

引用格式：吕苑苑，2024. 青藏高原盐湖硼、锂同位素变化规律及其对当雄错盐湖资源评价应用 [J]. 地质力学学报, 30 (1) : 107–128.

DOI: [10.12090/j.issn.1006-6616.2023135](https://doi.org/10.12090/j.issn.1006-6616.2023135)

Citation: LYU Y., 2024. Variation patterns of boron and lithium isotopes in salt lakes on the Qinghai–Tibetan Plateau and their application in evaluating resources in the Damxung Co salt lake [J]. Journal of Geomechanics, 30 (1) : 107–128. DOI: [10.12090/j.issn.1006-6616.2023135](https://doi.org/10.12090/j.issn.1006-6616.2023135)

青藏高原盐湖硼、锂同位素变化规律及其对当雄错盐湖资源评价应用

吕苑苑^{1,2}

LYU Yuanyuan^{1,2}

1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. 自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;*

2. *Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environment, Ministry of Land and Resources, Beijing 100037, China*

Variation patterns of boron and lithium isotopes in salt lakes on the Qinghai–Tibetan Plateau and their application in evaluating resources in the Damxung Co salt lake

Abstract: [Objective] The Qinghai–Tibet Plateau is rich in salt lake resources, known particularly for the concentration of elements such as boron and lithium, forming many distinctive resource-type salt lakes. Compared with ordinary salt lakes, a notable characteristic of resource-type salt lakes is the abundant supply of elements such as boron and lithium. Consequently, these elements' sources and accumulation patterns are key scientific issues for understanding the genesis and mineralization patterns of resource-type salt lakes. Boron and lithium isotopes, characterized by significant mass differences and variations in natural isotope ratios, serve as effective tracers for studying the material sources of boron and lithium in salt lakes. However, the application of boron and lithium isotopes in salt lake systems faces the following three challenges: (1) There is insufficient understanding of how boron and lithium isotopes respond to the fundamental geochemical processes of salt lakes. The salt dissolution process that occurs when supply water flows into lake basins is the main reason for drastic changes in geochemical parameters. Inadequate recognition of salt dissolution processes can lead to an overinterpretation of boron and lithium isotope fractionation changes, weakening their tracking capabilities. (2) Isotope fractionation degree is conflated with changes in isotope composition. In salt lake research, discussions of the solid phase's influence on boron and brine's lithium isotopes are often based solely on fractionation factors between the solid and liquid phases, without considering the ratios of boron and lithium amounts involved in the fractionation process. (3) Discrepancies still exist in understanding the fractionation patterns of boron and lithium isotopes during salt crystallization. [Methods] In light of these problems, our study systematically reviews and analyzes the mechanisms of boron and lithium isotopic fractionation in salt lake systems and summarizes some essential understandings. [Conclusion] (1) Only salt crystallizations have specific impacts on B and Li isotopes in salt lakes. Since there is a genetic association between salt assemblages and specific salt lake hydrochemical types, the salt lakes with the same hydrochemical type exhibit consistent patterns of B and Li isotope changes during their evolutionary processes. Until halite precipitation, the B and Li isotopic compositions in sulfate- and chloride-type salt lakes are in accord with $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^7\text{Li}$ values of their sources instead of being controlled by their salt deposits. In contrast, the paths of B and Li isotopic changes of carbonate-type salt lakes are complex and are divided into two branches: calcite subtype and hydromagnesite subtype. After calcite precipitation, the $\delta^{11}\text{B}$ value of

基金项目：国家自然科学基金面上项目（42273018，41673023）

This research is financially supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 42273018 and 41673023).

第一作者：吕苑苑（1977—），女，博士，副研究员，从事盐类资源的物质来源与成矿规律研究。Email: 1797081313@qq.com

收稿日期：2023-08-21；修回日期：2023-12-15；录用日期：2023-12-22；网络出版日期：2024-01-22；责任编辑：吴芳

the salt lake increases, and its $\delta^7\text{Li}$ value is marginally above source characteristics (less than 2‰). After hydromagnesite precipitation, the $\delta^{11}\text{B}$ value of the salt lake is also marginally above source characteristics (less than 2‰). After the stage of halite precipitation, the B and Li isotopic compositions of salt lakes in all types show an increasing trend. (2) Based on the evolutionary processes of B, Li, and K during seawater evaporation, the amounts of B, Li, and K in the current salt lake represent most of the corresponding resources in the lake if the salt lake never experienced complete dryness such as playa. For the salt-dissolving lake, most of the B, Li, and K resources are preserved in salt deposits and interstitial brine at the bottom of the lake. It is optimal for the resource potential of a carbonate-type salt lake in the salt-dissolving lake. (3) The B sources of the current Damxung Co salt lake located in the Tibetan Plateau are from clay carbonates exposed to the lake shore and highly soluble salts and interstitial brine at the bottom of the lake. The geothermal waters produced during early hydrothermal activity are the original B source of the Damxung Co salt lake. Based on mass balance equations, it is estimated that the B resource at the bottom of the Damxung Co salt lake is at least $9.1 \times 10^6\text{t}$ (B_2O_3), and the lithium resource is at least $8.6 \times 10^6\text{t}$ (LiCl).

Keywords: Qinghai-Tibet Plateau; salt lake; boron; lithium; isotopic tracing; dissolving lake; resource evaluation

摘要: 近年, 硼、锂同位素地球化学理论和分馏机理的深入, 为盐湖体系硼、锂同位素示踪奠定了基础。基于现有大量研究数据, 文章系统归纳盐湖体系硼、锂同位素分馏变化特征, 总结盐湖演化过程硼、锂同位素组成的变化规律, 建立它们的示踪方法。并以此为基础, 对西藏典型富硼、锂盐湖——当雄错开展了硼同位素示踪, 解决了当雄错与其物源硼同位素特征不符的难题, 提出当雄错湖底蕴含大型硼、锂矿床的新认识, 并预测了湖底的硼、锂资源量。根据盐湖体系硼、锂同位素地球化学特征, 揭示了溶蚀湖的盐湖资源评价意义, 为盐湖体系硼、锂同位素示踪和盐湖资源评价奠定理论基础。此外, 借助硼同位素地球化学手段建立的当雄错“围岩-地热水-盐湖”的物源补给模式在西藏和全球具有普遍性。

关键词: 青藏高原; 盐湖; 硼; 锂; 同位素示踪; 溶蚀湖; 资源评价

中图分类号: P696 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-6616 (2024) 01-0107-22

DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2023135

0 引言

青藏高原盐湖的盐类资源丰富, 普遍富集硼、锂等资源元素, 甚至形成了许多以此为特色的资源型盐湖(张彭熹, 1987; 郑喜玉等, 1988; 郑绵平等, 1989)。丰富的硼、锂物源补给, 是资源型盐湖与一般盐湖的根本区别。因此, 物质来源及其富集规律的研究, 一直以来都是资源型盐湖成因与成矿规律研究的主要科学问题之一。已有研究采用水化学和 H-O-S 同位素等间接示踪的方法对物质来源进行示踪, 但无法有效约束硼和锂的来源(陈克造等, 1981; 佟伟等, 1981; 于昇松和唐渊, 1981; 张彭熹, 1987; 郑绵平等, 1989; Kasemann et al., 2004; Tan et al., 2012; Godfrey et al., 2013; Araoka et al., 2014; López Steinmetz, 2017)。因此, 资源型盐湖的成因, 依然存在很大争议。

硼、锂同位素具有相对质量差大、自然界同位素比值变化大等特征, 且是资源元素的自身同位素, 因此它们是研究富硼、锂盐湖物质来源最有效的示踪手段之一。随着分析测定技术的发展和硼、

锂同位素地球化学认识深入, 有关青藏高原盐湖硼、锂同位素的研究日渐增多(孙大鹏, 1991; 孙大鹏等, 1993; Xiao et al., 1992; 祁海平等, 1993; 肖应凯等, 1994, 1999; Vengosh et al., 1995; 王庆忠等, 2001; 吕苑苑, 2008; 卿德林等, 2012; Lü et al., 2013; Wei et al., 2014; Fan et al., 2015; 马茹莹等, 2015; Wang et al., 2017; Weynell et al., 2017, 2021; Du et al., 2019; He et al., 2020; Li et al., 2021, 2022a, 2022b)。然而, 丰富的盐湖硼、锂同位素应用并未对成盐成矿理论突破提供帮助, 主要有以下几方面原因。

关于硼、锂同位素对盐湖基本地球化学特征的响应认识不够。盐湖蒸发析盐, 湖盆内沉积着大量盐矿物。这些盐沉积不仅广布于地面和地下, 更是在风力作用下以盐尘形式散布于盆地上空。柴达木盆地的降水中富含盐分(张彭熹, 1987), 即说明于此。相比于来自围岩的原生矿物和次生矿物, 盐矿物极易溶且易风化。因此, 资源型盐湖的补给水在进入湖盆后, 盐溶作用将是其地球化学指标发生陡然变化的最主要原因。Vengosh et al.(1995)曾对格尔木河在进入湖盆前后分三段取样, 并将湖区内

硼、锂含量(分别为 $0.8 \times 10^{-6} \sim 11.9 \times 10^{-6}$ 、 $0.04 \sim 1.28 \times 10^{-6}$)和 $\delta^{11}\text{B}$ 值($0.2\% \sim 9.6\%$)的陡然增大归因于黏土矿物的吸附作用。然而,吸附作用并不会引起水体硼、锂含量增大(Chan and Edmond, 1988; Vengosh et al., 1991a; Huh et al., 1998),并且格尔木河增大的 $\delta^{11}\text{B}$ 值还与达布逊晶间卤水相一致($9.3\% \sim 13.1\%$; Du et al., 2019)。由此可见,盐溶作用才是控制湖区内补给水地球化学特征的真正原因。涉及盐溶作用认识不足的相关工作还有很多(Li et al., 2022a; Miao et al., 2022; Zhang et al., 2022),而且也不局限于国内(Munk et al., 2018; Garcia et al., 2020)。盐溶作用认识不足会造成对硼、锂同位素分馏变化的过度解读,弱化了同位素的示踪作用,进而无法在认识成盐成矿规律方面获得长足进步。

将同位素分馏大小与同位素组成变化大小相混用。前者仅取决于同位素分馏系数的大小(α),后者除了同位素分馏系数,还与参与分馏的元素量占比有关。在盐湖研究中,往往仅根据固-液相之间分馏系数大小就讨论固相对卤水硼、锂同位素特征的影响,从不考虑两相间参与分馏的硼、锂元素量的占比情况。这主要是受早期硼同位素盐湖研究的误导(Vengosh et al., 1991a, 1991b, 1995)。最早青藏高原盐湖的硼、锂同位素研究开展于大柴旦。当时即根据硼矿物与湖底黏土矿物的同位素组成小于卤水($\alpha < 1$),来讨论卤水同位素特征的成因(Xiao et al., 1992; 肖应凯等, 1994; Vengosh et al., 1995)。而随着研究认识的深入发现,吸附作用仅对锂含量非常低的河水有明显影响(Huh et al., 1998),这表明高锂含量水体不受吸附作用影响。刘卫国等(1999)也发现卤水蒸发析盐过程中黏土矿物对硼的吸附作用并不明显。此外,硼矿物相对其析出卤水硼的占比很小时,并不会对析出卤水的硼同位素组成产生影响(Oi et al., 1989)。而大柴旦湖相沉积物的硼矿物占比就非常低(Xiao et al., 1992)。遗憾的是,至今仍未有人对大柴旦工作进行重新整理,相关研究思路仍一直被沿用(孙大鹏等, 1993; Wei et al., 2014; Lu et al., 2022; Miao et al., 2022; Zhang et al., 2022)。

析盐过程硼、锂同位素分馏规律的认识仍存在分歧。例如石盐析出不会发生明显的硼、锂同位素分馏,这一认识已被实验研究发现和证实(Liu et al., 2000; Godfrey et al., 2013)。然而,在盐湖应用中仍存在一定分歧。Lu et al.(2022)对柴西 SG-1 钻孔

(938.5 m)样品做了分相的硼同位素分析,并根据水溶相结果认为硼并非存在于石盐包裹体而不发生分馏,而是进入了石盐晶格且存在分馏作用。姑且不论将水溶相 $\delta^{11}\text{B}$ 值与现今柴西盐湖比较的合理性,仅其水溶相盐矿物组成复杂,并非纯石盐,又如何申论石盐析出的硼同位素分馏规律?又如尽管 Miao et al.(2022)了解石盐锂同位素组成与形成卤水的特征相一致,但仍认为持续蒸发导致晚期石盐 $\delta^{7}\text{Li}$ 值高于早期石盐是深部老卤具有较高锂同位素组成的原因。

硼、锂同位素应用于盐湖研究已 30 多年,亟需对盐湖硼、锂同位素变化规律及其约束机制进行全面梳理,以深化对资源型盐湖成因的理论认识。为此,文章对盐湖体系相关的硼、锂同位素分馏机理进行汇总分析,结合盐湖演化的主要地球化学特征,探讨硼、锂汇入湖盆后主要地球化学过程对湖水硼、锂同位素组成的影响程度,进而揭示盐湖演化过程硼、锂同位素组成变化的一般规律。然后基于这些认识,以目前关注度较高的当雄错硼矿为例,结合前期工作,进一步深入揭示其硼矿的物质来源、成矿过程及资源潜力,为盐湖硼同位素研究提供实践基础与佐证。

1 硼、锂同位素地球化学特征

硼是易溶元素,在水环境中比较活泼,在自然环境中可以形成硼酸盐矿物。它有两个稳定同位素,分别是 ^{10}B (19.9%)和 ^{11}B (80.1%),相对质量差很大。自然界中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化可以从 -70% 变化至 $+75\%$ (Xiao et al., 2013),主要表现为 ^{10}B 优先进入固相(如黏土矿物的吸附、碳酸盐的共沉淀作用和盐类矿物的析出过程)或(在流动空气条件下)气相(Swihart et al., 1986; Palmer et al., 1987; Spivack and Edmond, 1987; Spivack et al., 1987; Oi et al., 1989; Hemming and Hanson, 1992; Vengosh et al., 1992; Hemming et al., 1995; Liu et al., 2000; Xiao and Wang, 2001; Xiao et al., 2001, 2007, 2008, 2009)。

锂盐极易溶于水,自然界中较难形成锂盐晶体。锂也有两个稳定同位素,分别是 ^6Li (7.5%)和 ^7Li (92.5%),相对质量差也很大。自然界中 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化可以从 -20% 变化至 $+40\%$ (Tang et al., 2007; 万红琼等, 2015)。由于 Li^+ 半径(0.78\AA)与 Mg^{2+} (0.72\AA)、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} (0.77\AA)相近,因此 Li^+ 可以通过类质同象置

换晶格中的这些离子(Vine and Colo, 1975; Cocco et al., 1978; Stoffyn-Egly and Mackenzie, 1984)。与 ^{10}B 优先进入固相相似,轻同位素 ^6Li 也优先进入固相,使得溶液相对富集重的同位素 ^7Li (Chan and Edmond, 1988; Huh et al., 1998; Yamaji et al., 2001; Tomascak, 2004; Tomascak et al., 2016)。

2 盐湖主要地球化学过程的硼、锂同位素变化特征

在盐湖演化过程中,湖泊水体经历了淡水-咸水-卤水三个阶段,其中卤水阶段开始有大量盐类沉积出现(张彭熹等, 1999)。盐湖演化过程,携带着物源硼、锂同位素信息的补给水不断汇入湖盆,湖水中的硼、锂也会被不断从湖水中迁出。迁出的过程包括:湖面蒸发、黏土矿物吸附以及盐类矿物析出等。由于迁出过程涉及物相变化,必然伴随一定的硼、锂同位素分馏。以下将对这些过程中的硼、锂同位素分馏情况进行梳理,讨论其对汇入湖盆的硼、锂物源同位素信息的影响程度。

