗盐湖的最西部,矿区面积约1500 km²,属于开发利用比较晚的地区,别勒滩区段S4盐层储存有1.8×10⁸ t的低品位固体钾盐(牛雪等,2015;田润等,2007)。

2 样品采集和研究方法

2.1 样品采集

本文的研究样品均取自于别勒滩区段GTB03、GTB13、GTB18和GTB25四个钻孔。其中,GTB03

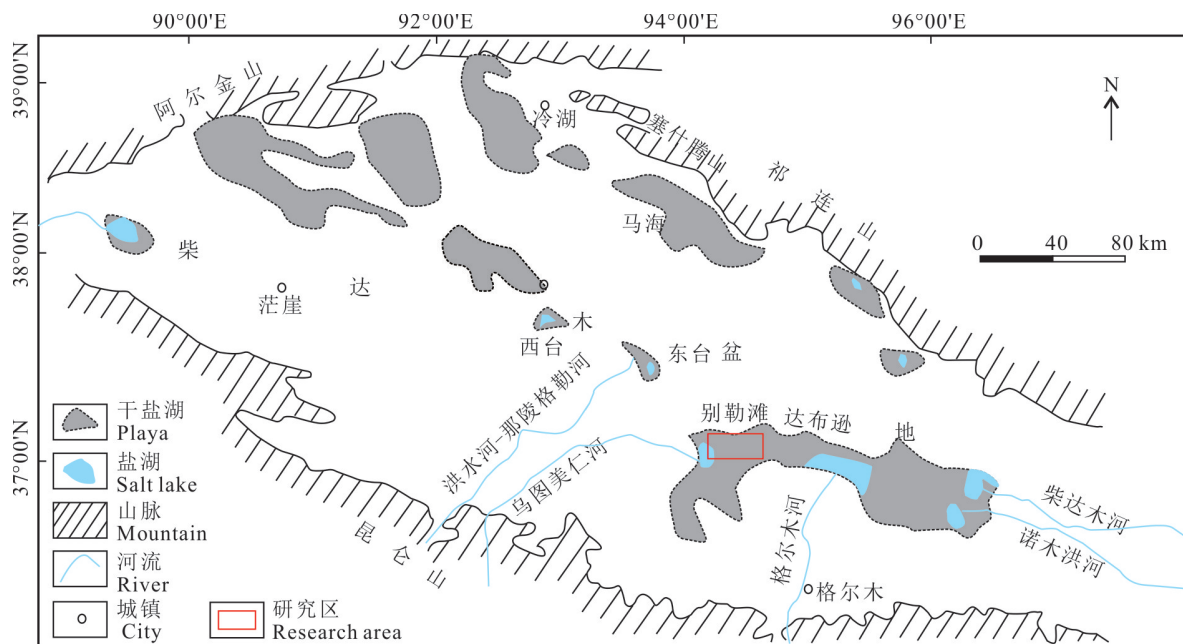


图 1 柴达木盆地盐湖分布图(据杨谦,1988;王弭力等,1997修改)

Fig.1 Distribution map of salt lakes in the Qaidam Basin (modified from Yang, 1988; Wang et al., 1997)

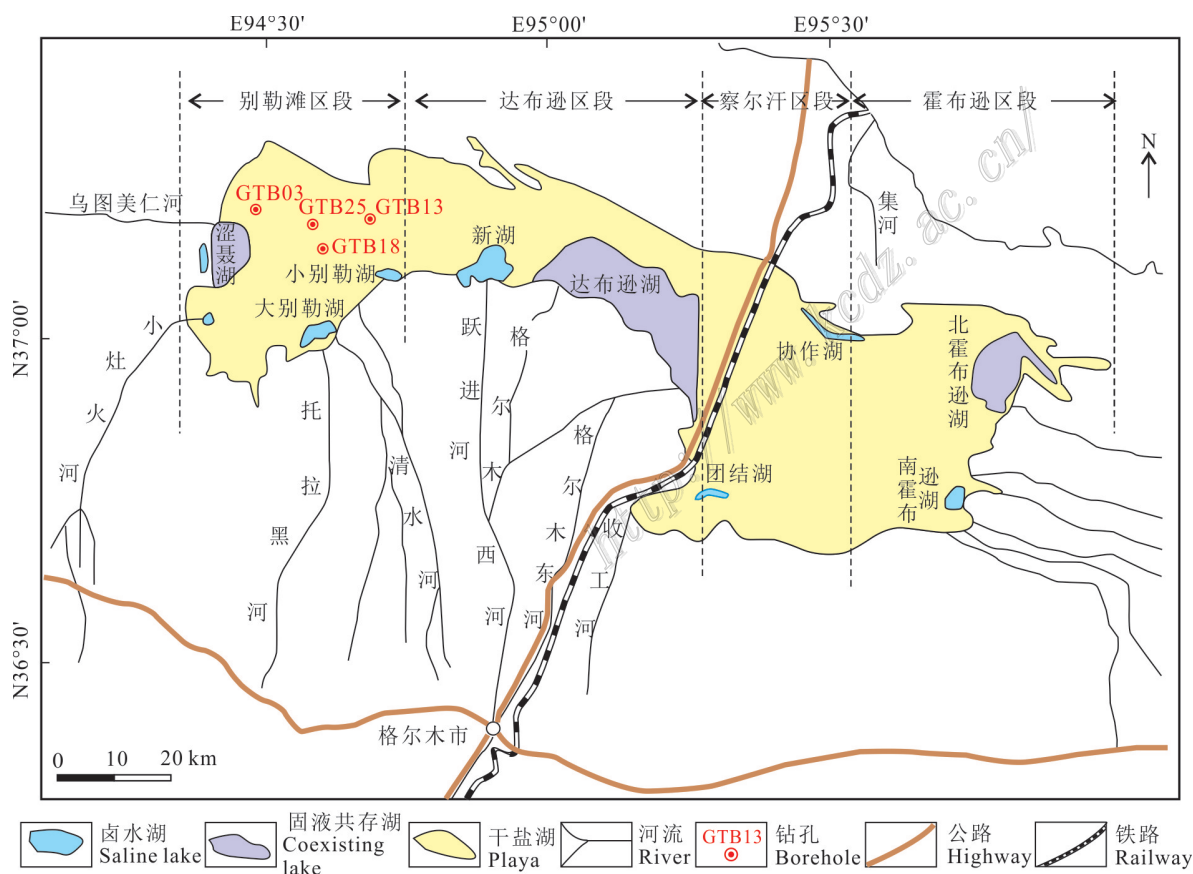


图 2 察尔汗盐湖区段划分示意图及钻孔位置(据于升松,2000修改;焦鹏程等,2020)

Fig. 2 Schematic section distribution and borehole location of Qarhan Salt Lake (modified from Yu, 2000; Jiao et al., 2020)

钻孔 3 件样品, GTB13 钻孔 4 件样品, GTB18 钻孔 4 件样品, GTB25 钻孔 4 件样品, 具体钻孔位置、钻孔岩性图和取样位置见图 2 和图 3。

2.2 测试分析仪器及方法

样品进行研磨, 过 200 目筛, 装入纸袋, 放入鼓风干燥箱, 105℃ 加热 2 h 进行干燥, 之后取出放入干

燥器备用。采用 3 种方法对样品进行溶解: ① 水溶法: 样品加去离子水溶解, 过滤, 取滤液进行分析; ② 稀酸溶法: 样品加 10% HCl 溶解, 过滤, 取滤液进行分析; ③ 全岩溶法: 样品加 HCl、HNO₃、HF、HClO₄ 溶解, 转成硝酸介质后用 (1+1) HCl 提取, 制备成分析溶液。