2.1 湖面蒸发作用

湖面蒸发作用是湖表水以水蒸气或水泡破裂的小雾滴溅射入大气(有风时)的过程,这一过程贯穿整个盐湖的演化(淡水-咸水-卤水)。海水-空气界面的蒸发实验表明,蒸气中会携带一定量的海水硼,并伴有硼同位素分馏(Xiao et al., 2001)。法国雨水中的硼、锂同位素研究也表明,雨水中有一部分硼、锂来自海水(Millot et al., 2010)。

已有盐湖蒸发实验均关注析盐过程的同位素变化(孙大鹏等, 1993; Vengosh et al., 1995; 卿德林等, 2012)。湖面蒸发过程对湖水硼、锂同位素组成的影响可以借鉴海水的水-气界面硼同位素分馏研究。海水实验表明,该过程有两个明显不同的分馏特征,海风环境下受动力学效应控制, ^{10}B 富集于气相(同位素分馏系数 $\alpha=0.9845\sim 0.9986$; Xiao et al., 2001);而无风静海环境则以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 挥发为主, ^{11}B 富集于气相($\alpha=1.0004\sim 1.0067$; Chetelat et al., 2005; Xiao et al., 2007),且温度越高,气相的 $\delta^{11}\text{B}$ 值越高(Chetelat et al., 2005)。

然而,无论是海水蒸发实验还是不同介质溶液的蒸发实验均表明,蒸发失水过程引起的溶液硼损失可以忽略(一般小于0.1%; Hemming and Hanson, 1994; Chetelat et al., 2005; Gaillardet et al., 2001; Xiao et

al., 2007)。具有一定挥发性的硼尚且如此(Gast and Thompson, 1959; Gaillardet et al., 2001),不具有挥发性的锂受水-气界面蒸发的影响应该更小。由此可以推断,盐湖演化过程中,尽管湖面蒸发作用会伴有一定同位素分馏,但不会造成湖水中硼、锂元素明显损失和同位素组成的变化。

2.2 黏土矿物吸附作用

2.2.1 黏土矿物对硼的吸附作用

从海洋环境研究来看,黏土矿物对硼的吸附是一个快速、可逆和平衡分馏的同位素地球化学过程(Bassett, 1976; Keren and Mezuman, 1981, Palmer et al., 1987)。Hingston et al.(1972)和 Bassett(1976)认为,硼是通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面位与 H_2O 和 OH^- 发生配位交换,并与结构阳离子形成部分共价键而吸附在黏土矿物上的。Keren和Mezuman(1981)不排除这种配位交换的可能性,但他们认为黏土矿物对硼的吸附作用更符合现象方程。现象方程假设 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 OH^- 竞争同一吸附位。由于三者与黏土的亲和系数(K)呈现 $K_{\text{B}(\text{OH})_3} < K_{\text{B}(\text{OH})_4^-} < K_{\text{OH}^-}$ 的关系,使得被吸附硼量随溶液pH值呈规律性变化,即随着pH值逐渐增大,被吸附硼量也增大;但当pH值大于9时,由于此时 OH^- 量大于 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,亲和系数更大的 OH^- 竞争了吸附位,使得被吸附硼量快速减小。pH值对黏土矿物硼吸附的影响已被许多实验一致证明(Goldberg & Glaubig, 1986; Goldberg et al., 1993a, 1993b)。

海水与海相黏土的硼同位素研究发现,温度(5~40℃)对硼同位素分馏没有明显影响,与硼分配系数呈负相关(Palmer et al., 1987);随着pH值(6.65~8.45)增大,硼分配系数增大,硼同位素分馏减小(Bassett, 1976; Keren and Mezuman, 1981; Palmer et al., 1987)。Palmer et al.(1987, 1992)认为,这是由于相比于不发生配位变化的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,引起配位变化的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 会引起较大的硼同位素分馏。

无论是盐湖-咸水湖还是海水,黏土矿物吸附引起的硼同位素分馏是一致的(表1),均是 ^{10}B 优先进入黏土矿物;然而与海水相比,盐湖-咸水湖的硼同位素分馏非常小。柴达木盐湖黏土矿物的硼含量仅为0.04~2.45 mg/kg(Shirodkar and Xiao, 1997),不仅远小于对应的湖水,而且也小于海相黏土(9.7~29.0 mg/kg, Spivack et al., 1987)。刘卫国等(1999)也发现卤水蒸发过程中黏土矿物对硼的吸附作用并不明显。由此可以推断,在咸水和卤水阶段

表 1 海水和盐湖卤水中黏土矿物吸附的硼同位素分馏系数

Table 1 Boron isotopic fractionation factor (α) during adsorption of boron on clay in seawater and salt lake brine

编号	研究对象	分馏系数 α	文献出处
1	海水与沉积物	0.975, 0.976	Spivack et al., 1987; Palmer et al., 1987
2	柴达木盐湖-咸水湖与对应沉积物	0.987~0.998	Shirodkar and Xiao, 1997; 肖应凯等, 1999
3	大柴旦卤水与沉积物	0.987~0.992	Xiao et al., 1992
4	卤水与沉积物模拟吸附实验	0.982~0.999	Xiao and Wang, 2001(不包括负分馏)
5	尕斯库勒湖(青海湖旁边)与湖底淤泥	0.985	孙大鹏等, 1993

黏土矿物吸附对水体 $\delta^{11}\text{B}$ 值的影响非常小。

盐湖-咸水湖吸附作用引起的硼同位素分馏较小,很可能与湖水的地球化学特征有关。已有研究表明,柴达木盐湖的盐度一般是海水 10 倍以上,而且普遍富硼,盐沉积丰富(张彭熹, 1987)。湖水的高盐度会增加离子的竞争吸附,进而降低硼的吸附效率;湖水富硼会降低硼的吸附比例;而丰富的盐沉积会阻碍湖水与黏土矿物的充分接触,降低吸附效率。据此我们推断,可能仅淡水阶段有利于黏土矿物的硼吸附;但淡水阶段硼含量也是最低的,因此被黏土矿物吸附的硼含量也最低,硼的吸附效率也最差。

2.2.2 黏土矿物对锂的吸附作用

从海洋环境研究来看,黏土矿物并不是普遍富锂,锂的富集与镁富集有关(Tardy et al., 1972; Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)。除了吸附于黏土矿物表面,锂还可以通过类质同象替换镁而进入富镁黏土矿物(如蒙脱石和绿泥石)的结构八面体位,或作为可交换阳离子吸附于层间位,以补偿锂-镁异价置换引起的电荷不平衡(Calvet and Prost, 1971; Tardy et al., 1972; Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984; Berger et al., 1988; Anderson et al., 1989; Chan et al., 1992; Vigier et al., 2008; Hindshaw et al., 2019)。无论是进入晶格作为结构锂还是位于矿物表面和层间的吸附锂,都是轻同位素(^6Li)从海水中优先被迁移(Chan et al., 1992, 2006; Zhang et al., 1998; Tomascak, 2004)。

在盐湖的演化过程中,湖水锂会以吸附锂形式被黏土矿物迁出。吸附实验表明,锂的吸附平衡时间很短(1 min~17 h, Pistiner and Henderson, 2003; 吴雅琴和赵志琦, 2011; Li and Liu, 2020, 2022; 赵越等, 2022)。因此,黏土矿物与对应时期湖水应达到了锂的吸附平衡。

关于黏土矿物吸附的锂同位素分馏, Li and Liu(2020, 2022)开展的高岭石和蒙脱石系统实验表

明,高岭石与溶液的锂同位素分馏系数 α 为 0.992,蒙脱石为 0.995。但在天然蒙脱石样品(纯度 96%)的吸附实验中,45% 的溶液锂被吸附,溶液的锂同位素组成仍保持不变(Pistiner and Henderson, 2003)。这表明蒙脱石吸附过程的锂同位素分馏很小。

探讨黏土矿物吸附是否对溶液锂同位素组成产生影响,除了考虑锂同位素分馏大小以外,还需要评价黏土对溶液锂的吸附比例。有学者从溶液锂含量、盐度、固液比和 pH 值等方面研究了吸附比例的影响因素,为进一步探讨盐湖演化过程黏土吸附的锂同位素变化奠定了基础(吴雅琴和赵志琦, 2011; Li and Liu, 2020, 2022; 赵越等, 2022)。

溶液锂含量实验表明,随着溶液锂含量增大,黏土矿物的锂含量也增大,但吸附比例降低,对应溶液的锂同位素变化减小(吴雅琴和赵志琦, 2011; Li and Liu, 2020, 2022; 赵越等, 2022)。从溶液锂含量变化来看,同一盐湖在蒸发浓缩过程中,随着锂含量增大,黏土的锂吸附比例是降低的,对湖水锂同位素组成的影响是减小的;对于不同盐湖,富锂盐湖相比于贫锂盐湖,尽管黏土吸附的锂含量相对更大,但由于吸附比例更低,富锂盐湖锂同位素组成受吸附作用影响更小。

盐度实验表明,随着离子强度增大,伊利石、蒙脱石的锂含量和吸附比例降低,溶液 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化减小(Li and Liu, 2022; 赵越等, 2022)。赵越等(2022)实验中高岭石与伊利石、蒙脱石相同,但 Li and Liu(2022)实验中高岭石锂吸附受盐度变化影响很小,可能是由于实验条件差异对高岭石影响的缘故。从盐度变化来看,在淡水-咸水-卤水的盐湖演化过程中,随着盐度增大造成吸附位竞争离子增多,大部分黏土矿物对溶液锂的吸附能力是降低的;进入卤水阶段,不仅盐度远高于上述盐度实验(至少 10 倍),而且大量盐沉积还会阻隔黏土与卤水锂的有效接触。由此可见,黏土锂吸附作用主要发

生在淡水阶段,即黏土吸附的影响并非是贯穿盐湖演化始终的重要锂迁移过程。

pH值实验表明,随着水体pH值(4~9)增大,伊利石的锂吸附比例没有明显变化;蒙脱石的锂吸附比例则逐渐增大;高岭石的锂吸附比例在pH=6时达到最大,随后又逐渐降低(赵越等, 2022)。但Li and Liu(2020)实验中高岭石的吸附比例是呈线性增加的(从11%增至92%),溶液的锂同位素组成也显著增大。

固液比(5~30 g/L)实验表明,随着固液比增大,黏土矿物的锂含量和吸附比例逐渐增大(吴雅琴和赵志琦, 2011; 赵越等, 2022)。然而,相对于盐湖成矿的时间尺度,盐湖演化过程引起湖水明显固液比变化的很可能只是短时间的偶然事件,如洪水补给等。此外,由于沉积压实作用,固液比的变化还可能体现在湖底沉积物剖面中,顶部沉积物的固液比应是最小的。由此可见,对于盐湖演化过程,固液比变化对湖底黏土锂吸附的影响很小。

需要说明的是,考虑到分析精度以及凸显各影响因素的影响效果,上述实验使用的固液比都异常高(一般 $\geq 5\text{g/L}$, Millot and Girard, 2007; 吴雅琴和赵志琦, 2011; Li and Liu, 2020, 2022; 赵越等, 2022),远高于海水和湖水环境,以至形成黏土具有很强的锂吸附能力甚至可以引起溶液锂同位素组成发生明显变化的假象。结合湖水的固液比环境,黏土锂吸附对湖水锂同位素组成的影响应该很小。主要有以下两方面原因。

(1) 吸附锂含量与吸附比例

赵越等(2022)研究表明高价态离子会先于低价态离子被黏土矿物吸附;同一离子价态时,吸附亲和力随水合离子半径减小而增大。因此,相对水中其他主要阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+),黏土矿物对锂的吸附亲和力最弱,吸附能力也最弱(Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)。早期实验也证实固液比为1 g/L时,海水的锂含量(0.17 mg/L)不受黏土吸附影响(Stoffyn-Egli and Mackenzie, 1984)。这与Huh et al.(1998)关于吸附作用仅对极低锂含量河水有明显影响的观点相一致。由此可见,在更低固液比和更高锂含量的湖水环境下,黏土矿物吸附的锂含量和吸附比例会非常低。

(2) 锂同位素分馏

实验研究表明,吸附比例在10%~20%时,绿泥石溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值增加3.8‰(Millot and Girard,

2007);蒙脱石(吸附比例达45%)和伊利石溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化接近于零(Pistiner and Henderson, 2003; Millot and Girard, 2007);25%~28%溶液锂被吸附时,高岭石对应溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值仍在分析误差范围内(Li and Liu, 2022)。以柴达木盐湖为例,其湖底黏土矿物主要有58%~78%伊利石、11%~42%高岭石和11%~17%绿泥石(Shirodkar and Xiao, 1997)。由此可见,盐湖中大部分黏土矿物的锂吸附并不影响湖水锂同位素组成。

综上所述,黏土矿物的硼、锂吸附主要发生在淡水时期,并不是贯穿盐湖演化的始终,其对盐湖硼、锂同位素组成的影响非常有限。特别是富硼、锂盐湖,不仅黏土矿物的吸附比例低,而且吸附比例还会被丰富的物源补给所抵消和补偿。因此,对于富硼、锂盐湖黏土矿物吸附对湖水硼、锂同位素组成的影响可以忽略。

2.3 盐类矿物析出

盐类沉积是从盐湖卤水溶液中析出的化学沉积物(张彭熹等, 1999)。不同盐矿物的硼、锂同位素分馏系数和硼、锂含量一般不同。盐矿物析出对卤水硼、锂同位素组成的影响既与各种盐矿物的同位素分馏系数有关,也与参与析出的硼、锂元素量占比有关。其中,后者取决于盐矿物的硼、锂含量和沉积量。盐矿物的沉积量与盐湖的水化学类型有关,可通过盐沉积特征进行定性判断。

盐湖的盐沉积特征取决于盐湖的水化学类型以及盐矿物的溶解度(张彭熹等, 1999)。依据溶解度大小,盐矿物会按照碳酸盐-硫酸盐-氯化物的顺序从湖水中析出(张彭熹等, 1999)。而不同水化学类型的盐湖,主要沉积的盐矿物是不同的。盐湖的水化学类型可以分为碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型(张彭熹, 1987; 郑绵平等, 1989)。

柴达木盐湖只有硫酸盐和氯化物型,缺失碳酸盐型,其盐沉积以析出大量石盐和芒硝为特征、缺少厚层碳酸盐,氯化物型盐湖还缺失硫酸盐沉积(张彭熹, 1987; 张彭熹等, 1999)。因此,石盐和芒硝的硼、锂同位素分馏规律对柴达木盐湖硼、锂同位素特征具有决定性影响。西藏盐湖为硫酸盐和碳酸盐型,缺失氯化物型,除芒硝和石盐之外,碳酸盐型盐湖还以大量碳酸盐沉积为特征(张彭熹等, 1999)。此外,西藏的富硼盐湖还常见有固体硼酸盐沉积(张彭熹等, 1999)。

为了解盐矿物析出对盐湖卤水硼、锂同位素组

成的影响,按照析盐顺序对现有已知盐矿物的硼、锂同位素研究成果进行梳理,从而为总结不同水化学类型盐湖的硼、锂同位素变化规律以及揭示其对应的示踪研究方法提供理论依据。

2.3.1 碳酸盐矿物析出的影响

如果湖水的 HCO_3^- 远大于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量,其析出的碳酸盐以碳酸钙为主,对应的盐类矿物为文石和方解石,代表性资源型盐湖如当雄错和扎布耶 (Tucker and Wright, 1990; 张彭熹等, 1999; 郑喜玉等, 2002; Lü et al., 2013)。如果湖水的 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量相接近,则析出高镁方解石或者碳酸镁(如水菱镁矿),如班戈的水菱镁矿厚 1~7m (Tucker and Wright, 1990; 张彭熹等, 1999; 郑喜玉等, 2002; Li et al., 2022a, 2022 b)。碳酸盐矿物的硼、锂同位素分馏规律对碳酸盐型盐湖的硼、锂同位素组成具有决定性影响。