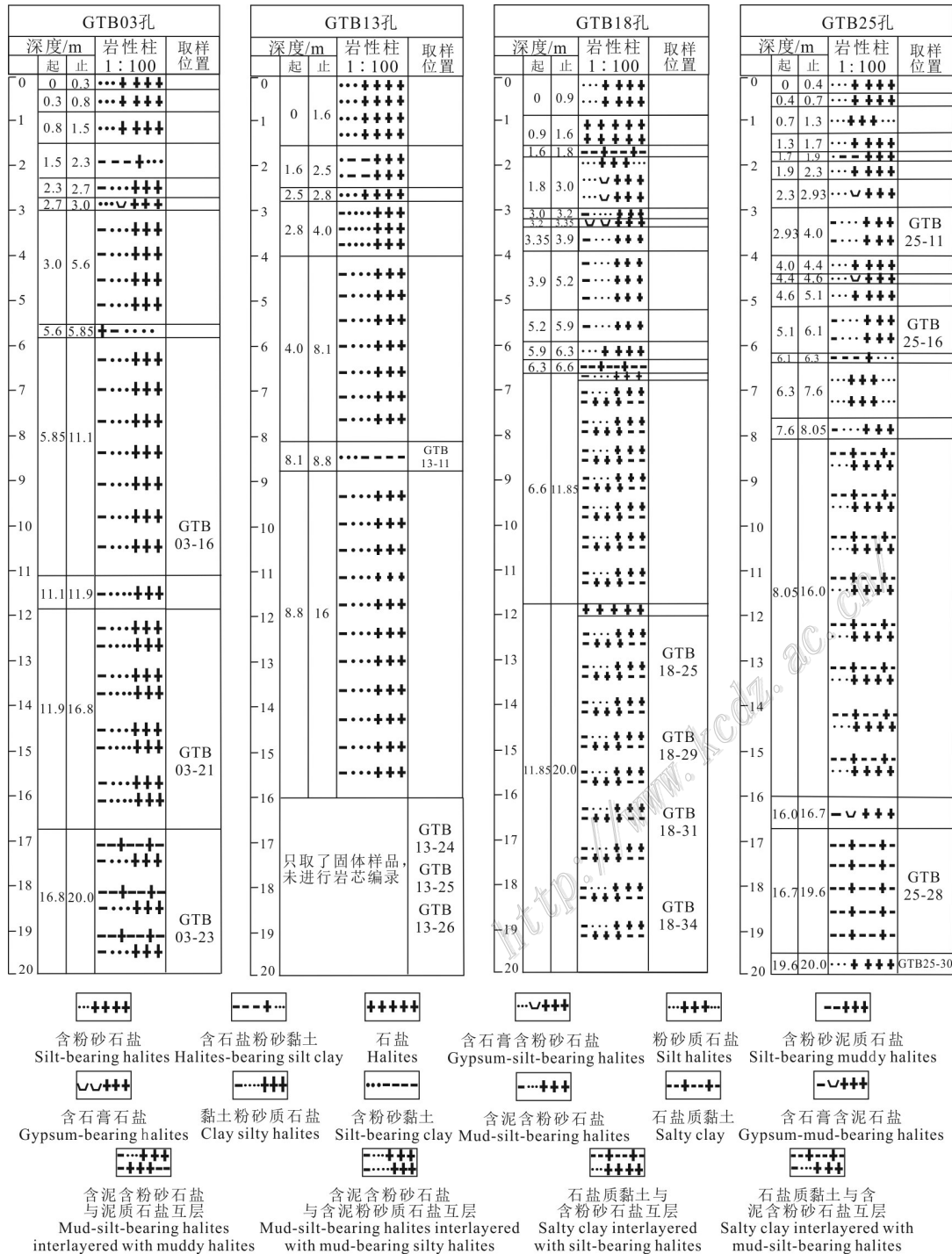


图3 钻孔 GTB03、GTB13、GTB18 和 GTB25 岩芯柱状简图及取样位置

Fig.3 The schematic columns of boreholes GTB03, GTB13, GTB18 and GTB25 and sampling locations

表 1 别勒滩区段地层划分表(据沈振枢等,1993)

Table 1 Stratigraphic division of the Bieletan section
(modified from Shen et al.,1993)

统	组	层
全新统(Qh)	上含盐地层组	上部盐层(Qh ^{S3})
		上部湖积层(Qh ^{L3})
上更新统(Qp)	中含盐地层组	中部盐层(Qp ^{S22})
		中部湖积层(Qp ^{L22})
		中部盐层(Qp ^{S21})
		中部湖积层(Qp ^{L21})
	下含盐地层组	下部盐层(Qp ^{S1})
		下部湖积层(Qp ^{L1})

样品的化学成分分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所原子吸收实验室完成,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)进行分析测试,仪器型号为德国 SPECTRO ARCOS SOP。仪器工作参数见表 2。

样品的矿物薄片鉴定是在中国地质科学院矿产资源研究所原子吸收实验室完成,所用显微镜为徕卡荧光偏反光显微镜,型号为 DM4500P。

样品的扫描电镜分析在中国地质科学院地质研究所完成,所用的扫描电镜-能谱仪型号为 FEI Nova NanoSEM 450,操作电压 15~20 kV,为保证扫描电镜分析结果的可靠性,准备样品时,首先要选取代表性强的样品,保持分析断面的新鲜、平坦、干燥。根据扫描电镜依靠高能电子束轰击样品产生二次电子进行形貌图像分析的工作原理,样品若导电性能不良,需在样品表面喷镀一薄层导电性良好的黑炭,使其具有良好导电性。

X 射线衍射分析(XRD)是在中国地质科学院矿产资源研究所矿物岩石研究室完成,仪器型号为布鲁克 D8 Discovery, LYNXEYE_XE_T 一维探测器,铜靶,扫描范围(2 θ)为 5°~75°,扫描步长 0.02°,每步扫描时间 0.3 s,测试电流 40 mA,测试电

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪工作参数

Table 2 The instrument parameters of the ICP-OES

工作参数	设定条件
等离子体功率 Plasma power	1400 W
冷却气流量 Coolant gases flow	14 L/min
辅助气流量 Auxiliary gases flow	0.8 L/min
雾化气流量 Nebulizer gases flow	0.8 L/min
泵速 Pump speed	30 r/min

压 40 kV。

3 测试结果

别勒滩区段 4 个钻孔的 15 个岩芯样品化学分析结果列于表 3,在全岩溶解过程中,由于硼和硅性质相似,在加热的过程中硼会挥发逸去,因此,硼的全岩溶解结果不列于表中。

对在别勒滩区段采集的钻孔岩芯样品进行薄片制样处理,并在显微镜下进行盐类矿物光学薄片鉴定(图 4a~f),鉴定出石盐、光卤石、石膏等盐类矿物和碎屑沉积物。石盐是样品中最主要的矿物,多为无色透明或白色,石盐多见重结晶,并残留部分原生包裹体形态,常见的石盐晶体边部溶蚀,晶间有溶蚀孔洞,晶间缝隙和孔洞常充填光卤石、石膏(图 4a~c);石膏呈板状、针状,晶形较好,一般定向分布于黏土和石盐裂隙中(图 4e、f);光卤石主要呈颗粒状(图 4c),生长于石盐晶体裂隙中或附着在石盐表面。

根据前人研究建立的区分原生和次生石盐流体包裹体的准则和标志(Lowenstein et al., 1985; Hardie et al., 1985; Roberts et al., 1995),通过镜下观察发现察尔汗盐湖石盐晶体中赋存有大量的原生流体包裹体(图 5a)及部分次生流体包裹体(图 5b)。