(1) 文石和方解石析出的硼同位素分馏

海相碳酸钙的硼同位素组成与海水 pH 值有关,相关的理论和应用研究成果非常丰富 (Hemming and Hanson, 1992; Hemming et al., 1995, 1998; Sanyal et al., 2000; Allen et al., 2011; Branson 2018)。随着研究深入,研究者逐渐发现大多数生物碳酸钙(如孔虫贝壳或珊瑚骨骼)的硼同位素组成并非与海水 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 $\delta^{11}\text{B}$ 值一致,可能还受到 $\text{B}(\text{OH})_3$ 掺入的影响,且相关研究至今还未有较好的解释 (Xiao et al., 2006, 2008; He et al., 2013; Mavromatis et al., 2015, 2021; Noireaux et al., 2015; Kaczmarek et al., 2016; Balan et al., 2018; Saldi et al., 2018; Wang et al., 2018; Farmer et al., 2019; Kobayashi et al., 2020; Henehan et al., 2022; Gu et al., 2023)。

近年的理论模拟和实验室沉淀实验表明:①方解石比文石情况更为复杂,具有较大的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 比例变化,且与溶液 pH 值无关,文石则仅以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 为主;②相似条件下,文石比方解石具有明显更高的硼含量和更低的硼同位素分馏值(两者 $\Delta_{\text{carbonate-solution}}$ 分别为 -24.2% ~ -13.9% 和 -16.7% ~ -10.2% ; Noireaux et al., 2015);③随着溶液 pH 值增大,文石和方解石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值明显增大,硼的分配系数也增大;④从碳酸钙晶体表面到晶格的掺入过程,存在一定以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 为主的硼同位素分馏;⑤晶体结构(文石和方解石)和溶液 pH 值是控制硼同位素分馏的主要影响因素,其次沉淀速率和温度也有一定影响 (He et al., 2013; Mavromatis et al., 2015,

2021; Noireaux et al., 2015; Kaczmarek et al., 2016; Balan et al., 2018; Saldi et al., 2018; Wang et al., 2018; Farmer et al., 2019; Henehan et al., 2022)。

尽管硼进入碳酸钙的机制仍不明确,最新研究结果与早期发表数据还存在不一致性 (Hemming and Hanson, 1992; Lécuyer et al., 2002),但是碳酸钙(文石和方解石)与析出水体之间的硼同位素分馏较大且以 ^{10}B 优先进入固相是确定的。柴达木盐湖碳酸钙的硼同位素组成也符合这一规律。如大柴旦文石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 -8.10% ,对应的湖表卤水为 5.84% (Xiao et al., 1992)。此外,虽然海水硼含量较低 (4.3×10^{-6} ~ 4.5×10^{-6} ; Faure, 1991; Vengosh et al., 1992; Hemming and Hanson, 1992),但现代海相碳酸钙的硼含量普遍较高,约 10×10^{-6} ~ 70×10^{-6} (Pagani et al., 2005),表明碳酸钙具有较好的迁移固硼能力。

尽管碳酸钙的硼同位素分馏较大、硼含量较高,但是海水的室内外蒸发析盐实验一致表明,经历了碳酸钙和石膏析出,直至石盐析出阶段,海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值基本不变,即直至石盐沉淀时,卤水的硼同位素组成仍不受控于蒸发析盐过程 (Vengosh et al., 1991a, 1992)。造成这一情况很可能与海水碳酸钙的析出量有关。海水的水化学类型为硫酸盐型,硫酸盐型卤水的盐沉积以缺少大量碳酸盐为特征 (张彭熹, 1987; 张彭熹等, 1999)。因此,海水应该与硫酸盐型盐湖相似,碳酸钙在整个盐沉积总量的占比非常小,造成其迁移的硼量占比也很有限,不足以引起对应水体 $\delta^{11}\text{B}$ 值的明显变化。由此可推断,同样缺乏碳酸盐沉积的氯化物型盐湖,硼同位素组成很可能也不受碳酸钙析出的影响。

在西藏,一些富硼、锂盐湖是具有厚层碳酸钙沉积的碳酸盐型盐湖。如当雄错黏土碳酸钙沉积量大,硼含量较高 (47.5×10^{-6} ~ 264×10^{-6} ; Lü et al., 2013)。考虑到碳酸钙较大的硼同位素分馏,这类盐湖在经历碳酸钙析出之后,卤水的硼同位素组成应该明显增大。如 Gu et al. (2023) 做了富硼溶液的方解石硼同位素分馏实验,当母液 $\text{B} \leq 100 \times 10^{-6}$ 时,方解石析出迁移了母液硼量的 10%、7% 和 5%,残余溶液硼同位素组成分别增大 3.3%、2.1% 和 1.6%。

(2) 文石和方解石析出的锂同位素分馏

室内蒸发实验表明,盐度和温度对文石和方解石的锂同位素分馏影响很小;两者均优先迁移 ^6Li ,文石和方解石与溶液的锂同位素分馏值 ($\Delta^7\text{Li}_{\text{CaCO}_3\text{-溶液}}$)

分别为-11‰和-3‰~-8‰(Marriott et al., 2004a, 2004b)。其中,文石的锂同位素分馏似乎并不依生长条件发生明显变化。如Gabitov et al. (2011)模拟海水环境的文石沉淀实验,其锂同位素分馏值为-10.5‰~-7.7‰;巴哈马海底钻孔的顶部样品,文石与海水的锂同位素分馏值为-9.6‰±0.6‰(Von Strandmann et al., 2019);石笋生长的模拟实验,文石的锂同位素分馏值为-10.7±0.5‰(Day et al., 2021)。然而,早期研究曾提到死海文石样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值为13.1‰,低于现今死海达21‰(Huh et al., 1998)。依据上述最新研究重新分析这一早期数据,文章推测如此大的锂同位素分馏很可能是由于该文石样品与现今死海之间没有成因联系。

Marriott et al. (2004a, 2004b)的两次实验,文石数据非常一致,而方解石的锂同位素分馏值相差约5‰。这表明相比于文石,方解石受生长条件影响相对显著。Füger et al. (2022)的最新研究工作发现,沉积速率越大、溶液pH值越低,方解石的锂同位素分馏会越大;其中,在相似速率情况下($10^{-7.8}\sim 10^{-7.6}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$),随pH值降低,锂同位素分馏值从-1.8‰(pH=9.5)可以降至-5.3‰(pH=6.5)。

不同方解石析出的模拟实验, $\Delta^7\text{Li}_{\text{方解石-海水}}$ 值的变化范围比较大。如Seyedali et al. (2021)开展球霏石重结晶方解石的锂同位素分馏研究, $\Delta^7\text{Li}_{\text{方解石-溶液}}$ 值为-6+2‰,甚至出现方解石比溶液更富 ^7Li 的情况。可推测这一方面可能是由于pH值越低球霏石重结晶方解石的速率会越快,造成pH值的正相关现象中叠加了速率的影响,使得 $\Delta^7\text{Li}$ 变化范围较大;另外,方解石富 ^7Li 可能与重结晶的微环境影响有关,例如有可能发生了球霏石锂本底不可忽略的情况。此外,Day et al. (2021)模拟溶洞石笋(方解石)生长过程锂同位素分馏,其 $\Delta^7\text{Li}_{\text{方解石-溶液}}$ 值较大,为-8.5±2‰,可推测实验数据与实际样品之间的分馏程度差距可能与水化学差异有关。

对于自然界中的实测样品,方解石与对应水体的锂同位素分馏值一般较小。如大西洋海底钻孔的顶部沉积物,方解石与海水的 $\Delta^7\text{Li}_{\text{方解石-海水}}$ 值为-6.1‰±1.3‰(Von Strandmann et al., 2019);以色列石笋(方解石)的分馏值为-5.2‰~-3.6‰(Von Strandmann et al., 2017);美国莫诺湖(Mono Lake)的现代碳酸盐与对应水体的 $\delta^7\text{Li}$ 值相差也很小(~3‰; Tomascak et al., 2003),与方解石分馏相一致。

硫酸盐型盐湖的pH值为中性或弱碱性

(7.0~8.9),氯化物型盐湖则多为弱酸性(4.4~6.7)(张彭熹, 1987; 肖应凯等, 1999)。可以推断,氯化物型盐湖碳酸钙的锂同位素分馏会相对较大($\Delta^7\text{Li}\geq 5\%$)。然而如前所述,这两种类型盐湖均缺少大量碳酸钙沉积。更何况碳酸钙的锂同位素分馏远小于硼同位素,因此这两类盐湖的碳酸钙沉淀都不会伴有湖水锂同位素组成的明显变化。

碳酸盐型盐湖一般具有较高的pH值,如当雄错9.41~9.49,扎布耶pH值为9.15~9.31,杜佳里pH值为9.58(郑喜玉等, 2002; Lü et al., 2013; 余疆江等, 2015)。由于较高pH值下碳酸钙的锂同位素分馏很小(一般小于2‰; Seyedali et al., 2021; Füger et al., 2022),因此碳酸盐型盐湖碳酸钙的锂同位素分馏可能也很小。此外,与海相碳酸钙较高的硼含量不同,海相碳酸钙的锂含量非常低,以至于不足以作为海水的锂汇(Füger et al., 2022)。因此,对于碳酸钙沉积的碳酸盐型盐湖,尽管沉积量较大但碳酸钙的锂迁移能力低、分馏程度也小,大量碳酸钙析出可能只引起湖水 $\delta^7\text{Li}$ 值的略有增大(<2‰)。

(3)水菱镁矿析出的硼、锂同位素分馏

水菱镁矿($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)是碳酸盐型盐湖常见的水合碳酸镁矿物(Lin et al., 2017),在西藏盐湖中分布较广,一些硫酸盐型盐湖也有相当程度沉积,如西藏的色林错和拉果错(Goto et al., 2003; Li et al., 2022a)。

水菱镁矿的硼同位素分馏可以从湖水的天然蒸发析盐实验中得到。青海湖蒸发过程中,水菱镁矿与对应卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为13.59‰和15.43‰(孙大鹏等, 1993),硼同位素分馏系数为0.998。在水菱镁矿析出前后,青海湖及子湖尕斯库勒湖的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别仅增加1.49‰和0.4‰。(孙大鹏等, 1993)。青海湖及其子湖尕斯库勒湖均为硫酸盐型(孙大鹏等, 1991)。结合硫酸盐和氯化物型盐湖的沉积特征,上述蒸发实验表明,水菱镁矿析出对硫酸盐和氯化物型盐湖的硼同位素组成影响可以忽略。

水菱镁矿的硼含量较高。如班戈新、老水菱镁矿的硼含量为 160×10^{-6} 和 100×10^{-6} ,班戈卤水硼含量为 $817\times 10^{-6}\sim 1113\times 10^{-6}$ (Li et al., 2022b)。现今淡化的杜佳里湖水的硼含量 92×10^{-6} (余疆江等, 2015),水菱镁矿硼含量为 $16.6\times 10^{-6}\sim 26.2\times 10^{-6}$ (Lin et al., 2019)。由此可见,以水菱镁矿沉积为主的碳酸盐型盐湖,水菱镁矿沉积量大,硼含量高,对湖水硼的迁移量会较大。尽管硼同位素分馏较小,但这类盐湖水菱

镁矿析出可能会引起卤水硼同位素组成略有增大 ($<2\text{‰}$)。

由于 Li^+ 和 Mg^{2+} 具有相似的离子半径和地球化学行为, 水菱镁矿应该与富镁黏土矿物相似, 具有较高的锂含量。如班戈新、老水菱镁矿锂含量为 100×10^{-6} 和 40×10^{-6} , 班戈新水的锂含量为 $125 \times 10^{-6} \sim 198 \times 10^{-6}$ (Li et al., 2022b); 淡化的杜佳里湖水的锂含量为 10×10^{-6} (余疆江等, 2015), 菱镁矿锂含量为 $18.5 \times 10^{-6} \sim 25.6 \times 10^{-6}$ (Lin et al., 2019)。由此可见, 以水菱镁矿沉积为主的碳酸盐型盐湖, 由于沉积量大, 锂含量高, 水菱镁矿析出对湖水锂的迁移量会比较大, 造成湖水 $\delta^7\text{Li}$ 值的明显增大。但由于目前尚缺乏水菱镁矿的锂同位素分馏研究数据, 因此其对以水菱镁矿沉积为主的碳酸盐型盐湖的锂同位素影响程度还需进一步研究。

需要说明的是, 卤水析盐后期会有大量镁盐析出, 如泻利盐 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、光卤石 ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和杂卤石 ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等。不同水化学类型的卤水对应形成不同的镁盐矿物。由于 Li^+ 与 Mg^{2+} 相似的地球化学行为, 因此与水菱镁矿情况相似, 镁盐析出也必然伴有大量锂元素的迁移, 进而造成晚期卤水或老卤中的 $\delta^7\text{Li}$ 值明显增大。析盐晚期卤水锂同位素的这一变化与硼同位素非常相似 (Vengosh et al., 1992)。

2.3.2 石膏析出的影响

石膏析出的硼、锂同位素分馏尚未有直接数据, 但其分馏规律和影响程度可以从一些间接研究中获得。从石盐析出的硼同位素分馏实验来看 (表 2), 蒸发析盐过程, 纯石盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与析出卤水的硼同

表 2 石盐蒸发实验硼含量和硼同位素组成 (据 Liu et al., 2000 修改)

Table 2 Boron concentrations and isotopic compositions in rock salt evaporation experiments (revised after Liu et al., 2000)

	卤水		石盐		α
	B/ ($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{11}\text{B}/ \text{‰}$	B/ ($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{11}\text{B}/ \text{‰}$	
实验-1(纯石盐)	677	10.9	4.4	10.8	0.9999
	710	11.2	8.0	10.7	0.9995
	1120	11.0	12.2	10.8	0.9999
	2871	10.8	39.7	10.9	1.0000
实验-2(含石膏石盐)	585	11.1	6.9	10.8	0.99996
	712	10.6	12.4	9.2	0.9987
	1038	10.5	17.7	7.1	0.9966
	2303	11.0	48.0	7.8	0.9965

位素组成相一致; 而在石膏影响下, 含石膏石盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值会逐渐降低 (从 10.8‰ 降至 7.8‰)。这表明石膏的共沉淀作用优先迁移水体中 ^{10}B , 但分馏程度比较小, 类似于卤水阶段的黏土矿物。

石膏析出对盐湖卤水硼、锂同位素组成的影响, 还可以从其硼、锂含量进行推测。早期研究发现, 大柴旦石膏中仅含微量硼、锂 (分别为 24×10^{-6} 和 10×10^{-6} ; 李家桢, 1994), 远小于对应的盐湖卤水 (分别为 469.8×10^{-6} 和 84.9×10^{-6} ; 张彭熹, 1987)。南美锂三角的富锂盐湖 (De Olaroz) 石膏层的锂含量仅为 3×10^{-6} (Garcia et al., 2020)。由此可见, 石膏析出不会引起卤水硼、锂元素的大量迁移, 对盐湖硼、锂同位素组成的影响可以忽略。

2.3.3 石盐析出的影响

大部分柴达木盐湖处于石盐析出阶段, 石盐也是柴达木盐湖主要盐沉积矿物之一 (张彭熹, 1987; 张彭熹等, 1999)。很多盐湖都含有几米到十几米厚的石盐沉积, 如大柴旦、一里坪和东、西台吉乃尔盐湖、涩聂湖、别勒滩、察尔汗等 (张彭熹, 1987; Fan et al., 2015)。