扫描电镜能谱分析测试 4 件岩芯样品,鉴定出石盐、石膏、杂卤石和光卤石种盐类矿物,并观察到了碎屑沉积物,石盐、石膏和碎屑沉积物较多。石盐结晶程度最高,多为立方体,表面光洁,石盐晶体中存在裂缝,可被其他矿物充填(图 6a~d);石膏分布广泛,但是含量较少,晶形普遍较好,多呈板片状、柱状等自形晶(图 6a、c);光卤石赋存于石盐晶间或石盐溶洞中,晶形多不规则,部分光卤石存在溶蚀和龟裂现象(图 6b);杂卤石一般为细鳞片状集合体,赋存在石盐晶间,与光卤石共存(图 6b);碎屑沉积物分布广泛,主要充填于盐类矿物的缝隙中(图 6a、c、d)。

X 粉晶射线衍射分析测试 5 件岩芯样品,鉴定出 9 种矿物,分别是石盐、石英、绿泥石、钠长石、硬石膏、白云石、伊利石、菱镁矿和方解石。鉴定结果列于表 4,由此可以看出,石盐为主要矿物,其次为石英、绿泥石、钠长石、半水石膏、硬石膏和伊利石,还有白云石、方解石和菱镁矿等碳酸盐矿物。

表3 察尔汗盐湖别勒滩区段岩盐样品化学组成

Table 3 The chemical compositions of rock salt samples from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

序号	样品编号	$w(\text{Li})/10^{-6}$			$w(\text{K})/10^{-6}$			$w(\text{Ca})/10^{-6}$		
		全溶	稀酸溶	水溶	全溶	稀酸溶	水溶	全溶	稀酸溶	水溶
1	GTB03-16	105.52	105.38	62.56	7906.98	2782.73	1517.72	30932.19	30018.01	21862.66
2	GTB03-21	120.99	115.78	75.05	12744.69	3724.34	1880.87	36476.36	33785.08	13313.41
3	GTB03-23	127.43	120.65	67.07	12959.13	3262.10	1249.10	46816.27	42230.89	16897.64
4	GTB13-11	74.56	67.12	30.64	18112.69	5606.97	3211.60	80124.10	76220.54	21714.50
5	GTB13-24	60.63	55.44	25.23	12948.49	3538.73	1397.10	52086.59	49165.33	10320.62
6	GTB13-25	56.86	50.76	23.37	11979.98	3268.98	1297.48	40904.90	39172.66	4548.93
7	GTB13-26	57.87	54.36	26.52	12217.76	3214.43	1450.16	44987.99	42793.76	7435.55
8	GTB18-25	151.64	139.58	69.94	13771.03	4081.96	2611.91	46648.64	44549.10	37981.61
9	GTB18-29	88.14	81.65	58.49	13166.47	7456.08	6560.10	23850.16	23494.61	13443.81
10	GTB18-31	49.47	47.77	41.05	10970.92	9994.80	10249.20	10883.37	10958.92	8440.17
11	GTB18-34	111.63	111.52	78.42	9920.35	3213.64	1633.63	31199.28	29901.98	9352.67
12	GTB25-11	77.51	66.20	32.48	12071.59	4842.30	3376.57	50857.43	50128.00	30695.58
13	GTB25-16	124.15	114.53	76.52	36316.53	29853.71	30537.46	36350.54	35597.19	21672.43
14	GTB25-28	134.25	120.47	85.98	13052.32	3615.96	2049.29	44723.89	42259.16	15331.53
15	GTB25-30	91.03	81.03	63.40	7928.36	2666.07	1437.20	29814.15	28645.46	14330.30

序号	样品编号	$w(\text{Mg})/10^{-6}$			$w(\text{Sr})/10^{-6}$			$w(\text{B})/10^{-6}$		$w(\text{SO}_4^{2-})/10^{-6}$		
		全溶	稀酸溶	水溶	全溶	稀酸溶	水溶	稀酸溶	水溶	全溶	稀酸溶	水溶
1	GTB03-16	31802.36	31234.99	10887.59	175.34	150.42	108.21	501.10	211.31	58249.75	60186.75	54913.51
2	GTB03-21	35308.49	33616.68	11429.94	189.60	135.63	72.56	447.57	231.76	34303.19	34065.76	31945.53
3	GTB03-23	31436.59	28317.33	8579.07	263.17	210.08	107.16	358.24	187.62	43832.70	42087.03	39176.93
4	GTB13-11	30698.56	28036.36	12561.99	420.44	358.07	191.67	176.79	91.43	50534.63	51607.07	49550.47
5	GTB13-24	23335.44	22992.69	10381.78	304.67	261.11	159.36	97.08	39.04	23113.35	22509.61	20865.77
6	GTB13-25	21115.32	20362.01	9716.00	210.91	159.77	70.20	79.14	32.35	8564.26	7283.57	6835.83
7	GTB13-26	22079.40	21864.51	10696.56	240.89	189.35	102.98	86.33	36.03	15900.78	15135.79	14092.97
8	GTB18-25	44653.45	44829.66	11011.89	381.81	318.54	261.29	523.85	177.46	83197.12	84607.21	86894.48
9	GTB18-29	23810.10	23196.15	11224.26	281.05	246.56	211.44	284.19	148.34	43213.64	42324.92	41376.50
10	GTB18-31	13328.00	13252.45	10307.53	240.26	231.96	220.83	83.55	51.54	42295.32	41895.36	39789.55
11	GTB18-34	27795.32	27085.42	11131.33	131.22	94.02	47.41	255.15	145.53	22341.10	21886.08	21027.31
12	GTB25-11	26899.60	22829.30	5776.23	510.94	450.90	340.50	544.60	246.45	87831.33	88602.00	78181.09
13	GTB25-16	41504.60	41230.46	17793.51	259.00	212.63	157.74	653.31	296.60	126098.44	128056.11	119442.56
14	GTB25-28	30584.23	28469.86	12088.98	264.31	202.38	125.67	220.11	112.38	37606.84	36274.88	34400.42
15	GTB25-30	19679.56	18479.99	8848.10	196.44	159.26	117.40	201.08	99.80	37005.70	35553.72	33808.50

4 讨论

4.1 锂的赋存状态

4.1.1 3种溶解方法Li溶出量的对比

用水溶法、稀酸溶法和全岩溶解法分别对15件

样品进行溶解,根据3种溶解方法对样品溶解后得到的Li溶出量的数据进行分析,绘制3种方法Li溶出量的对比图(图7),3种溶解方法Li溶出量具有相同的趋势。其中,水溶法获得的主要是易溶盐中的Li,包括石盐、光卤石等,以及少量碳酸盐和硫酸盐矿物;水溶法的 $w(\text{Li})$ 为 $23.37 \times 10^{-6} \sim 85.98 \times 10^{-6}$,平均

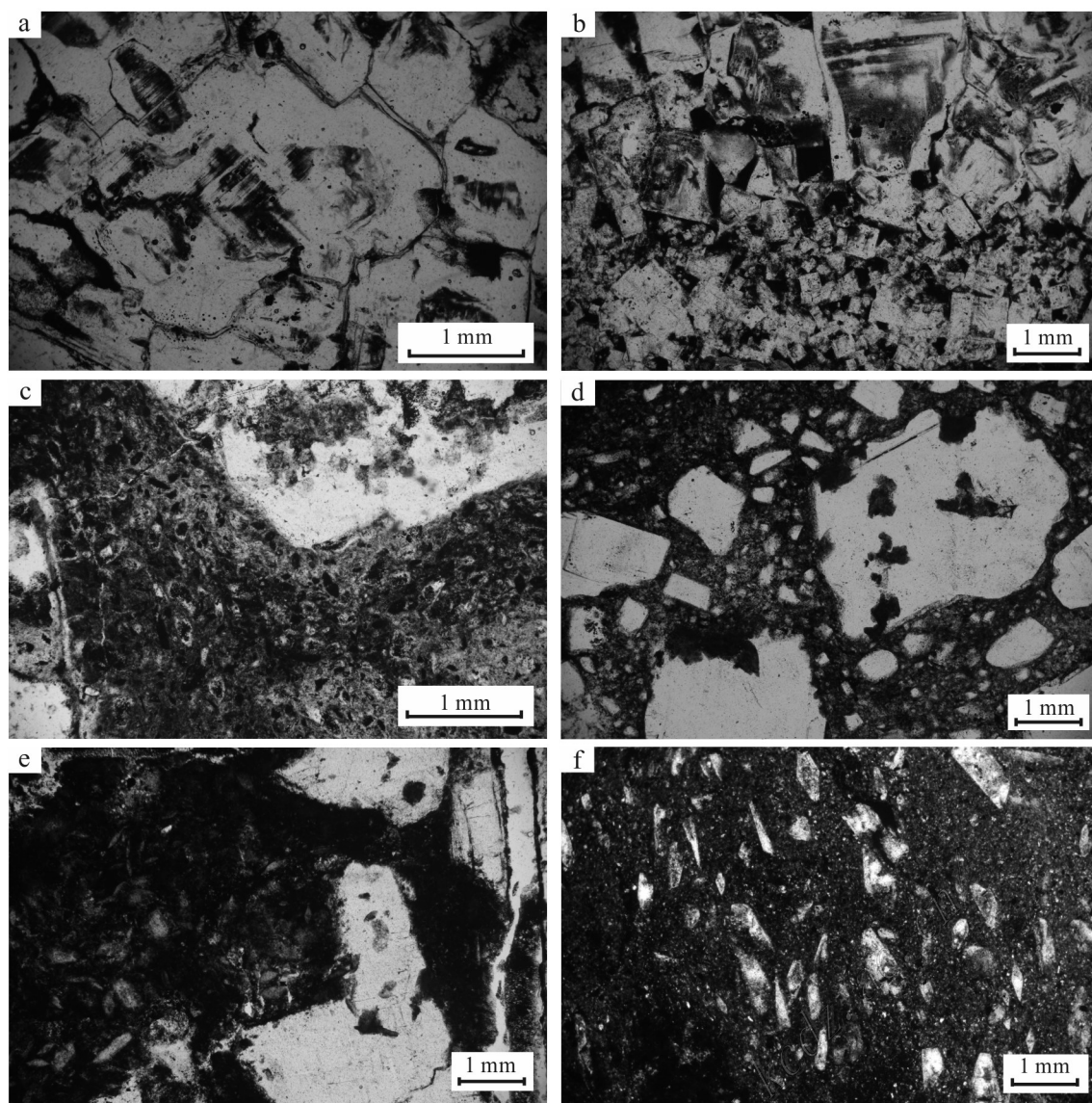


图4 察尔汗盐湖别勒滩区段矿物薄片镜下特征

- a. 样品编号 GTB03-3, 重结晶石盐, 可见原生包裹体残留, 漏斗状骸晶特征明显; b. 样品编号 GTB03-4, 重结晶石盐, 见残留的原生包裹体;
c. 样品编号 GTB03-20, 石盐被溶蚀破碎, 缝隙中充填光卤石; d. 样品编号 CTB03-25, 被溶蚀成港湾状的石盐颗粒; e. 样品编号 CTB13-19, 石盐溶蚀缝隙中充填石膏颗粒; f. 样品编号 CTB25-11, 定向排列的石膏颗粒

Fig.4 Thin sections showing microscopic features of salt minerals from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

- a. Sample ID GTB03-3, recrystallized halites with primary relics characterized by hopper feature; b. Sample ID GTB03-4 recrystallized halites with residual primary fluid inclusions; c. Sample ID GTB03-20, halites were eroded, fissures filled with carnallite; d. Sample ID CTB03-25, halite were eroded with embayment-shaped rim; e. Sample ID CTB13-19, fissures among halites filled with gypsum grains; f. Sample ID CTB25-11, oriented arrangement of gypsum grains

值 54.45×10^{-6} ; 稀酸溶法不仅可以溶解石盐、光卤石等易水溶矿物, 还可以溶解样品中相对较难溶解的矿物, 如碳酸盐和硫酸盐类矿物, 还可以溶出部分吸附在黏土层间的 Li, 稀酸溶的 $w(\text{Li})$ 为 $50.76 \times 10^{-6} \sim 139.58 \times 10^{-6}$, 平均值 88.82×10^{-6} ; 全岩溶解是将样品全部溶解, 包括稀酸不能溶解的硅酸盐类矿物, 全岩

溶解法的 $w(\text{Li})$ 为 $49.47 \times 10^{-6} \sim 151.64 \times 10^{-6}$, 平均值 95.45×10^{-6} 。以全岩溶解中的 $w(\text{Li})$ 为 100%, 分别计算水溶法和稀酸溶法得到的 Li 溶出量占全岩溶解法的 Li 溶出量的占比。结果列于表 5, 水溶法中 $w(\text{Li})$ 占比为 41.09%~82.98%, 平均值 56.44%; 稀酸溶法中的 $w(\text{Li})$ 占比为 85.41%~99.90%, 平均值 92.83%。

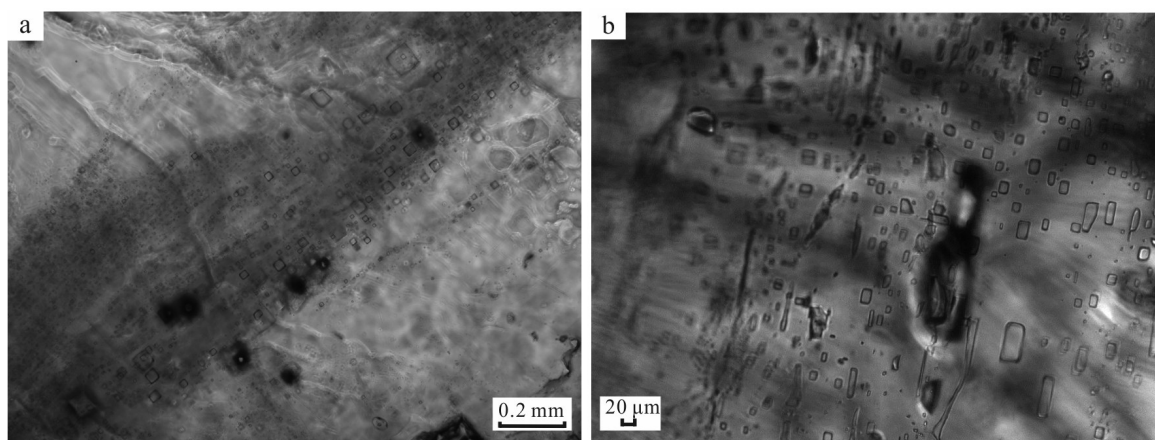


图5 察尔汗盐湖别勒滩区段石盐晶体中的流体包裹体

a. 原生流体包裹体; b. 次生流体包裹体

Fig.5 Fluid inclusions in halite crystals from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