从元素化学分析来看, 即使富硼、锂盐湖, 其石盐的硼、锂含量仍非常低。如一里坪石盐的硼、锂含量分别为 20×10^{-6} 和 3×10^{-6} ; 大柴旦为 $15 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6}$ 和 $21 \times 10^{-6} \sim 28 \times 10^{-6}$ (张彭熹, 1987; 李家桢, 1994); 察尔汗石盐的硼含量为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 21.7 \times 10^{-6}$ (Fan et al., 2015)。这些样品与室内实验的石盐特征相一致 (表 2), 表明石盐析出不会引起卤水硼、锂发生大量迁移。

从石盐的硼、锂同位素研究来看, 石盐的硼、锂同位素组成与形成卤水的特征相一致, 即石盐析出不会发生明显的硼、锂同位素分馏 (Liu et al., 2000; Godfrey et al., 2013)。如美国莫诺湖的泉水、大苏打湖湖水和欧文斯谷泉水的 $\delta^7\text{Li}$ 值 (30.6‰ 、 21.9‰ 、 30.5‰) 均与对应的石盐盐壳特征相一致 (石盐盐壳的 $\delta^7\text{Li}$ 值分别为 31.8‰ 、 22.8‰ 和 32.6‰ ; Tomascak et al., 2003), 表明石盐析出没有锂同位素分馏。由此可以推断, 即使柴达木盐湖拥有厚层的石盐沉积, 但是这些石盐对盐湖硼、锂同位素组成的影响可以忽略。

2.3.4 无水芒硝和芒硝析出的影响

孙大鹏等 (1993) 曾对青海湖的子湖——尕海, 进行天然蒸发析盐过程硼同位素组成变化研究。在石盐析出和随后的石盐与无水芒硝共同析出阶

段, 对应卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 14.91‰ 和 15.03‰ (孙大鹏等, 1993)。这一研究结果表明无水芒硝析出对卤水硼同位素组成可能不产生明显影响。

美国内华达州干盐滩蒸发盐的元素分析表明, 无水芒硝仅赋存少量锂 ($\text{Li}=21\times 10^{-6}$), 并且与形成卤水之间的锂同位素分馏也很小 ($\approx 3\%$; Araoka et al., 2014)。因此, 无水芒硝析出对于盐湖锂同位素组成的影响可能也非常小。

芒硝是柴达木盐湖主要盐沉积矿物之一(张彭熹, 1987; 张彭熹等, 1999), 因此其析出过程的硼、锂地球化学行为对柴达木盐湖的硼、锂同位素特征具有重要影响。西藏富硼、锂盐湖——当雄错, 其湖底卤水硼、锂含量高达 1213.0×10^{-6} 和 491.0×10^{-6} (北京绵平盐湖研究院, 2006), 而现今湖底芒硝的硼、锂含量仅为 12.7×10^{-6} 和 16.2×10^{-6} 。这一数据表明, 芒硝析出不会引起卤水硼、锂元素的大量迁移, 进而也不会对卤水硼、锂同位素组成产生明显影响。

2.3.5 硼酸盐矿物析出的影响

自然界可以形成多种硼酸盐矿物。它们的硼同位素组成与物源、卤水 pH 值以及同位素的简化配分函数比等有关(Oi et al., 1989), 并且其 $\delta^{11}\text{B}$ 值均小于或等于形成卤水(Swihart et al., 1986; Oi et al., 1989; 肖应凯等, 1999; 王庆忠等, 2001)。如硼砂的 $\delta^{11}\text{B}$ 值等于形成卤水(Oi et al., 1989), 而钠硼解石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值则小于形成卤水, 对应的分馏系数为 0.996 (Oi et al., 1989; Wang et al., 2018)。尽管大部分硼矿物与形成卤水之间存在一定的硼同位素分馏, 但是 Oi et al. (1989) 认为除非析出硼量相比卤水硼量不可忽略, 一般硼矿物的析出不影响卤水的硼同位素组成。

柴达木盆地拥有大量固体硼矿沉积的盐湖只有大、小柴旦(高春亮等, 2009), 小柴旦与大柴旦的硼矿成因完全不同。大柴旦的湖水很浅, 只有 0.2~0.7 m(张彭熹, 1987)。硼矿析出发生在湖底晶间卤水中, 造成高固液比的晶间卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值略有增大(7.3‰~9.8‰), 但深水区湖表卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不受硼矿析出的影响(2.5‰~5.8‰; Xiao et al., 1992)。由此可见, 一般情况下硼酸盐矿物析出对湖表卤水硼同位素组成的影响非常小。

3 不同水化学类型盐湖的硼、锂同位素变化规律与示踪方法

盐湖的水化学类型决定了盐湖的盐沉积特征,

盐沉积的主要盐类矿物则指示了盐湖主要的硼、锂元素迁移及同位素分馏的地球化学过程。因此, 根据上述盐矿物的硼、锂同位素分馏特征, 可以总结不同水化学类型盐湖的硼、锂同位素变化规律与示踪应用方法。下面将依据硼、锂元素及其同位素的质量平衡原理, 对不同水化学类型盐湖进行阐述。

3.1 硫酸盐和氯化物型盐湖

考虑到盐湖硼、锂元素补给与迁移的地球化学演化过程, 可以建立一般盐湖系统硼、锂元素及其同位素的质量平衡公式:

$$I = E + S_c + S_s + L \quad (1)$$

$$I \cdot \delta_i = E \cdot \delta_e + S_c \cdot \delta_c + S_s \cdot \delta_s + L \cdot \delta_l \quad (2)$$

其中, I—物源补给; E—湖面蒸发; S_c —黏土矿物沉积; S_s —盐沉淀; L—盐湖卤水中的硼、锂量; δ_i —物源补给; δ_e —湖面蒸发; δ_c —黏土矿物沉积; δ_s —盐沉淀; δ_l —盐湖卤水的硼、锂同位素组成。如前所述, 湖水的蒸发和黏土矿物的吸附作用均不会引起盐湖硼、锂元素的显著迁移, 因此这两个过程的硼、锂迁移量可以忽略(即 $E=0$, $S_c=0$)。上述公式可以简化为:

$$I = S_s + L \quad (3)$$

$$I \cdot \delta_i = S_s \cdot \delta_s + L \cdot \delta_l \quad (4)$$

由此可见, 一般盐湖卤水的硼、锂同位素组成(δ_l)相对于物源补给特征(δ_i)的变化取决于盐沉积作用的影响(S_s 和 δ_s), 即盐沉积迁移的硼、锂量及其同位素分馏大小。由于盐湖的主要盐沉积特征取决于盐湖的水化学类型, 因此相同水化学类型盐湖具有相对一致的硼、锂同位素变化规律。

对于硫酸盐和氯化物型盐湖(如柴达木盐湖), 由于其主要盐沉积矿物(芒硝和石盐)均不会造成较大的硼、锂元素迁移(即石盐和芒硝的 $S_s=0$), 并且石盐析出不会引起硼、锂同位素分馏, 因此这两种类型盐湖的质量平衡公式可以简化为:

$$I = L \quad (5)$$

$$\delta_i = \delta_l \quad (6)$$

公式(5)和(6)表明, 硫酸盐和氯化物型盐湖的硼、锂同位素组成(δ_l)与物源补给特征(δ_i)相一致, 直接反映了硼、锂物源的特征(表3)。

3.2 碳酸盐型盐湖

除具有丰富的芒硝和石盐沉积外, 相比于硫酸盐和氯化物型盐湖, 碳酸盐型盐湖还具有厚层的碳

表 3 不同水化学类型盐湖的硼、锂同位素变化特征

Table 3 The characteristics of boron and lithium isotopes in salt lakes of different hydrochemical types

水化学类型	主要盐沉积	硼、锂同位素特征	代表盐湖
硫酸盐型	芒硝+石盐	$\delta_1 = \delta_2$	大柴旦, 一里坪, 东台, 西台等
氯化物型	芒硝+石盐	$\delta_1 = \delta_2$	察尔汗, 钾湖, 巴仑马海等
碳酸盐型	碳酸钙+芒硝+石盐	$\delta^{11}\text{B}_1 > \delta^{11}\text{B}_2$; $\delta^7\text{Li}_1 - \delta^7\text{Li}_2 < 2\text{‰}$	扎布耶, 当雄错
碳酸盐型	碳酸镁+芒硝+石盐	$\delta^{11}\text{B}_1 - \delta^{11}\text{B}_2 < 2\text{‰}$; $\delta^7\text{Li}_1$ 与 $\delta^7\text{Li}_2$ 关系待定	班戈错

酸盐沉积。由于芒硝和石盐的影响可以忽略, 因此碳酸盐的矿物类型及其分馏特征对碳酸盐型盐湖的硼、锂同位素变化具有决定性作用。对于碳酸盐型盐湖, 平衡公式(3)和(4)可以表述为:

$$I = S_{\text{CO}_3} + L \quad (7)$$

$$I \cdot \delta_1 = S_{\text{CO}_3} \cdot \delta_{\text{CO}_3} + L \cdot \delta_l \quad (8)$$

其中, S_{CO_3} —碳酸盐沉积的硼、锂量; δ_{CO_3} —碳酸盐的硼、锂同位素组成。如前所述, 碳酸盐矿物沉积主要有两种: 一种是以班戈为代表的水菱镁矿沉积, 另一种是以扎布耶和当雄错为代表的碳酸钙(方解石和文石)沉积(张彭熹等, 1999; 郑喜玉等, 2002)。碳酸钙对溶液硼的迁移能力较强(S_{CO_3} 较大), 硼同位素分馏程度较大($\delta^{11}\text{B}_{\text{CO}_3} < \delta^{11}\text{B}_l$), 由公式(8)计算得出 $\delta^{11}\text{B}_1 > \delta^{11}\text{B}_2$, 即碳酸钙的碳酸盐型盐湖在经历碳酸钙析出后, 卤水的硼同位素组成增大, 大于物源补给特征(表 3)。由于碳酸钙的锂迁移量较低、锂同位素分馏很小($< 2\text{‰}$), 这类盐湖在碳酸钙析出后卤水的锂同位素组成仅略高于物源补给特征, 即 $\delta^7\text{Li}_1 - \delta^7\text{Li}_2 < 2\text{‰}$ (表 3)。

对于水菱镁矿大量沉积的碳酸盐型盐湖, 由于水菱镁矿的硼同位素分馏较小($\alpha=0.998$), 但水菱镁矿的硼迁移量较大, 因此这类盐湖水菱镁矿析出后卤水的硼同位素组成会略高于物源补给特征, 即 $\delta^{11}\text{B}_1 - \delta^{11}\text{B}_2 < 2\text{‰}$ (表 3)。水菱镁矿的锂迁移量较大, 但由于缺乏水菱镁矿的锂同位素分馏研究数据, 水菱镁矿沉积的碳酸盐型盐湖的锂同位素变化尚无法给与进一步讨论。

需要说明的是, 上述所说的盐湖硼、锂同位素变化特征(表 3)是指直至石盐析出阶段盐湖卤水呈现的硼、锂同位素变化规律。根据海水蒸发的硼同位素实验和镁-锂相似的地球化学行为以及锂同位素分馏规律, 在石盐析出阶段后的蒸发析盐(即镁盐或钾盐析出), 残余卤水的硼、锂同位素组成均逐渐增大, 并且这一变化与卤水的水化学类型无关。

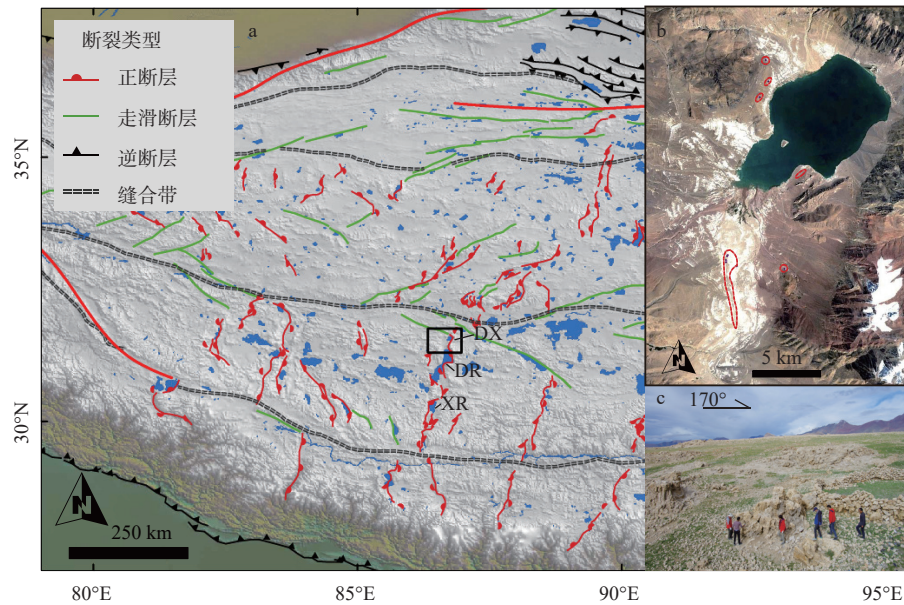
4 资源型盐湖硼同位素示踪应用——以当雄错为例

4.1 当雄错硼矿成矿过程

青藏高原内部发育一系列南北向裂谷系统(吴中海等, 2007; 卞爽等 2021), 从而为高原内部湖泊发育和盐湖的形成奠定了地形地貌条件。西藏当雄错盐湖(DX)是一个大型液态硼、锂矿床, 位于青藏高原腹地许如错(XR)-当若雍错(DR)裂谷的北端(图 1a; 北京绵平盐湖研究院, 2006)。当雄错湖水面积约 55 km², 水化学类型为碳酸盐型(王苏民和窦鸿身, 1998)。东部及中心区域水深较大(5~10 m), 最大约 15 m, 北、西、南三面水深较浅, 一般小于 7 m(北京绵平盐湖研究院, 2006)。

当雄错的碳酸盐沉积是以白色黏土碳酸盐(简称碳酸盐)形式广泛地分布于盐湖阶地、湖盆底部并延伸至湖水以下(图 1b; 北京绵平盐湖研究院, 2006)。野外调查表明, 湖水周缘出露的碳酸盐, 在地表风化作用下, 被大量剥蚀形成孤立高台或土丘、土包, 厚度一般在 0.5~5 m 不等。这些碳酸盐的碳酸钙含量在 38.5~50.7% 之间(Lü et al., 2013), 以文石为主(中国地质科学院矿产资源研究所, 2024), 并具有非常高的硼含量(表 4)。

野外调查表明, 现今当雄错周缘有两处地热水活动, 流量均较小; 盆地内的老泉华则分布广, 规模大; 最大规模的泉华群位于湖盆南侧, 绵延约 5 km, 最大高度约 3~4 m(图 1b, 1c)。从泉华分布与出露规模来看, 早期地热水对当雄错的补给一定相当可观。钙华的硼含量数据也证明了这一点(表 4)。由此可见, 地热水曾经是当雄错的主要硼物源。近年来对规模较大的老泉华进行了年代学分析, 其铀-钍年龄在 1.9~8.5 ka 之间(表 5)。这表明在距今 2 ka 以前至少 6 ka 的时间里, 当雄错一直接受着周缘丰富的地热水硼补给, 直至 2 ka 左右热水活动逐渐



DX—当雄错盐湖; DR—当若雍措; XR—许如措

a—当雄错构造地质背景; b—当雄错泉华分布概况(红线区域指示新、老泉华的分布,影像呈现白色的区域为出露地表的碳酸盐); c—当雄错泉华群野外概况(拍摄位置位于南泉华群一个泉华体顶部)

图1 当雄错构造地质背景与泉华群概况

Fig. 1 Tectonic setting of Damxung Co salt lake and overview of the travertine group

(a) Tectonic setting of the Damxung Co salt lake; (b) Overview of travertine distribution in the Damxung Co salt lake (The red lines indicate the distribution of new and old travertines, and the white areas in the image represent exposed carbonate on the surface); (c) Field photo of the travertine outcrops near the Damxung Co lake (taken at one of the travertine top of the southern outcrops)

DX—Damxung Co salt lake; DR—Tangra Yumco lake; XR—Xuru Co lake

表4 当雄错各类样品硼含量和硼同位素组成

Table 4 Boron concentrations and isotopic compositions of samples from the Damxung Co salt lake

样品类型	B/ $\times 10^{-6}$	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	数据来源
地热水	0.40~6.20	-9.8~-8.5	Lü et al., 2013
冷泉水	0.12~0.61	-14.5~-14.1	Lü et al., 2013
河水	0.02~0.15	-4.9~-1.2	Lü et al., 2013
盐湖卤水(0.1~14.6 m)	208.10~1760.80	-18.5~-17.4	北京绵平盐湖研究院, 2006; Lü et al., 2013
钙华	90.40~236.00	-29.5~-24.9	Lü et al., 2013
碳酸盐	47.50~264.00	-37.2~-35.3	Lü et al., 2013

表5 当雄错泉华铀系年龄

Table 5 U-Th results of travertine samples near the Damxung Co salt lake

样品编号	样品类型	$^{238}\text{U}/\times 10^{-9}$	$^{232}\text{Th}/\times 10^{-9}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}/\times 10^{-6}$	$\delta^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	^{230}Th 年龄/a(未校正)	^{231}Th 年龄/a(校正)
DXC003-1	泉华	670±2	10076±203	43.4±0.9	452.9±3.2	0.0395±0.0003	3003±23	2702±214
DXC003-15	泉华	302±1	14692±295	13.1±0.3	500.3±3.0	0.0386±0.0006	2836±44	1890±671
DXC003-8	泉华	454±1	8601±173	97.6±2.0	421.4±2.4	0.1122±0.0004	8935±36	8549±275
DXC009-2	泉华	125064±383	59295±1198	1227.8±25.1	521.4±2.5	0.0353±0.0002	2557±12	2548±14
DXC009-14	泉华	46742±165	496200±10093	72.2±1.5	592.3±3.9	0.0465±0.0003	3225±22	3032±139

消亡,其大规模补给作用才基本结束。

依据碳酸钙沉积的碳酸盐型盐湖的硼同位素

变化规律(表3),经历大量碳酸钙沉积之后的当雄错卤水应具有比物源补给较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,即 $\delta^{11}\text{B}$ 值

应大于地热水硼同位素组成(-9.8‰; 表 4)。然而, 当雄错湖表卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值仅为 -18.5‰~-17.4‰ (表 4), 远低于现今各补给水, 并且还是西藏现今已知的低硼同位素组成的几个少数盐湖之一(祁海平等, 1993; 吕苑苑, 2008; 卿德林等, 2012; Wang et al., 2017; Li et al., 2022a, 2022b; Zhang et al., 2023)。因此, 现今当雄错卤水的硼并非来自现今周缘的各补给水(Lü et al., 2013)。

已有研究表明, 现今当雄错卤水为一大型硼矿床(B_2O_3 为 $103.9 \times 10^5 \text{t}$; 北京绵平盐湖研究院, 2006)。考虑到质量平衡, 与富 ^{10}B 的卤水硼矿量级相当而缺失了的富 ^{11}B 的硼矿也将是可观的硼矿资源, 寻找这一富 ^{11}B 的硼矿就成为值得深入研究的科学问题。

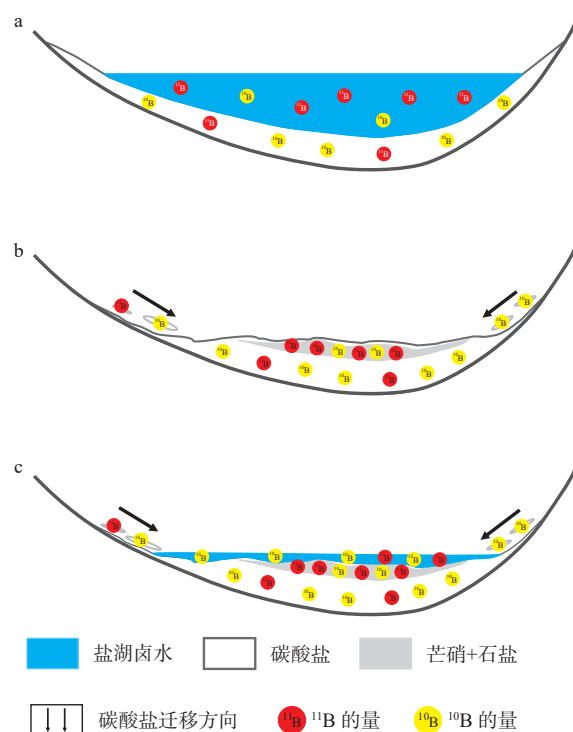
当雄错的主要盐沉积为碳酸钙、芒硝和石盐(北京绵平盐湖研究院, 2006; 伍倩等, 2012, 2013)。天然蒸发实验表明, 当雄错析出的硼酸盐矿物为硼砂(伍倩等, 2012, 2013)。如前所述, 在这些盐沉积中, 只有碳酸钙析出会对盐湖水的硼同位素组成产生一定影响。由于大量 ^{10}B 进入碳酸钙, 造成残余卤水具有比硼物源较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。在后期蒸发析盐过程中, 尽管一部分早期沉积而暴露于地表的碳酸盐会被风化剥蚀搬运回湖水, 但由于至今仍有大量碳酸盐出露地表(图 1b), 因此后期卤水应该仍表现出 ^{11}B 的相对富集。

由此可见, 造成现今湖水具有均一且极低 $\delta^{11}\text{B}$ 值的特征只有一种可能, 即现今湖水中只有一部分蒸发后期富 ^{11}B 的硼参与。当雄错的湖水演化分为两个时期, 早期富 ^{11}B 的卤水蒸干形成干盐滩, 残余卤水中的硼最终赋存于后期的易溶盐和晶间卤水中, 部分碳酸盐被风化剥蚀覆盖在这些易溶盐之上。后期湖盆再次蓄水, 尽管部分易溶盐和晶间卤水溶入新湖水, 但同时还有大量碳酸盐被剥蚀搬运至新湖, 有效阻隔了新湖水对它们的溶解和释放。因此, 现今当雄错并非连续蒸发析盐演化的结果, 它是一个溶蚀湖。早期当雄错的资源调查工作也证明, 现今湖底被碳酸盐软泥所覆盖, 这些软泥岩性致密, 在湖底构成不透水的隔水层, 具有良好的封闭储卤作用(北京绵平盐湖研究院, 2006)。

根据以上分析, 当雄错的演化历史与硼矿成矿过程可分为以下三个阶段(图 2)。

(1) 碳酸盐析出阶段

当雄错南侧紧邻的当若雍错湖相沉积剖面和



a—湖水蒸发浓缩至碳酸盐析出阶段; b—干盐滩阶段; c—溶蚀湖阶段

图 2 当雄错硼同位素地球化学行为与硼矿形成过程。
Fig. 2 Geochemical behavior of boron isotope and the formation process of boron minerals in the Damxung Co salt lake

(a) Evaporative concentration and carbonate precipitation of the Damxung Co salt lake; (b) Total desiccation of the Damxung Co salt lake; (c) Formation of a salt dissolving lake in the Damxung basin

湖岸阶地的光释光研究表明, 约 2 ka 以来当若雍错发生了湖面的快速下降, 下降幅度约 70 m(分别对应 2.7 ka 和 2.0 ka; Long et al., 2012; Rades et al., 2015)。野外调查当雄错碳酸盐剖面(图 3), 光释光年龄指示其快速沉积的形成时间为 0.8~2.1 ka, 这与上述湖水位快速下降, 进而促进盐矿沉积的观察相一致。

结合老泉华的铀-钍年龄(表 5), 可以推断在距今约 2 ka 地热水补给基本结束时, 地表水的补给也发生了大幅度衰减, 当雄错和当若雍错均表现出蒸发远大于补给的特征。当雄错从此正式进入盐湖阶段, 表现为大量碳酸钙的快速析出沉淀。根据碳酸钙的碳酸盐型盐湖硼同位素变化规律, 碳酸钙的共沉淀作用造成部分的卤水硼迁出, 其中 ^{10}B 优先进入碳酸钙, 更多 ^{11}B 保留在蒸发卤水(图 2a)。

(2) 干盐滩阶段

当雄错卤水蒸发浓缩至完全蒸干, 进入干盐滩阶段(图 2b)。富 ^{11}B 的残余卤水硼一部分进入后期

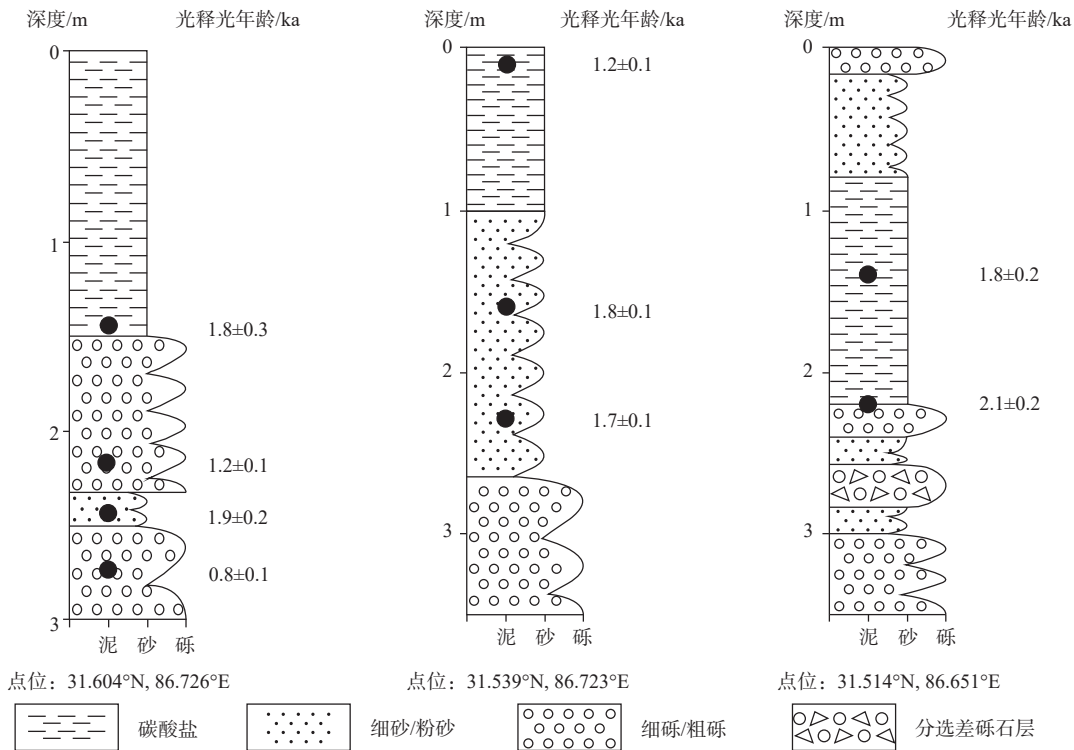


图3 当雄错湖岸碳酸盐沉积剖面及光释光年代序列

Fig. 3 Lacustrine carbonate sections in the Damxung Co salt lake and their OSL dating results

析出的盐类矿物(如芒硝、石盐和硼砂),还有相当部分赋存在后期的晶间卤水中。这些后期的盐沉积和晶间卤水具有比地热水硼物源更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。

(3) 溶蚀湖阶段

随着地表水补给的再次充沛,干盐滩开始蓄水,溶蚀湖形成(图2c)。由于盆地内热水活动的规模和强度早已大大萎缩,它们已不能为此时的当雄错提供有效补给。现今地热水和湖表卤水的硼同位素组成也证明了这一点(表4)。这一阶段丰富的地表水注入,一方面使得上一盐湖晚期暴露于地表的易溶盐发生部分溶解;另一方面地表水将大量碳酸钙搬运至新湖并沉淀在湖底,碳酸钙中的硼大量释放至新湖水中,成为除易溶盐以外新溶蚀湖另一主要硼来源,同时湖水中过饱和的碳酸钙沉积加强了对早期易溶盐和晶间卤水的封盖,大大阻隔了两者参与新湖的形成。

4.2 当雄错硼矿资源量估算

在上述成矿过程中,当雄错早期累积的大量硼在溶蚀湖形成前发生了硼元素和同位素的分异,一部分赋存在碳酸盐,以富 ^{10}B 为特征;另一部分赋存于后期的蒸发盐(芒硝、石盐、硼砂)和晶间卤水,相对富集 ^{11}B 。两者均部分参与了现今当雄错溶蚀湖的形成,成为现今卤水型硼矿的两个主要硼来

源。依据这一成因演化关系,可以对当雄错硼矿总资源量以及其在各沉积相中硼矿分配情况进行估算。

假设碳酸盐沉积的总硼量占当雄错硼矿总资源量的比例为 $n(0 < n < 1)$,那么湖底硼矿(易溶盐和晶间卤水)的硼同位素组成可表述为:

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{物源}} = \delta^{11}\text{B}_{\text{碳酸盐}} \times n + \delta^{11}\text{B}_{\text{湖底}} \times (1 - n) \quad (9)$$

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{湖底}} = (\delta^{11}\text{B}_{\text{物源}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{碳酸盐}} \times n) / (1 - n) \quad (10)$$

如表4所示, $\delta^{11}\text{B}_{\text{物源}}$ 和 $\delta^{11}\text{B}_{\text{碳酸盐}}$ 值分别对应地热水和碳酸盐 $\delta^{11}\text{B}$ 的平均值,即 -9.2‰ 和 -35.9‰ 。

现今当雄错湖水硼矿分别来自碳酸盐剥蚀与湖底溶蚀两部分,其中来自碳酸盐的硼占比 $m(0 < m < 1)$ 为:

$$m = (\delta^{11}\text{B}_{\text{湖水}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{湖底}}) / (\delta^{11}\text{B}_{\text{碳酸盐}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{湖底}}) \quad (11)$$

其中,当雄错湖水 $\delta^{11}\text{B}_{\text{湖水}}$ 的平均值为 -18.0‰ (表4)。由此可见,依据公式(10)和(11)可以依次计算碳酸盐硼矿比例(n)变化对应的湖底硼矿硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}_{\text{湖底}}$)以及现今湖水中来自碳酸盐的硼占比(m)。

现今湖水的硼矿资源量(B_2O_3)为 $103.9 \times 10^5 \text{t}$ (北京绵平盐湖研究院,2006)。如果碳酸盐的剥蚀程度(s)按照50%、60%和70%三种情况来评估,可以进一步计算对应的未剥蚀碳酸盐的硼矿资源量

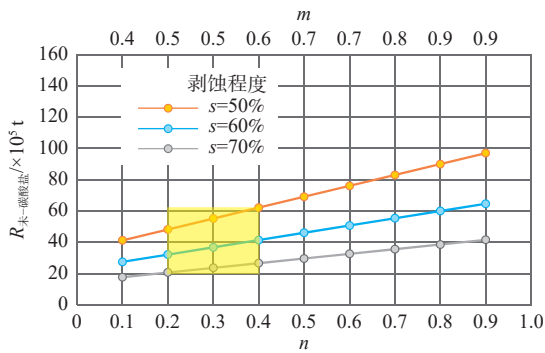


图 4 随着总碳酸盐沉积的硼矿占比 (n) 和现今湖水来自碳酸盐的硼占比 (m) 变化, 当雄错未剥蚀碳酸盐的硼矿资源量情况

Fig. 4 Boron resource of residual carbonate on lakeshore as a function of proportion of boron in total boron resource derived from carbonate (n), proportion of boron from carbonate erosion in lake water (m) and the degree of carbonate erosion (s)