a. Primary fluid inclusions; b. Secondary fluid inclusions

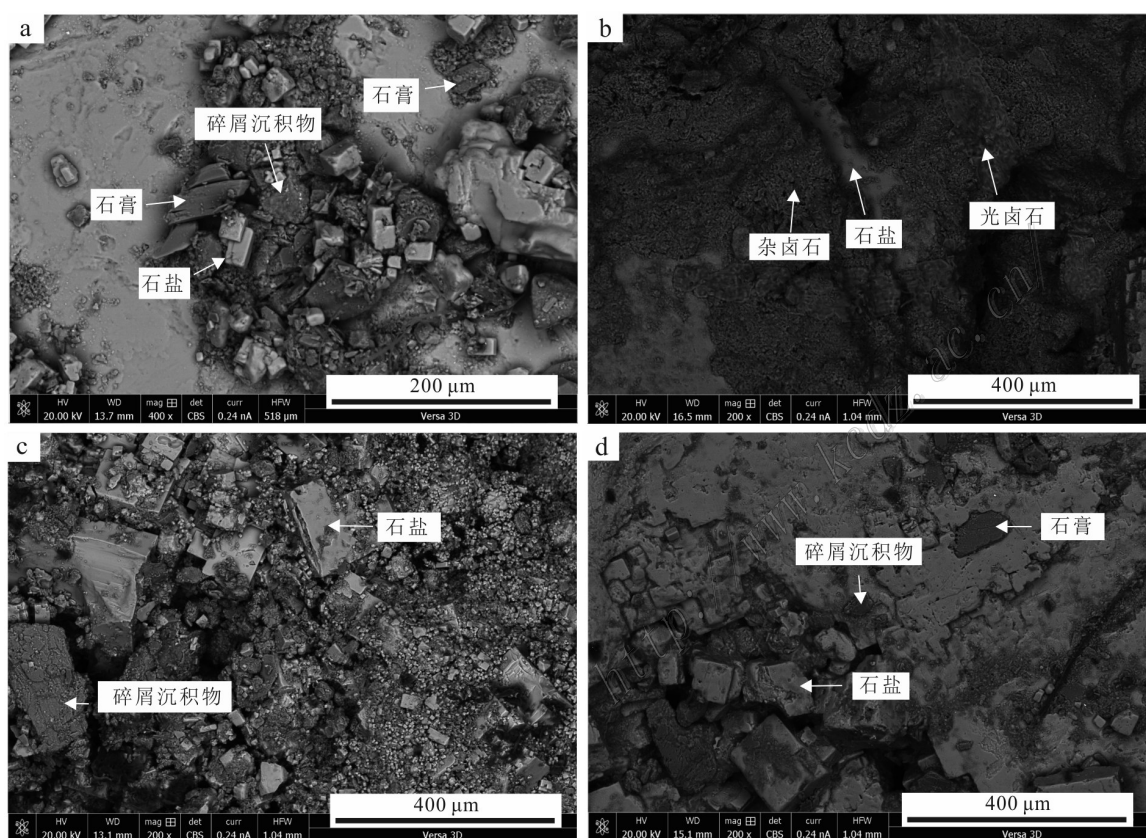


图6 察尔汗盐湖别勒滩区段矿物扫描电镜特征

a. 样品编号 GTB18-8 石膏和碎屑沉积物充填石盐缝隙; b. 样品编号 GTB18-31 杂卤石与光卤石共存于石盐晶间; c. 样品编号 GTB25-20 碎屑沉积物充填石盐缝隙; d. 样品编号 GTB25-24 石膏和碎屑沉积物充填石盐缝隙

Fig.6 SEM features of salt samples from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

a. Sample ID GTB18-8, fissures among halites filled with gypsum and clastic sediment; b. Sample ID GTB18-31, polyhalite and carnallite coexist in the halite crystal; c. Sample ID GTB25-20, fissures among halites filled with clastic sediment; d. Sample ID GTB25-24, fissures among halites filled with gypsum and clastic sediment

表 4 察尔汗盐湖别勒滩区段样品 X 射线衍射结果
Table 4 XRD result of samples from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

序号	样品编号	物相	半定量
1	GTB25-11	食盐、石英、绿泥石、钠长石、半水石膏、白云石、伊利石	食盐 38.3%、石英 23.1%、绿泥石 8%、钠长石 13%、半水石膏 11.2%、白云石 1.2%、伊利石 5.2%
2	GTB18-25	石英、食盐、绿泥石、菱镁矿、磷铁矿、硬石膏、钠长石、白云石、伊利石	石英 18.9%、食盐 13.7%、绿泥石 12.3%、菱镁矿 2.1%、磷铁矿 1.9%、硬石膏 18.3%、钠长石 23.9%、白云石 1.8%、伊利石 7%
3	GTB13-11	石英、钠长石、半水石膏、方解石、白云石、磷铁矿、伊利石、绿泥石	石英 24.4%、钠长石 21.4%、半水石膏 12.3%、方解石 6.1%、白云石 1.2%、磷铁矿 4.2%、伊利石 14%、绿泥石 16.4%
4	GTB13-24	食盐、绿泥石、石英、钠长石、伊利石、磷铁矿、半水石膏	食盐 22.9%、绿泥石 8.9%、石英 23.4%、钠长石 28.2%、伊利石 6.1%、磷铁矿 2%、半水石膏 8.5%
5	GTB03-23	石英、绿泥石、食盐、钠长石、白云石、方解石、伊利石、磷铁矿、硬石膏	石英 7.8%、绿泥石 3.9%、食盐 29.5%、钠长石 25.9%、白云石 2.8%、方解石 1.9%、伊利石 16.1%、磷铁矿 3.9%、硬石膏 8.3%

通过对数据的分析可知,虽然水溶法 $w(\text{Li})$ 最低,但是占比超过 50%,稀酸溶法和全岩溶解法的 $w(\text{Li})$ 很接近,说明盐层中大部分 Li 赋存于某种易溶盐中,平均 56.44%,剩余部分存在于不易溶的碳酸盐类矿物和硅酸盐类难溶矿物中。

4.1.2 Li 含量与主要离子含量的散点分布图

为了进一步探讨 Li 的赋存状态,开展 Li 与其他元素相关性分析。

根据表 3 中的数据,可推知 Li、B 和 Mg 离子的相关性最好,绘制水溶法、稀酸溶法、全岩溶解法 3 种溶解方法 Li、B 和 Mg 离子的散点图(图 8)。Li 与 B 离子的相关性在水溶和稀酸溶时差异不大,且在水溶时的 Li 与 B 的相关性最好,这可能是因为 Li 与 B 在蒸发的过程中始终以离子形式富集于卤水中,最

终以流体包裹体的形式存在于易溶盐类矿物中,因此,水溶法溶解时两者相关性最好(姚燕等,1999;李俊德等,2008;李建国等,2011;毕思峰,2016;时历杰等,2019);由于 Li 与 Mg 两者的地球化学性质相近,它们之间可以进行类质同象替换,水溶样品时, Li 与 Mg 离子除个别点外,二者相关性也较高,但是由 Mg 溶出量可以看出含 Mg 矿物溶解的较少,说明水溶得到的 Li 是主要赋存于易溶盐的流体包裹体中的或者黏土

表 5 察尔汗盐湖别勒滩区段岩芯样品不同溶解方法溶出 Li 的比例

Table 5 The ratio of dissolved Li by using different dissolution methods of the samples from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

序号	样品编号	稀酸溶 $w(\text{Li})/\%$	水溶 $w(\text{Li})/\%$
1	GTB03-16	99.87	59.29
2	GTB03-21	95.69	62.03
3	GTB03-23	94.68	52.63
4	GTB13-11	90.02	41.09
5	GTB13-24	91.44	41.61
6	GTB13-25	89.27	41.10
7	GTB13-26	93.93	45.83
8	GTB18-25	92.05	46.12
9	GTB18-29	92.64	66.36
10	GTB18-31	96.56	82.98
11	GTB18-34	99.90	70.25
12	GTB25-11	85.41	41.90
13	GTB25-16	92.25	61.64
14	GTB25-28	89.74	64.04
15	GTB25-30	89.01	69.65
平均值		92.83	56.44