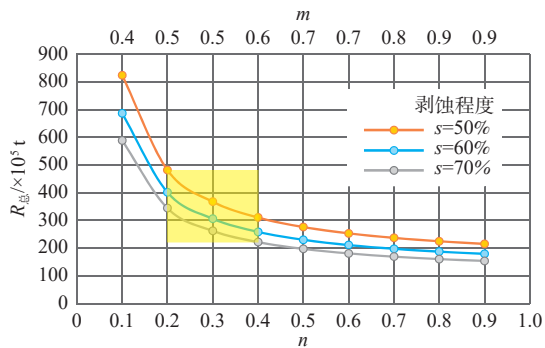


图 5 随着总碳酸盐沉积的硼矿占比 (n) 和现今湖水来自碳酸盐的硼占比 (m) 变化, 当雄错总硼矿资源量情况

Fig. 5 Total boron resource as a function of proportion of boron in total boron resource derived from carbonate (n), proportion of boron from carbonate erosion in lake water (m) and the degree of carbonate erosion (s)

($R_{未-碳酸盐}$, 10^5t)、当雄错硼矿总资源量($R_{总}$, 10^5t)以及湖底未溶蚀的硼矿资源量($R_{未-湖底}$, 10^5t), 分别为:

$$R_{未-碳酸盐} = 103.9 * m / s * (1 - s) \quad (12)$$

$$R_{总} = 103.9 * m / s / n \quad (13)$$

$$R_{未-湖底} = R_{总} - 103.9 * m / s - 103.9 * (1 - m) \quad (14)$$

其中, s 分别为 50%、60% 和 70%; n 、 m 含义同上。计算结果如图 4—6 所示。

随着碳酸盐硼矿比例(n)的变化, 湖底硼矿的 $\delta^{11}B_{湖底}$ 值以及各沉积相的硼矿分配均呈规律性变化(图 4, 图 5, 图 6); 然而当 n 值过高时, $\delta^{11}B_{湖底}$ 值会显著升高(图 6)。由于尚缺乏湖底 $\delta^{11}B_{湖底}$ 值的实测数

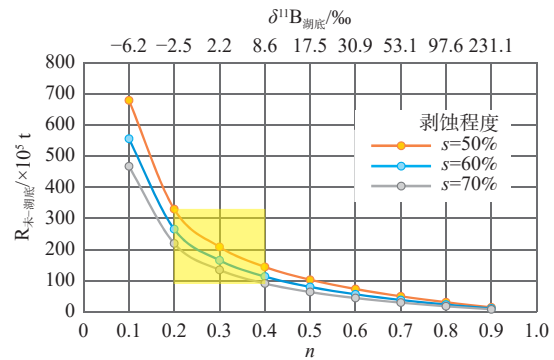


图 6 随着总碳酸盐沉积的硼矿占比 (n) 和现今湖水来自碳酸盐的硼占比 (m) 变化, 当雄错湖底未溶蚀的盐沉积和晶间卤水的硼矿资源量情况

Fig. 6 Boron resource buried in the bottom of the Damxung Co salt lake as a function of proportion of boron in total boron resource derived from carbonate (n), proportion of boron from carbonate erosion in lake water (m) and the degree of carbonate erosion (s)

据, 因此对碳酸盐硼矿比例(n)这一参数的合理限定就成为目前当雄错硼矿资源评价的关键所在。

海水蒸发析盐实验, 石盐析出卤水中保留了原始海水 95% 的硼; 至最终钾镁盐析出, 仍有 73% 的硼在残余卤水中 (Vengosh et al., 1992)。Chetelat et al. (2005) 海水蒸干实验表明, 海水完全蒸干后残余海盐保存原始海水 84.8%~85.9% 的硼, 海盐的 $\delta^{11}B$ 值为 33.5%~36.9%。尽管 Xiao et al. (2007) 的实验没有分析蒸干后海盐的硼含量, 但是蒸干海盐的 $\delta^{11}B$ 值 (36.2%) 与 Chetelat et al. (2005) 结果相一致。这些海水蒸发析盐与蒸干实验一致说明: ①海水蒸发过程, 硼更易赋存于溶液中; 析盐阶段, 大部分硼仍赋存于残余卤水; 直至完全蒸干, 最终 85% 的硼保留在残余盐矿物中。因此, 盐湖蒸发至干盐滩, 其大部分硼应赋存于晚期的盐沉积和晶间卤水中。②硫酸盐型的海水, 石盐析出前碳酸钙沉淀带走的硼不超过 5% (Vengosh et al., 1992)。由于碳酸钙的碳酸盐型盐湖碳酸钙沉积量非常大, 因此其迁移卤水的硼量应远大于 5%。考虑到硼更易赋存于液相, 推测碳酸钙沉积迁移的硼比例在 20%~40% 之间 ($n=0.2\sim0.4$) 应该是合理的。

基于以上推断, 如果当雄错碳酸盐的硼矿占比在 20%~40% 之间 (对应图 4、5、6 的黄色区域), 分别对应未剥蚀碳酸盐的硼矿资源量 $21 \times 10^5 \sim 62 \times 10^5 t$ (图 4), 当雄错硼矿总资源量 $222 \times 10^5 \sim 482 \times 10^5 t$ (图 5) 以及湖底未溶蚀的硼矿资源量 $91 \times 10^5 \sim 330 \times 10^5 t$ (图 6)。从硼矿资源分配比例来看, 现今当雄错

卤水和湖底未溶蚀的硼矿资源占比最大,分别为22%~47%和41%~68%,地表残余碳酸盐的占比最小。由此可见,湖底未溶蚀的硼矿资源量至少与现今当雄错卤水相当,也是一大型硼矿床。

4.3 当雄错硼同位素示踪研究的启示

从当雄错硼同位素示踪应用实例中,可以获得以下几方面重要认识。

(1) 现今当雄错湖水中的硼有两部分来源,分别是地表的碳酸盐以及湖底的易溶盐和晶间卤水。但从整个演化历史来看,当雄错湖盆内的硼全部来自早期水热活动强烈的地热水。一直以来,关于西藏富硼盐湖的主要来源,存在水热循环蚀变围岩的地热水补给和源区基岩化学风化的地表径流补给两种观点的争论(佟伟等, 1981; 陈克造等, 1981; 于昇松和唐渊, 1981; 郑喜玉和杨绍修, 1981, 1983; 郑喜玉, 1982; 郑绵平等, 1983, 1989; 吴俐俐等, 1984; 郑喜玉, 1988; 张彭熹等, 1999; 刘喜方等, 2007)。当雄错的研究工作表明,地热水是盐湖硼的主要补给来源。

青藏高原构造活动强烈,深大断裂造就了其独特的物质循环过程,促进水热活动强烈淋滤围岩中富集的硼、锂等资源元素,并将这些硼、锂带到地表。相比于低温的地表化学风化通过地表径流补给盐湖,水热活动强烈时期,高温地热水的补给成为围岩与盐湖之间建立源汇关系最为重要和高效的纽带,构成了“围岩-地热水-盐湖”的物源补给模式。西藏盐湖这一补给模式具有普遍性,如美国西部盆岭省的克莱顿谷和西尔斯湖以及南美的锂三角等,都是伴有丰富的年轻火山岩以及频繁的水热活动,且均以淋滤火山岩围岩的地热水补给为主(Kasemann et al., 2004; Godfrey et al., 2013; Araoka et al., 2014; López Steinmetz et al., 2018)。

(2) 当雄错示踪应用表明,文章总结归纳的盐湖硼、锂同位素变化特征与示踪方法(表3),适用于连续演化、没有蒸发中断和物源变化的简单盐湖演化模式。因此,利用该方法开展资源型盐湖的物源示踪,需要掌握目标盐湖的演化历史,结合其演化过程再开展示踪应用。

当雄错极低的硼同位素组成,归因于碳酸钙析出引起的硼元素和硼同位素的地球化学分异。所引起的较大硼同位素分馏更是成功示踪当雄错二次成湖复杂演化历史的基础。与之相比,由于水菱镁矿析出引起卤水的硼同位素组成变化很小,因此

水菱镁矿的碳酸盐型盐湖仅利用硼同位素无法示踪其复杂的演化历史(如是否为溶蚀湖),但也因为分馏很小,硼物源示踪会更为简单。

需要特别指出的是,扎布耶与当雄错非常相似,也是具有极低 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-13.6‰~-18.1‰),并且是以碳酸钙沉积为主的碳酸盐型盐湖(Zhang et al., 2023)。因此,扎布耶很可能具有与当雄错相似的硼、锂成矿过程及硼、锂矿分布。扎布耶的湖域面积更为广大(243 km², 王苏民和窦鸿身, 1998),其湖底硼、锂资源量将比当雄错更为可观。

(3) 从海水蒸发的硼元素迁移变化规律以及当雄错的溶蚀湖演化历史来看,如果一个盐湖的演化过程是连续的、没有经历干盐滩等析盐中断的情况,那么现今卤水中的硼代表了该盐湖大部分的硼矿资源量;如果现今盐湖是一个溶蚀湖,那么该盐湖很可能还有相当部分硼矿资源在湖水以下未溶蚀的盐沉积和晶间卤水中。

从海水蒸发析盐过程来看,锂、钾与硼相似,也易赋存于残余卤水中(Vengosh et al., 1992; 宋鹤彬和李亚文, 1994)。海水析盐过程的元素迁移规律表明,溶蚀湖的盐湖资源评价意义不仅适用于硼矿,还适用于盐湖锂、钾资源。现今当雄错湖水的锂矿(LiCl)资源量为 85.9×10^5 t,为一大型锂矿床,(北京绵平盐湖研究院, 2006)。依据海水蒸发锂元素的迁移变化特点可以推断,当雄错湖底的锂矿资源量应该相当可观,至少大于现今湖水的锂资源量。

又如柴达木盆地的达布逊盐湖,也是一个已知的溶蚀湖(张彭熹, 1987),其现今的钾、硼、锂矿资源应该主要来自对湖底盐沉积和晶间卤水的溶解与释放。然而,达布逊与当雄错情况又有所不同。达布逊是氯化物型盐湖,其主要盐沉积是厚约50 m的石盐层,缺失硫酸盐和碳酸盐沉积(张彭熹, 1987; Fan et al., 2015)。由于上部缺少碳酸盐的覆盖与封固,湖底盐矿资源的封存条件较差,溶蚀湖形成时石盐层被直接暴露于后期湖水。因此,在同为溶蚀湖的情况下,相比于硫酸盐和氯化物型盐湖,碳酸盐型盐湖湖底盐矿资源潜力是最优的。

(4) 当雄错湖水与湖底均为大型硼矿床,不仅与其溶蚀湖的演化历史有关,还与物源补给的时间密切相关。从年代学数据来看,当雄错碳酸盐的沉积时间与地热水活动的消亡时间基本一致(表5,图3)。这表明在碳酸盐沉积时湖水硼元素的累积已达到最大程度,从而使得碳酸盐析出能够最大程度地迁

移湖水中的硼,进而为其成为溶蚀湖阶段主要硼来源之一奠定物质基础。

盐湖的年代学研究为掌握盐湖演化、补给历史以及富集成矿过程提供了重要线索和判据。当雄错工作表明,现代资源型盐湖的形成可能是其历史时期被丰富物源补给的结果,物源补给的过程不一定贯穿盐湖演化的始终,更不一定持续至今。此外,人类盐湖开发的强度和相对于成盐成矿的速率和地质时间尺度来说,盐湖资源属于不可再生资源,因此,对盐湖资源的开发利用,与其关注盐湖资源承载力等问题,不如着重于盐湖资源的高效提取与综合利用。

5 结论

文章梳理了盐湖体系主要地球化学过程的硼、锂同位素分馏特征,揭示了不同水化学类型盐湖硼、锂同位素组成的变化规律与示踪方法,并应用于西藏当雄错硼矿成矿过程及其硼、锂资源评价,取得如下主要认识。

(1)湖面蒸发、黏土矿物吸附以及盐矿物析出是盐湖发生硼、锂同位素分馏的三个主要地球化学过程,其中只有盐矿物析出会对盐湖硼、锂同位素组成产生一定影响。由于相同水化学类型盐湖具有相似的盐沉积特征,因此相同水化学类型盐湖具有相似的硼、锂同位素变化规律。直至石盐析出阶段,硫酸盐和氯化物型盐湖主要沉积的盐矿物均不引起盐湖硼、锂同位素组成的明显变化,因此这两种类型盐湖的硼、锂同位素组成与物源补给特征相一致。碳酸盐型盐湖的情况则较为复杂:经历碳酸盐沉积之后,碳酸钙的碳酸盐型盐湖硼同位素组成将大于物源补给特征,锂同位素组成仅略高于物源补给特征(<2‰);水菱镁矿的碳酸盐型盐湖硼同位素组成也仅略高于物源补给特征(<2‰)。对于石盐析出阶段之后的蒸发析盐,所有类型卤水的硼、锂同位素组成均逐渐增大。

(2)依据海水蒸发过程硼、锂、钾的赋存规律,文章首次揭示溶蚀湖的盐湖资源评价意义。如果一个盐湖从未经历干盐滩等演化中断的情况,现今卤水的硼、锂、钾即代表了该盐湖大部分的硼、锂、钾资源量。对于一个溶蚀湖,很可能还有相当部分的硼、锂、钾资源赋存于现今盐湖以下未溶蚀的盐沉积和晶间卤水中。此外,同为溶蚀湖的情况下,

相比于硫酸盐和氯化物型盐湖,碳酸盐型盐湖的湖底盐矿资源潜力是最优的。

(3)现今当雄错湖水的硼来自地表的黏土碳酸盐以及湖底的易溶盐与晶间卤水两部分;但从整个演化历史来看,当雄错的硼来自早期水热活动强烈的地热水。这种“围岩-地热水-盐湖”的物源补给模式具有普遍性,不仅适用于西藏盐湖也适用于世界其他主要富硼、锂盐湖。当雄错应用研究表明,当雄错湖底至少蕴藏着大型硼、锂矿床,最低硼矿(B_2O_3)资源量为 91×10^5 t,锂矿(LiCl)资源量则至少 85.9×10^5 t。

References

- ALLEN K A, HÖNISCHE B, EGGINS S M, et al., 2011. Controls on boron incorporation in cultured tests of the planktic foraminifer *Orbulina universa*[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(3-4): 291-301.
- ANDERSON M A, BERTSCH P M, MILLER W P, 1989. Exchange and apparent fixation of lithium in selected soils and clay minerals[J]. *Soil Science*, 148(1): 46-52.
- ARAOKA D, KAWAHATA H, TAKAGI T, et al., 2014. Lithium and strontium isotopic systematics in playas in Nevada, USA: constraints on the origin of lithium[J]. *Mineralium Deposita*, 49(3): 371-379.
- BALAN E, NOIREAUX J, MAVROMATIS V, et al., 2018. Theoretical isotopic fractionation between structural boron in carbonates and aqueous boric acid and borate ion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 117-129.
- BASSETT R L, 1976. The geochemistry of boron in geothermal waters[D]. Stanford: Stanford University: 128-154.
- BERGER G, SCHOTT J, GUY C, 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: experimental investigations and modelization between 50° and 300 °C [J]. *Chemical Geology*, 71(4): 297-312.
- BIAN S, YU Z Q, GONG J F, et al., 2021. Spatiotemporal distribution and geodynamic mechanism of the nearly NS-trending rifts in the Tibetan Plateau[J]. *Journal of Geomechanics*, 27(2): 178-194. (in Chinese with English abstract)
- BRANSON O, 2018. Boron incorporation into marine $CaCO_3$ [M]/MARSCHALL H, FOSTER G. Boron isotopes: the fifth element. Cham: Springer: 71-105.
- CALVET R, PROST R, 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays[J]. *Clays and Clay Minerals*, 19(3): 175-186.
- CHAN L H, EDMOND J M, 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1711-1717.
- CHAN L H, EDMOND J M, THOMPSON G, et al., 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(1-3): 151-160.
- CHAN L H, LEEEMAN W P, PLANK T, 2006. Lithium isotopic composition of marine sediments[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(6):

- Q06005.
- CHEN K Z, YANG S X, ZHENG X Y, 1981. The salt lakes on the Qinghai-Xizang Plateau[J]. *Acta Geographica Sinica*, 36(1): 13-21. (in Chinese with English abstract)
- CHETELAT B, GAILLARDET J, FREYDIER R, et al., 2005. Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1-2): 16-30.
- COCCO G, FANFANI L, ZANAZZI P F, 1978. Lithium[M]/WEDEPOHL K H. Handbook of geochemistry. Berlin: Springer: 3-A-1-3-A-7.
- DAY C C, POGGE VON STRANDMANN P A E, MASON A J, 2021. Lithium isotopes and partition coefficients in inorganic carbonates: Proxy calibration for weathering reconstruction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 305: 243-262.
- DU Y S, FAN Q S, GAO D L, et al., 2019. Evaluation of boron isotopes in halite as an indicator of the salinity of Qarhan paleolake water in the eastern Qaidam Basin, western China[J]. *Geoscience Frontiers*, 10(1): 253-262.
- FAN Q S, MA Y Q, CHENG H D, et al., 2015. Boron occurrence in halite and boron isotope geochemistry of halite in the Qarhan Salt Lake, western China[J]. *Sedimentary Geology*, 322: 34-42.
- FARMER J R, BRANSON O, UCHIKAWA J, et al., 2019. Boric acid and borate incorporation in inorganic calcite inferred from B/Ca, boron isotopes and surface kinetic modeling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244: 229-247.
- FAURE G, 1991. Principles and applications of inorganic geochemistry: A comprehensive textbook for geology students[M]. New York: Macmillan Publication Co.: 1-251.
- FÜGER A, KUESSNER M, ROLLION-BARD C, et al., 2022. Effect of growth rate and pH on Li isotope fractionation during its incorporation in calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 323: 276-290.
- GABITOV R I, SCHMITT A K, ROSNER M, et al., 2011. In situ $\delta^7\text{Li}$, Li/Ca, and Mg/Ca analyses of synthetic aragonites[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3): A03001.
- GAILLARDET J, LEMARCHAND D, GÖPEL C, et al., 2001. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(1): 67-75.
- GAO C L, YU J Q, ZHAN D P, et al., 2009. Formation and distribution characteristics of boron resource in salt lakes of Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 17(4): 6-13. (in Chinese with English abstract)
- GARCIA M G, BORDA L G, GODFREY L V, et al., 2020. Characterization of lithium cycling in the Salar De Olaroz, Central Andes, using a geochemical and isotopic approach[J]. *Chemical Geology*, 531: 119340.
- GAST J A, THOMPSON T G, 1959. Evaporation of boric acid from sea water[J]. *Tellus*, 11(3): 344-347.
- GODFREY L V, CHAN L H, ALONSO R N, et al., 2013. The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes[J]. *Applied Geochemistry*, 38: 92-102.
- GOLDBERG S, GLAUBIG R A, 1986. Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, Montmorillonite, and illite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 50(6): 1442-1448.
- GOLDBERG S, FORSTER H S, HEICK E L, 1993a. Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 57(3): 704-708.
- GOLDBERG S, FORSTER H S, HEICK E L, 1993b. Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils[J]. *Soil Science*, 156(5): 316-321.
- GOTO A, ARAKAWA H, MORINAGA H, et al., 2003. The occurrence of hydromagnesite in bottom sediments from Lake Siling, central Tibet: implications for the correlation among $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and particle density[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(9): 979-988.
- GU H E, MA Y Q, PENG Z K, et al., 2023. Influence of polyborate ions on the fractionation of B isotopes during calcite deposition[J]. *Chemical Geology*, 622: 121387.
- HE M Y, XIAO Y K, JIN Z D, et al., 2013. Quantification of boron incorporation into synthetic calcite under controlled pH and temperature conditions using a differential solubility technique[J]. *Chemical Geology*, 337-338: 67-74.
- HE M Y, LUO C G, YANG H J, et al., 2020. Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes[J]. *Open Geology Reviews*, 117: 103277.
- HEMMING N G, HANSON G N, 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 537-543.
- HEMMING N G, HANSON G N, 1994. A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 114(1-2): 147-156.
- HEMMING N G, REEDER R J, HANSON G N, 1995. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(2): 371-379.
- HEMMING N G, REEDER R J, HART S R, 1998. Growth-step-selective incorporation of boron on the calcite surface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2915-2922.
- HENEHAN M J, GEBBINCK C D K, WYMAN J V B, et al., 2022. No ion is an island: multiple ions influence boron incorporation into CaCO_3 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 318: 510-530.
- HINDSHAW R S, TOSCA R, GOÛT T L, et al., 2019. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250: 219-237.
- HINGSTON F J, POSNER A M, QUIRK J P, 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite[J]. *Journal of Soil Science*, 23(2): 177-192.
- HUH Y, CHAN L H, ZHANG L B, et al., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12): 2039-2051.
- KACZMAREK K, NEHRKE G, MISRA S, et al., 2016. Investigating the effects of growth rate and temperature on the B/Ca ratio and $\delta^{11}\text{B}$ during inorganic calcite formation[J]. *Chemical Geology*, 421: 81-92.
- KASEMANN S A, MEIXNER A, ERZINGER J, et al., 2004. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina)[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 16(8): 685-697.
- KEREN R, MEZUMAN U, 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation[J]. *Clays and Clay Minerals*, 29(3): 198-204.
- KOBAYASHI K, HASHIMOTO Y, WANG S L, 2020. Boron incorporation into precipitated calcium carbonates affected by aqueous pH and boron concentration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 383: 121183.

- LÉCUYER C, GRANDJEAN P, REYNARD B, et al., 2002. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater[J]. *Chemical Geology*, 186(1-2): 45-55.
- LI B K, CHENG H D, MA H Z, 2022a. Boron isotope geochemistry of the lakkor co salt lake (Tibet) and its geological significance[J]. *Geofluids*, 2022: 3724800.
- LI B K, HE M Y, MA H Z, et al., 2022b. Boron isotope geochemistry of Bangor Co Salt Lake (central Tibet): implications for boron origin and uneven mixing of lake water[J]. *Acta Geochimica*, 41(5): 731-740.
- LI J S, CHEN F K, LING Z Y, et al., 2021. Lithium sources in oilfield waters from the Qaidam Basin, Tibetan Plateau: Geochemical and Li isotopic evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104481.
- LI J Y, 1994. Distributive regularity of boron and lithium in Da Qaidam Salt Lake[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2(2): 20-28. (in Chinese with English abstract)
- LI W S, LIU X M, 2020. Experimental investigation of lithium isotope fractionation during kaolinite adsorption: Implications for chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 284: 156-172.
- LI W S, LIU X M, 2022. Mineralogy and fluid chemistry controls on lithium isotope fractionation during clay adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 851: 158138.
- LIN Y J, ZHENG M P, YE C Y, 2017. Hydromagnesite precipitation in the Alkaline Lake Dujiali, central Qinghai-Tibetan Plateau: Constraints on hydromagnesite precipitation from hydrochemistry and stable isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 78: 139-148.
- LIN Y J, ZHENG M P, YE C Y, et al., 2019. Trace and rare earth element geochemistry of Holocene hydromagnesite from Dujiali Lake, central Qinghai-Tibetan Plateau, China[J]. *Carbonates and Evaporites*, 34(4): 1265-1279.
- LIU W G, XIAO Y K, PENG Z C, 1999. Preliminary study of hydrochemistry characteristics of boron and chlorine isotopes of salt lake brines in Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 7(3): 8-14. (in Chinese with English abstract)
- LIU W G, XIAO Y K, PENG Z C, et al., 2000. Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2177-2183.
- LIU X F, ZHENG M P, QI W, 2007. Sources of ore-forming materials of the superlarge B and Li deposit in Zabuye Salt Lake, Tibet, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(12): 1709-1715. (in Chinese with English abstract)
- LONG H, LAI Z P, FRENZEL P, et al., 2012. Holocene moist period recorded by the chronostratigraphy of a lake sedimentary sequence from Lake Tangra Yumco on the south Tibetan Plateau[J]. *Quaternary Geochronology*, 10: 136-142.
- LÓPEZ STEINMETZ R L, 2017. Lithium- and boron-bearing brines in the Central Andes: exploring hydrofacies on the eastern Puna plateau between 23° and 23°30'S[J]. *Miner Deposita*, 52(1): 35-50.
- LÓPEZ STEINMETZ R L, SALVI S, GARCÍA M G, et al., 2018. Northern Puna Plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 190:26-38.
- LU S C, MA Y Q, LÜ S, et al., 2022. Systematic boron isotope analysis on a Quaternary deep SG-1 core from the Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau and its paleoclimate implication[J]. *Quaternary International*, 631: 1-10.
- LÜ Y Y, 2008. Determination of Boron isotopes by MC-ICPMS and its application to the Tibetan geotherms and salt lakes[D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences: 1-113 (in Chinese).
- LÜ Y Y, ZHENG M P, CHEN W X, et al., 2013. Origin of boron in the Damxung Co Salt Lake (central Tibet): evidence from boron geochemistry and isotopes[J]. *Geochemical Journal*, 47(5): 513-523.
- LU S C, MA Y Q, LÜ S, et al., 2022. Systematic boron isotope analysis on a Quaternary deep SG-1 core from the Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau and its paleoclimate implication[J]. *Quaternary International*, 631: 1-10.
- MA R Y, HAN F Q, MA H Z, et al., 2015. Hydrochemical characteristics and boron isotope geochemistry of brine in Hoh Xil, Qinghai Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(1): 60-66. (in Chinese with English abstract)
- MARRIOTT C S, HENDERSON G M, BELSHAW N S, et al., 2004a. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(2): 615-624.
- MARRIOTT C S, HENDERSON G M, CROMPTON R, et al., 2004b. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate[J]. *Chemical Geology*, 212(1-2): 5-15.
- MAVROMATIS V, MONTOUILLOUT V, NOIREAUX J, et al., 2015. Characterization of boron incorporation and speciation in calcite and aragonite from co-precipitation experiments under controlled pH, temperature and precipitation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 299-313.
- MAVROMATIS V, PURGSTALLER B, LOUVAT P, et al., 2021. Boron isotope fractionation during the formation of amorphous calcium carbonates and their transformation to Mg-calcite and aragonite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 315: 152-171.
- MIAO W L, ZHANG X Y, LI Y L, et al., 2022. Lithium and strontium isotopic systematics in the Nalenggele River catchment of Qaidam basin, China: Quantifying contributions to lithium brines and deciphering lithium behavior in hydrological processes[J]. *Journal of Hydrology*, 614: 128630.
- MILLOT R, GIRARD J P, 2007. Lithium isotope fractionation during adsorption onto mineral surfaces[C]/Clay in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement - 3rd international meeting. Lille, 307-308.
- MILLOT R, PETELET-GIRAUD E, GUERROT C, et al., 2010. Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization[J]. *Applied Geochemistry*, 25(10): 1510-1524.
- MUNK L A, BOUTT D F, HYNEK S A, et al., 2018. Hydrogeochemical fluxes and processes contributing to the formation of lithium-enriched brines in a hyper-arid continental basin[J]. *Chemical Geology*, 493: 37-57.
- Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, 2024. Report on enrichment and crystallization processes of potassium salt and brine lithium deposits in China[R]. (in Chinese)
- NOIREAUX J, MAVROMATIS V, GAILLARDET J, et al., 2015. Crystallographic control on the boron isotope paleo-pH proxy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 398-407.
- OI T, NOMURA M, MUSASHI M, et al., 1989. Boron isotopic compositions of some boron minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(12): 3189-3195.
- PAGANI M, LEMARCHAND D, SPIVACK A, et al., 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH

- estimates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 953-961.
- PALMER M R, SPIVACK A J, EDMOND J M, 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2319-2323.
- PALMER M R, LONDON D, MORGAN G B, et al., 1992. Experimental determination of fractionation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between tourmaline and aqueous vapor: A temperature- and pressure-dependent isotopic system[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 101(1-2): 123-129.
- PISTINER J S, HENDERSON G M, 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2): 327-339.
- VON STRANDMANN P A E, VAKS A, BAR-MATTHEWS M, et al., 2017. Lithium isotopes in speleothems: Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 469: 64-74.
- VON STRANDMANN P A E, SCHMIDT D N, PLANAVSKY N J, et al., 2019. Assessing bulk carbonates as archives for seawater Li isotope ratios[J]. *Chemical Geology*, 530: 119338.
- QI H P, WANG Y H, XIAO Y K, et al., 1993. A preliminary study of boron isotopes in salt lakes of China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(7): 634-637. (in Chinese)
- QING D L, MA H Z, LI B K, 2012. Boron concentration and isotopic fractionation research in BangkogCo intercrystal brine evaporation process[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 20(3): 15-20. (in Chinese with English abstract)
- RADES E F, TSUKAMOTO S, FRECHEN M, et al., 2015. A lake-level chronology based on feldspar luminescence dating of beach ridges at Tangra Yum Co (southern Tibet)[J]. *Quaternary Research*, 83(3): 469-478.
- SALDI G D, NOIREAUX J, LOUVAT P, et al., 2018. Boron isotopic fractionation during adsorption by calcite – Implication for the seawater pH proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240: 255-273.
- SANYAL A, NUGENT M, REEDER R J, et al., 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1551-1555.
- SEYEDALI M, COOGAN L A, GILLIS K M, 2021. The effect of solution chemistry on elemental and isotopic fractionation of lithium during inorganic precipitation of calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311: 102-118.
- SHIRODKAR P V, XIAO Y K, 1997. Isotopic compositions of boron in sediments and their implications[J]. *Current Science*, 72(1): 74-77.
- SONG H B, LI Y W, 1994. Indoor evaporation experiment on water of South China Sea[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 15(1-2): 157-167. (in Chinese with English abstract)
- SPIVACK A J, EDMOND J M, 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5): 1033-1043.
- SPIVACK A J, PALMER M R, EDMOND J M, 1987. The sedimentary cycle of the boron isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7): 1939-1949.
- STOFFYNEGLI P, MACKENZIE F T, 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 859-872.
- SUN D P, 1991. Origin of borates in Xiao-Chaidam Lake, Chaidam basin, China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 11(4): 57-65. (in Chinese with English abstract)
- SUN D P, TANG Y, XU Z Q, et al., 1991. A preliminary study of hydrochemical evolution in Lake Qinghai of Qaidam basin, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 36(15): 1172-1174. (in Chinese)
- SUN D P, XIAO Y K, WANG Y H, et al., 1993. A preliminary study of boron isotopes in Lake Qinghai of Qaidam basin, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(9): 822-825. (in Chinese)
- SWIHART G H, MOORE P B, CALLIS E L, 1986. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1297-1301.
- TAN H B, CHEN J, RAO W B, et al., 2012. Geothermal constraints on enrichment of boron and lithium in salt lakes: an example from a river-salt lake system on the northern slope of the eastern Kunlun Mountains, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 51: 21-29.
- TANG Y J, ZHANG H F, YING J F, 2007. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer[J]. *International Geology Review*, 49: 374-388.
- TARDY Y, KREMPP G, TRAUTH N, 1972. Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(4): 397-412.
- TOMASCAK P B, HEMMING N G, HEMMING S R, 2003. The lithium isotopic composition of waters of the Mono Basin, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4): 601-611.
- TOMASCAK P B, 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 153-195.
- TOMASCAK P B, MAGNA T, DOHMEN R, 2016. Advances in lithium isotope geochemistry[M]. Cham: Springer: 1-195.
- TONG W, ZHANG M T, ZHANG Z F, et al., 1981. Geothermals beneath Xizang (Tibetan) Plateau[M]. Beijing: Science Press: 1-170 (in Chinese).
- TUCKER M E, WRIGHT V P, 1990. Carbonate depositional systems i: marine shallow-water and lacustrine carbonates[M]//TUCKER M E, WRIGHT V P. Carbonate sedimentology. Oxford: Blackwell Science: 101-227.
- VENGOSH A, CHIVAS A R, MCCULLOCH M T, et al., 1991a. Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(9): 2591-2606.
- VENGOSH A, STARINSKY A, KOLODNY Y, et al., 1991b. Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6): 1689-1695.
- VENGOSH A, STARINSKY A, KOLODNY Y, et al., 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate[J]. *Geology*, 20(9): 799-802.
- VENGOSH A, CHIVAS A R, STARINSKY A, et al., 1995. Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China[J]. *Chemical Geology*, 120(1-2): 135-154.
- VIGIER N, DECARREAU A, MILLOT R, et al., 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3): 780-792.
- VINE J D, COLO D, 1975. Lithium in sediments and brines-how, why, and