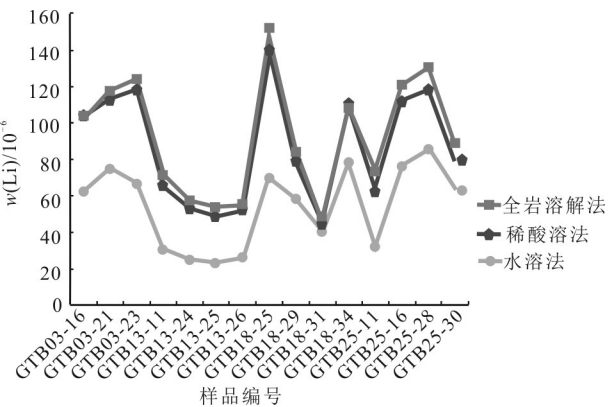


图 7 察尔汗盐湖别勒滩区段岩芯样品不同溶解方法的 Li 溶出量对比图

Fig. 7 Comparison among the dissolved Li amounts by using different dissolution methods of the samples from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

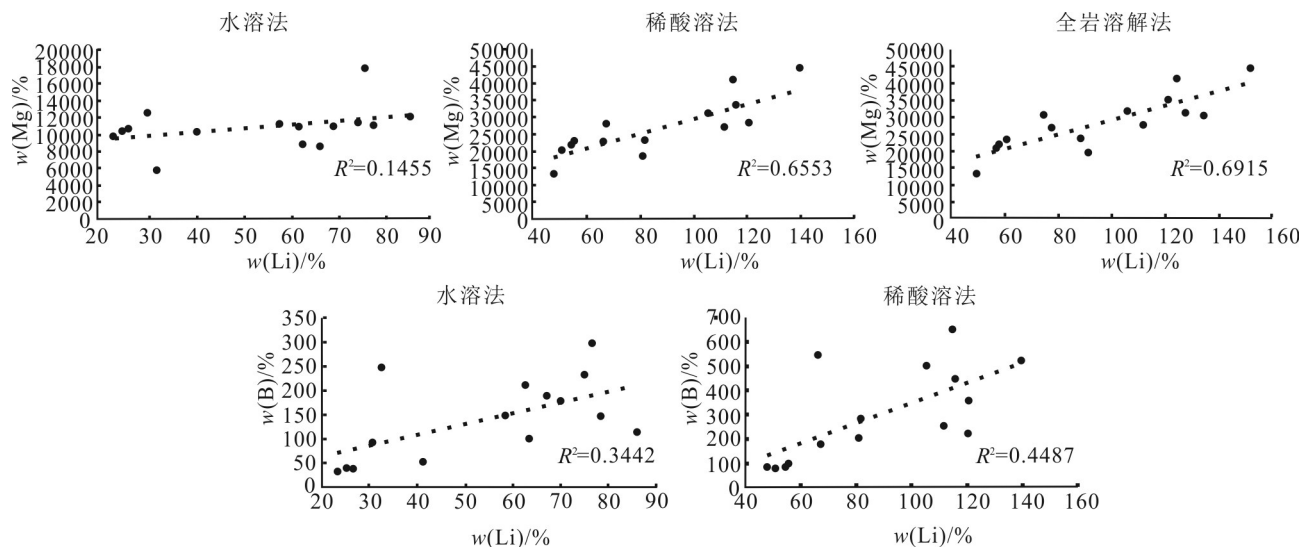


图8 察尔汗盐湖别勒滩区段岩盐中Li与其他离子含量散点图

Fig.8 Scatter plot of lithium and other cations in rock salt from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

吸附的,而不是含镁的矿物;在稀酸溶解样品和全岩溶解样品时,Li与Mg离子的相关性都是最好的,且区别较小,Li与Mg的溶出量与水溶样品时相比有很大的提高,结合之前薄片鉴定、能谱扫描电镜分析和X射线衍射的分析结果,说明稀酸溶解和全岩溶解时溶出了含镁矿物和黏土中吸附的Li和Mg离子。

综上所述,推测盐层中Li的富集与B、Mg关系较密切,Li可能大部分以流体包裹体形式存在于易溶盐类矿物中,或者通过与Mg的类质同象替代和吸附赋存于碳酸盐矿物、硫酸盐矿物和硅酸盐矿物中。本次取样的4个钻孔,根据扫描电镜和矿物薄片鉴定的结果表明,确定有石盐、石膏、光卤石、杂卤石和碎屑沉积物,以及碳酸盐类矿物白云石和方解石的存在,而且石盐样品中存在着大量的原生和次生流体包裹体,这与通过主微量元素分析结果推测的Li赋存状态相符。这也与前人得到的规律相同,Li主要以类质同象或者吸附的形式存在于蒸发岩矿物和黏土矿物晶格中,或者以液相包体的方式进入盐类矿物的结论相同(张彭熹,1987;袁见齐等,1995)。

4.2 Li的分布特征

计算4个钻孔岩芯样品的3种溶解方法Li的溶出量的平均值列于表6,结合4个钻孔的位置,可以发现这些钻孔中样品Li的溶出量平均值是西部高于东部,北部高于南部,这与袁见齐等(1995)对Li在察尔汗盐湖中的分布规律相似,Li含量在西部

高,自西向东呈下降趋势。本文章根据“察尔汗盐湖低品位固态钾锂溶采机理与应用研究”项目对察尔汗盐湖别勒滩区段多个钻孔的岩芯样品进行主微量元素分析,获得Li的含量数据,利用3Dmine矿业工程软件,绘制出Li分布的空间特征(图9),从图中可以看出察尔汗盐湖矿区内Li富集区似乎可以分为南、北两次区,主要富集在西北部,并且与察尔汗盐湖液体LiCl资源平面分布特征相同,说明别勒滩的固态锂的含量可能受到卤水中Li浓度的影响。

5 结 论

(1) 别勒滩区段中Li可能大部分以流体包裹体的形式赋存于易溶盐类矿物中(如光卤石、石盐),剩下的Li以吸附形式或者类质同象的形式存在于相对

表6 察尔汗盐湖别勒滩区段4个钻孔Li溶出平均值

Table 6 The average contents of dissolved Li in 4 bore-holes from the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

钻孔编号	$w(\text{Li})/10^{-6}$			$w(\text{Li})/\%$	
	全岩溶解	稀酸溶	水溶	稀酸溶	水溶
GTB03	117.98	113.94	68.23	96.57	57.83
GTB13	62.48	56.92	26.44	91.10	42.32
GTB18	100.22	95.13	61.98	94.92	61.84
GTB25	106.74	95.56	64.60	89.53	60.52

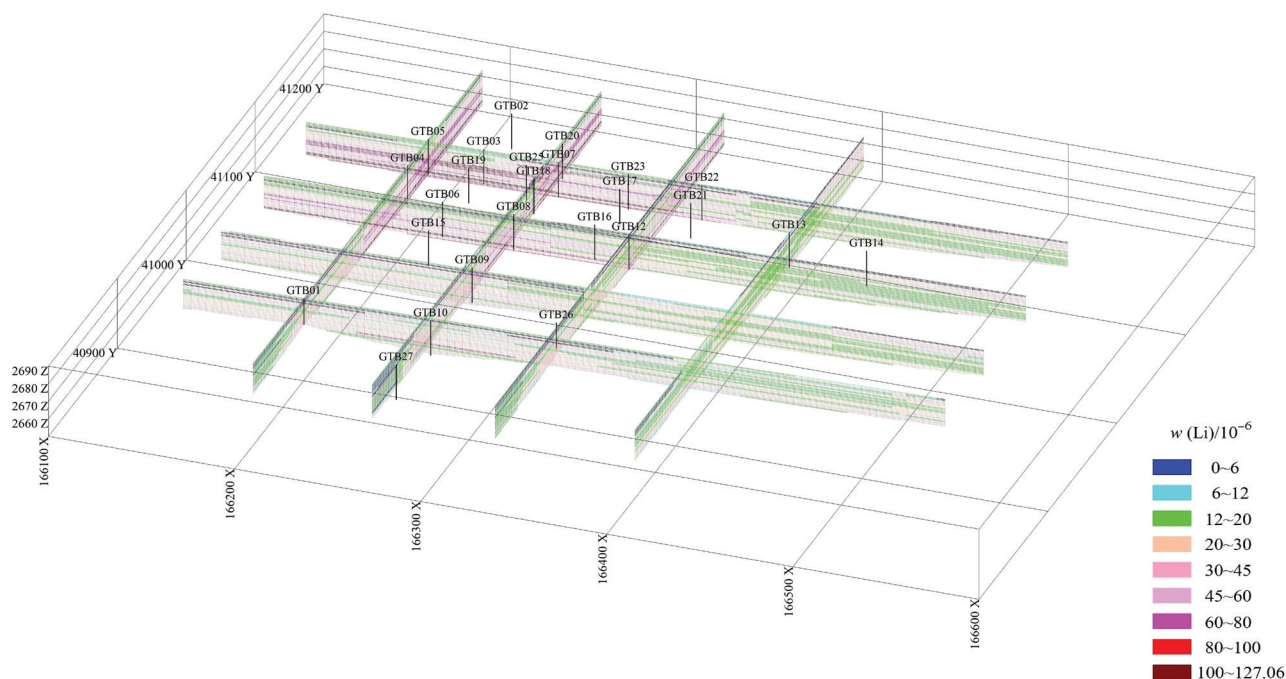


图9 察尔汗盐湖别勒滩区段Li离子含量空间分布图

Fig.9 Spatial distribution map of lithium ion content in the Bieletan section of the Qarhan Salt Lake

较难溶的矿物中,如碳酸盐、硫酸盐类矿物和硅酸盐矿物。

(2) 别勒滩低品位固体钾盐层中固态锂的含量在空间分布上有一定规律性,4个钻孔的Li离子浓度由西向东逐渐递减,这与察尔汗盐湖固体矿和晶间卤水中Li含量的分布特征相同,说明别勒滩的固态锂含量可能受卤水中Li浓度的影响。对Li的分布特征和赋存状态进行研究为今后的锂资源开发利用提供了技术支持。

致谢 感谢赵婷玉和陈鹏为本文图件绘制提供了帮助,并对其他为本文的完成做出贡献的工作者一并表示感谢。

References

- Bi S F. 2016. Study on natural, freezing evaporation of Yiliping brine[D]. Supervisor: Cui X M. Xining: Qinghai University. 30-38(in Chinese with English abstract).
- Cao Z J, Gao M, Ning Z Y and Wang W. 2019. Lithium resources and lithium extraction technology in Qinghai Salt Lake[J]. Chemical Engineering Design Communications, 45(6): 190-207(in Chinese with English abstract).
- Deng X C, Zhu C L, Shi Y F, Fan J, Fan F Y, Qing B J, Zhang Y, Zhang W D, Yang J Q and Li Y Y. 2018. The current situation of Qinghai salt lake lithium resources development and the suggestions for lithium industry[J]. Journal of Salt Lake Research, 26(4): 11-18(in Chinese with English abstract).
- Hardie L A, Lowenstein T K and Spencer R J. 1985. The problem of distinguishing between primary and secondary features in evaporates[A]. In: Schreiber B C and Harber H I, eds. Sixth international symposium on salt[C]. Alexandria, Virginia, USA: The Salt Institute. 11-39.
- Jiao P C, Liu C L, Wang S J, Zhao Y Y, Li W P, Hao A B, Liu Z Y, Liu W P, Niu X, Wang W X and Zhang J W. 2020. Liquefaction mining technology of low-grade solid potash deposit in Bieletan area, Qinhai Province[M]. Beijing: Science Press. 1-196(in Chinese).
- Li B T, Zhao Y Y, Qian Z H, Jiao P C, Liu C L and Wang S J. 2010. A comparative study of material composition of solid sylvite before and after liquefaction and its significance in Bieletan area of Qarhan Salt Lake, Qinghai, China[J]. Mineral Deposits, 29(4): 669-683(in Chinese with English abstract).
- Li J D, Shi T C, Wang Y X, Wu C and Fu J L. 2008. Research on natural evaporation of brine in Yiliping mining area[J]. Journal of Salt Lake Research, 16(4): 32-36(in Chinese with English abstract).
- Li J G, Yu M X, Yu X F and Liu T H. 2011. Phase diagram and computation for the process of brine evaporation in YLP Salt Lake[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 40(5): 40-43(in Chinese with English abstract).
- Li J K, Liu X F and Wang D H. 2014. The metallogenetic regularity of lithium deposit in China[J]. Acta Geologica Sinica, 88(12): 2269-2283(in Chinese with English abstract).

- Li K and Wang J P. 2016. China's lithium resource development actuality and approaches[J]. *Resources & Industries*, 18(1): 82-86(in Chinese with English abstract).
- Li R Q, Liu C L, Jiao P C and Wang J Y. 2018. The tempo-spatial characteristics and forming mechanism of Lithium-rich brines in China[J]. *China Geology*, 1(1): 72-83.
- Liu C L, Yu X C, Zhao Y Y, Wang J Y, Wang L C, Xu H M, Li J and Wang C L. 2016. A tentative discussion on regional metallogenic background and minerealization mechanism of subterranean brines rich in potassium and lithium in South China Block[J]. *Mineral Deposits*, 35(6): 1119-1143(in Chinese with English abstract).
- Liu C L, Yu X C, Yuan X Y, Li R Q, Yao F J, Shen L J, Li Q and Zhao Y Y. 2021. Characteristics, distribution regularity and formation model of brine-type Li deposits in salt lakes in the world[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(7): 2009-2029(in Chinese with English abstract).
- Lowenstein T K and Hardie L A. 1985. Criteria for the recognition of salt-pan evaporates[J]. *Sedimentology*, 32: 627-644.
- Niu X, Jiao P C, Cao Y T, Zhao Y J and Liu B S. The origin of polyhalite and its indicating significance for the potash formation in the Bieletan area of the Qarhan Salt Lake, Qinghai[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(11): 2087-2095(in Chinese with English abstract).
- Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd. 2020. Research on mechanism and application of low grade solid potassium and lithium solution extraction in Qarhan Salt Lakes[R]. Golmud(in Chinese).
- Research Center for Strategy of Global Mineral Resources, China Geological Survey. 2021. Assessment report for lithium, cobalt, Nickel, tin and potash reserves in the world(2021) [R]. 1-7(in Chinese with English abstract).
- Roberts S M and Spencer R J. 1995. Paleotemperatures preserved in fluid inclusions in halite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (19): 3929-3942.
- Shen Z S, Cheng G, Yue C S, Liu S Q, Zhang F S, Wang Q, Qi G Z, Zhang J E, Ge T M and Lei S T. 1993. The division and sedimentary environment of quaternary salt-bearing strata in Qaidam Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-162(in Chinese with English abstract).
- Shi L J and Wang M. 2019. Hydrochemistry and behavior of K, Li and B in summer evaporation of Yiliping Salt Lake brine in Qaidam Basin[J]. *Journal of Lake Sciences*, 31(2): 590-608(in Chinese with English abstract).
- Tian R, Han F Q, Ma H Z, Liu Y P, Gao D L and Zhang X Y. 2007. Distribution characteristics of the main ions in the intercrystalline brine of the Bieletan regions of the Qarhan Salt Lake[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 15(3): 7-13(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Wang C H, Sun Y, Li J K, Liu S B and Rao K Y. 2017. New progresses and discussion on the survey and research of Li, Be, Ta ore deposits in China[J]. *Geological Survey of China*, 4(5): 1-8(in Chinese with English abstract).
- Wang H, Gao H, Ma H D, Zhu B Y, Xing C H, Zhou K L, Zhu B Z, Wang Z H, Wang M, Dong R, Yan Q H and Zhang X Y. 2020. Geological characteristics and pegmatite vein group zoning of the Xuefengling, Xuepen, and Shuangya lithium deposits in Karakorum, Hetian, Xinjiang[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 44(1): 57-68(in Chinese with English abstract).
- Wang M L, Yang Z C, Liu C L, Xie Z C, Jiao P C and Li C H. 1997. Potash deposits and their exploitation prospects of saline lakes of the northern Qaidam basin[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-24(in Chinese).
- Xing J Y, Peng H, Zhang Y F and Chen Q S. 2015. Global lithium demand and supply[J]. *Resources Science*, 37(5): 988-997(in Chinese with English abstract).
- Yang Q. 1988. The salt mineral resources and their spatial distribution in Chaidamu Basin, Qinghai[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 13(1): 49-58(in Chinese with English abstract).
- Yao Y, Song P S and Zhang Q. 1999. Prediction of osmotic and activity coefficients and saturation degrees of a salt lake brine Yiliping, Qinghai Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at 25°C[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 30(1): 6-13(in Chinese with English abstract).
- Yu S S. 2000. Potassium brine water dynamics and its prediction in the first mining area of Qarhan Salt Lake[M]. Beijing: Science Press. 104-110(in Chinese with English abstract).
- Yuan J Q, Yang Q, Sun D P, Huo C Y, Cai K Q, Wang W D and Liu X J. 1995. The formation conditions of the potash deposits in Charhan Saline Lake, Caidamu Basin, China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 23-123(in Chinese with English abstract).
- Zhang P X. 1987. Salt lakes of Qaidam Basin[M]. Beijing: Science Press. 14-229(in Chinese with English abstract).
- Zhao X, Zhang Q, Wu H H, Hao X C, Wang L and Huang X P. 2017. Extraction of lithium from salt lake brine[J]. *Progress in Chemistry*, 29(7): 796-808(in Chinese with English abstract).
- Zhou Y Y. 2019. Supply-demand situation and external dependence of China's lithium resource[J]. *Resources & Industries*, 21(3): 46-50 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 毕思峰. 2016. 一里坪盐湖卤水的自然及冷冻蒸发实验[D]. 导师: 崔香梅. 西宁: 青海大学. 30-38.
- 曹兆江, 高敏, 宁占玉, 王雯. 2019. 青海盐湖锂资源及提锂技术概述[J]. *化工设计通讯*, 45(6): 190-207.
- 邓小川, 朱朝梁, 史一飞, 樊洁, 樊发英, 卿彬菊, 张毅, 张文丁, 杨佳元, 李阳阳. 2018. 青海盐湖锂资源开发现状及对提锂产业发展建议[J]. *盐湖研究*, 26(4): 11-18.
- 焦鹏程, 刘成林, 王石军, 赵元艺, 李文鹏, 郝爱兵, 刘振英, 刘万平, 牛雪, 王文祥, 张建伟. 2020. 青海别勒滩低品位固体钾矿液化开发技术[M]. 北京: 科学出版社. 1-196.