- where to search[J]. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*, 3(4): 479-485.
- WANG Q Z, XIAO Y K, ZHANG C G, et al., 2001. Boron isotopic compositions of some boron minerals in Qinghai and Tibet[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(4): 364-366. (in Chinese with English abstract)
- WANG S M, DOU H S, 1998. *Records of Chinese lakes*[M]. Beijing: Science Press: 1-580 (in Chinese).
- WANG X D, LIU C Q, ZHAO Z Q, et al., 2017. Boron isotope geochemistry of Zigetang Co saline lake sediments, Tibetan Plateau[J]. *Acta Geochimica*, 36(3): 437-439.
- WANG Y J, WEI H Z, JIANG S Y, et al., 2018. Mechanism of boron incorporation into calcites and associated isotope fractionation in a steady-state carbonate-seawater system[J]. *Applied Geochemistry*, 98: 221-236.
- WEI H Z, JIANG S Y, TAN H B, et al., 2014. Boron isotope geochemistry of salt sediments from the Dongtai salt lake in Qaidam Basin: Boron budget and sources[J]. *Chemical Geology*, 380: 74-83.
- WEYNELL M, WIECHERT U, SCHUESSLER J A, 2017. Lithium isotopes and implications on chemical weathering in the catchment of Lake Donggi Cona, northeastern Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 155-177.
- WEYNELL M, WIECHERT U, SCHUESSLER J A, 2021. Lithium isotope signatures of weathering in the hyper-arid climate of the western Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293: 205-223.
- WU L L, MA W Z, TANG Y, 1984. On the water-chemical properties and formative conditions of high-boron brine in Qinghai-Xizang Plateau[J]. *Geographical Research*, 3(4): 1-11. (in Chinese with English abstract)
- WU Q, ZHENG M P, NIE Z, et al., 2012. Natural evaporation and crystallization regularity of Dangxiongcuo carbonate-type salt lake brine in Tibet[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28(9): 1895-1903. (in Chinese with English abstract)
- WU Q, ZHENG M P, NIE Z, et al., 2013. Experiment study of solar evaporation of brine from the Dangxiongcuo Salt Lake in Tibet in winter[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(3): 433-440. (in Chinese with English abstract)
- WU Y Q, ZHAO Z Q, 2011. Experimental study on the adsorption of Li⁺ on kaolinite and montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(2): 291-295. (in Chinese with English abstract)
- WU Z H, ZHANG Y S, HU D G, et al., 2007. Late Cenozoic normal faulting of the Qungdo'Gyang Graben in the central segment of the Cona-Oiga Rift, southeastern Tibet[J]. *Journal of Geomechanics*, 13(4): 297-306. (in Chinese with English abstract)
- WU Z M, CUI X M, ZHENG M P, 2012. pH value change trends in salt brine evaporation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28(2): 297-301. (in Chinese with English abstract)
- XIAO J, XIAO Y K, LIU C Q, et al., 2009. Boron isotopic fractionation during incorporation of boron into Mg(OH)₂[J]. *Chinese Science Bulletin*, 54(17): 3090-3100.
- XIAO J, XIAO Y K, JIN Z D, et al., 2013. Boron isotope variations and its geochemical application in nature[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 60(4): 431-447.
- XIAO Y K, SUN D P, WANG Y H, et al., 1992. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4): 1561-1568.
- XIAO Y K, QI H P, WANG Y H, et al., 1994. lithium isotopic compositions of brine, sediments and source water in da Qaidam lake, Qinghai, China[J]. *Geochimica*, 23(4): 329-338. (in Chinese with English abstract)
- XIAO Y K, SHIRODKAR P V, LIU W G, et al., 1999. The investigation on isotopic geochemistry of boron in salt lake, Qaidam Basin, Qinghai[J]. *Progress in Natural Science*, 9(7): 612-618. (in Chinese)
- XIAO Y K, SWIHART G H, XIAO Y, et al., 2001. A preliminary experimental study of the boron concentration in vapor and the isotopic fractionation of boron between seawater and vapor during evaporation of seawater[J]. *Science in China Series B:Chemistry*, 44(5): 540-551.
- XIAO Y K, WANG L, 2001. The effect of pH and temperature on the isotopic fractionation of boron between saline brine and sediments[J]. *Chemical Geology*, 171(3-4): 253-261.
- XIAO Y K, LI S Z, WEI H Z, et al., 2006. An unusual isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate precipitated from seawater and saline water[J]. *Science in China Series B:Chemistry*, 49(5): 454-465.
- XIAO Y K, LI S Z, WEI H Z, et al., 2007. Boron isotopic fractionation during seawater evaporation[J]. *Marine Chemistry*, 103(3-4): 382-392.
- XIAO Y K, LI H L, LIU W G, et al., 2008. Boron isotopic fractionation in laboratory inorganic carbonate precipitation: Evidence for the incorporation of B(OH)₃ into carbonate[J]. *Science in China Series D:Earth Sciences*, 51(12): 1776-1785.
- YAMAJI K, MAKITA Y, WATANABE H, et al., 2001. Theoretical estimation of lithium isotopic reduced partition function ratio for lithium ions in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(3): 602-613.
- YU J J, ZHENG M P, WU Q, et al., 2015. Natural evaporation and crystallization of Dujiali salt lake water in Tibet[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 34(12): 4172-4178. (in Chinese with English abstract)
- YU S S, TANG Y, 1981. The hydrochemical characteristics of the saline lakes on the Qinghai-Xizang Plateau[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 12(6): 498-511. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG L B, CHAN L H, GIESKES J M, 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2437-2450.
- ZHANG P X, 1987. *Salt lakes in Qaidam Basin*[M]. Beijing: Science Press: 1-235 (in Chinese).
- ZHANG P X, ZHANG B Z, TANG Y, et al., 1999. *Natural resources of salt lakes in China and their development and utilization*[M]. Beijing: Science Press: 1-325 (in Chinese).
- ZHANG W J, TAN H B, XU W S, et al., 2023. Boron source and evolution of the Zabuye salt lake, Tibet: Indication from boron geochemistry and isotope[J]. *Applied Geochemistry*, 148: 105516.
- ZHANG Y, TAN H B, CONG P X, et al., 2022. Boron and lithium isotopic constraints on their origin, evolution, and enrichment processes in a river-groundwater-salt lake system in the Qaidam Basin, northeastern Tibetan Plateau[J]. *Ore Geology Reviews*, 149: 105110.
- ZHAO Y, MA W P, YANG Y, et al., 2022. Experimental study on the adsorp-

- tion of Li^+ by clay minerals — implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(2): 141-153. (in Chinese with English abstract)
- ZHENG M P, LIU W G, XIANG J, et al., 1983. On saline lakes in Tibet, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 57(2): 184-194. (in Chinese with English abstract)
- ZHENG M P, XIANG J, WEI X J, 1989. Saline lakes on the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Publishing Co., Ltd.: 1-431 (in Chinese).
- Beijing Mianping Salt Lake Research Ltd., 2006. Exploration report on lithium resource of Damxung Co surface brine in Nima County, Tibet Autonomous Region[R]. (in Chinese)
- ZHENG X Y, YANG S X, 1981. A preliminary study on the constituents of salt lakes in Tibet[J]. *Salt Lake Scientific and Technological Information(S1)*: 8-19 (in Chinese).
- ZHENG X Y, 1982. The distribution characteristics of B and Li in the brine of Zhacang Caka (Zhangzang Caka) saline lake, Xizang autonomous region, China[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 13(1): 26-34. (in Chinese with English abstract)
- ZHENG X Y, YANG S X, 1983. On the components of the saline lake water in Xizang[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 14(4): 342-352. (in Chinese with English abstract)
- ZHENG X Y, TANG Y, XU C, 1988. Salt lakes in Xizang[M]. Beijing: Science Press: 1-190 (in Chinese).
- ZHENG X Y, ZHANG M G, XU C, et al., 2002. Records of salt lakes in China[M]. Beijing: Science Press: 1-415 (in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 卜爽, 于志泉, 龚俊峰, 等, 2021. 青藏高原近南北向裂谷的时空分布特征及动力学机制[J]. *地质力学学报*, 27(2): 178-194.
- 陈克造, 杨绍修, 郑喜玉, 1981. 青藏高原的盐湖[J]. *地理学报*, 36(1): 13-21.
- 高春亮, 余俊清, 展大鹏, 等, 2009. 柴达木盆地盐湖硼矿资源的形成和分布特征[J]. *盐湖研究*, 17(4): 6-13.
- 李家桢, 1994. 大柴旦盐湖硼、锂分布规律(续)[J]. *盐湖研究*, 2(2): 20-28.
- 刘卫国, 肖应凯, 彭子成, 1999. 柴达木盆地盐湖卤水硼、氯同位素的水化学特性探讨[J]. *盐湖研究*, 7(3): 8-14.
- 刘喜方, 郑绵平, 齐文, 2007. 西藏扎布耶盐湖超大型 B、Li 矿床成矿物质来源研究[J]. *地质学报*, 81(12): 1709-1715.
- 吕苑苑, 2008. 利用 MC-ICP-MS 测定硼同位素及其在西藏地热和盐湖中的初步应用[D]. 北京: 中国科学院研究生院: 1-113.
- 马茹莹, 韩凤清, 马海州, 等, 2015. 青海可可西里盐湖水化学及硼同位素地球化学特征[J]. *地球学报*, 36(1): 60-66.
- 中国地质科学院矿产资源研究所, 2024. 中国钾盐和卤水型锂矿成矿规律研究成果报告[R].
- 祁海平, 王蕴慧, 肖应凯, 等, 1993. 中国盐湖中硼同位素的初步研究[J]. *科学通报*, 38(7): 634-637.
- 卿德林, 马海州, 李斌凯, 2012. 班戈错 II 湖晶间卤水蒸发硼浓度及硼同位素分馏研究[J]. *盐湖研究*, 20(3): 15-20.
- 宋鹤彬, 李亚文, 1994. 中国南海海水蒸发实验过程中地球化学行径[J]. *地球学报*, 15(1-2): 157-167.
- 孙大鹏, 1991. 柴达木盆地小柴旦湖硼酸盐的形成[J]. *矿物岩石*, 11(4): 57-65.
- 孙大鹏, 唐渊, 许志强, 等, 1991. 青海湖湖水化学演化的初步研究[J]. *科学通报*, 36(15): 1172-1174.
- 孙大鹏, 肖应凯, 王蕴慧, 等, 1993. 青海湖硼同位素地球化学初步研究[J]. *科学通报*, 38(9): 822-825.
- 佟伟, 章铭陶, 张知非, 等, 1981. 西藏地热[M]. 北京: 科学出版社.
- 万红琼, 孙贺, 刘海洋, 等, 2015. 俯冲带 Li 同位素地球化学: 回顾与展望[J]. *地学前缘*, 22(5): 29-43.
- 王庆忠, 肖应凯, 张崇耿, 等, 2001. 青海和西藏的某些天然硼酸盐矿物的硼同位素组成[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20(4): 364-366.
- 王苏民, 窦鸿身, 1998. 中国湖泊志[M]. 北京: 科学出版社: 1-580.
- 吴俐俐, 马文展, 唐渊, 1984. 青藏高原高硼卤水的水化学特征及其成因[J]. *地理研究*, 3(4): 1-11.
- 伍倩, 郑绵平, 卮贞, 等, 2012. 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*, 28(9): 1895-1903.
- 伍倩, 郑绵平, 卮贞, 等, 2013. 西藏当雄错盐湖卤水冬季日晒蒸发实验研究[J]. *地质学报*, 87(3): 433-440.
- 吴雅琴, 赵志琦, 2011. 高岭石和蒙脱石吸附 Li^+ 的实验研究[J]. *矿物学报*, 31(2): 291-295.
- 吴中海, 张永双, 胡道功, 等, 2007. 西藏错那一沃卡裂谷带中段耶多江地堑晚新生代正断层作用[J]. *地质力学学报*, 13(4): 297-306.
- 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 等, 1994. 青海大柴旦湖卤水、沉积物和水源水中的锂同位素组成[J]. *地球化学*, 23(4): 329-338.
- 肖应凯, SHIRODKAR P V, 刘卫国, 等, 1999. 青海柴达木盆地盐湖硼同位素地球化学研究[J]. *自然科学进展*, 9(7): 612-618.
- 余疆江, 郑绵平, 伍倩, 等, 2015. 西藏杜佳里盐湖湖水的自然蒸发及析盐规律[J]. *化工进展*, 34(12): 4172-4178.
- 于昇松, 唐渊, 1981. 青藏高原盐湖的水化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 12(6): 498-511.
- 张彭熹, 1987. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社: 1-235.
- 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等, 1999. 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]. 北京: 科学出版社: 1-325.
- 赵越, 马万平, 杨洋, 等, 2022. 黏土矿物对 Li^+ 的吸附实验研究: 对黏土型锂矿成矿启示[J]. *矿物学报*, 42(2): 141-153.
- 郑绵平, 刘文高, 向军, 等, 1983. 论西藏的盐湖[J]. *地质学报*, 57(2): 184-194.
- 郑绵平, 向军, 魏新俊, 1989. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社: 1-431.
- 北京绵平盐湖研究院, 2006. 西藏自治区尼玛县当雄错表面卤水锂矿勘查报告[R].
- 郑喜玉, 杨绍修, 1981. 西藏盐湖物质成分的初步研究[J]. *盐湖科技资料(S1)*: 8-19.
- 郑喜玉, 1982. 西藏扎仓茶卡盐湖卤水硼、锂的分布特征[J]. *海洋与湖沼*, 13(1): 26-34.
- 郑喜玉, 杨绍修, 1983. 西藏盐湖成分及其成因探讨[J]. *海洋与湖沼*, 14(4): 342-352.
- 郑喜玉, 唐渊, 徐昶, 1988. 西藏盐湖[M]. 北京: 科学出版社: 1-190.
- 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 等, 2002. 中国盐湖志[M]. 北京: 科学出版社: 1-415.