- 李波涛, 赵元艺, 钱作华, 焦鹏程, 刘成林, 王石军. 2010 青海察尔汗盐湖别勒滩区段固体钾盐液化前后物质组成对比及意义[J]. 矿床地质, 29(4): 669-683.
- 李建国, 余明祥, 于雪峰, 刘同慧. 2011. 一里坪盐湖卤水蒸发过程相图分析及计算[J]. 盐业与化工, 40(5): 40-43.
- 李建康, 刘喜方, 王登红. 2014. 中国锂矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 88(12): 2269-2283.
- 李俊德, 石天成, 王英孝, 吴蝉, 付建龙. 2008. 一里坪矿区卤水自然蒸发试验研究[J]. 盐湖研究, 16(4): 32-36.
- 李康, 王建平. 2016. 中国锂资源开发利用现状及对策建议[J]. 资源与产业, 18(1): 82-86.
- 刘成林, 余小灿, 赵艳军, 王九一, 王立成, 徐海明, 李坚, 王春连. 2016. 华南陆块液体钾、锂资源的区域成矿背景与成矿作用初探[J]. 矿床地质, 35(6): 1119-1143.
- 刘成林, 余小灿, 袁学银, 李瑞琴, 姚佛军, 沈立建, 李强, 赵元艺. 2021. 世界盐湖卤水型锂矿特征、分布规律与成矿动力模型[J]. 地质学报, 95(7): 2009-2029.
- 牛雪, 焦鹏程, 曹养同, 赵艳军, 刘斌山. 2015. 青海察尔汗盐湖别勒滩区段杂卤石成因及其成钾指示意义[J]. 地质学报, 89(11): 2087-2095.
- 青海盐湖工业股份有限公司. 2020. 察尔汗盐湖低品位固态钾锂溶采机理与应用研究科技报告[R]. 格尔木.
- 沈振枢, 程果, 乐昌硕, 刘淑琴, 张发胜, 王强, 祁国柱, 张嘉尔, 葛同明, 雷世太. 1993. 柴达木盆地第四纪含盐地层划分及沉积环境[M]. 北京: 地质出版社. 1-162.
- 时历杰, 王敏. 2019. 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, 31(2): 590-608.
- 田润, 韩凤清, 马海州, 刘勇平, 高东林, 张西营. 2007. 察尔汗盐湖别勒滩区段晶间卤水的主要离子分布特征[J]. 盐湖研究, 15(3): 7-13.
- 王登红, 王成辉, 孙艳, 李建康, 刘善宝, 饶魁元. 2017. 我国锂铍钽矿床调查研究进展及相关问题简述[J]. 中国地质调查, 4(5): 1-8.
- 王核, 高昊, 马华东, 朱炳玉, 邢春辉, 周楷麟, 朱宝彰, 王振宏, 王敏, 董瑞, 闫庆贺, 张晓宇. 2020. 新疆和田县雪风岭锂矿床、雪盆锂矿床和双牙锂矿床地质特征及伟晶岩脉群分带初步研究[J]. 大地构造与成矿学, 44(1): 57-68.
- 王弭力, 杨智琛, 刘成林, 谢志超, 焦鹏程, 李长华. 1997. 柴达木盆地北部盐湖钾矿床及其开发前景[M]. 北京: 地质出版社. 1-24.
- 邢佳韵, 彭浩, 张艳飞, 陈其慎. 2015. 世界锂资源供需形势展望[J]. 资源科学, 37(5): 988-997.
- 杨谦. 1988. 青海柴达木盆地的盐类矿产及其分布规律[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 13(1): 49-58.
- 姚燕, 宋彭生, 张契. 1999. 青海-里平盐湖卤水 $\text{Li-Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 25°C 时渗透系数、活度系数和饱和度的预测[J]. 海洋与湖沼, 30(1): 6-13.
- 于升松. 2000. 察尔汗盐湖首采区钾卤水动态及其预测[M]. 北京: 科学出版社. 104-110.
- 袁见齐, 杨谦, 孙大鹏, 霍承禹, 蔡克勤, 王文达, 刘训健. 1995. 察尔汗盐湖钾盐矿床的形成条件[M]. 北京: 地质出版社. 23-123.
- 张彭熹. 1987. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社. 14-229.
- 赵旭, 张琦, 武海虹, 郝晓翠, 王亮, 黄西平. 2017. 盐湖卤水提锂[J]. 化学进展, 29(7): 796-808.
- 中国地质调查局全球矿产资源战略研究中心. 2021. 全球锂、钴、镍、锡、钾盐矿产资源储量评估报告(2021)[R]. 1-7.
- 周园园. 2019. 中国锂资源供需形势及对外依存度分析[J]. 资源与产业, 21(3): 46-50.