

盐湖卤水体系的热力学模型及其应用

II: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶解平衡的预测

宋彭生, 姚 燕

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 上一报告简要介绍了获得描述“盐湖卤水体系” $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃热力学的全部 Pitzer 参数后, 可将该模型用于卤水的热力学相关性质计算上。本报告着重介绍将该模型应用这一复杂的六元体系及其多组分次级体系 25℃溶解度预测方面获得的结果。通过与实验测定值的对比, 可以看出预测结果令人相当满意。

关键词: 盐湖卤水体系; Pitzer 模型参数; 溶解度预测

中图分类号: O643. 12 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2003)04—0001—12

0 前 言

为了应用 Pitzer 的电解质溶液离子相互作用模型, 描述具有我国资源特色的“盐湖卤水体系” $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 的热力学性质, 我们首先必须获得模型所需全部参数。在上一报告中^[1], 我们简要介绍了如何通过我们自己的大量实验研究数据, 获得描述“盐湖卤水体系”25℃热力学性质的全部 Pitzer 模型参数。然后又举例说明了模型在卤水热力学性质预测、含锂盐湖卤水中盐类饱和度、含锂盐湖卤水在 25℃ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的天然卤水离子缔和状态(化学模型)计算等方面的应用。本报告我们首先从溶解度预测的角度, 较详细地介绍这一体系参数化时的难点、解决这一难点的办法。然后分别介绍典型的三元、四元、五元体系溶解度理论预测的结果及其与实验测定数据的对比。最后给出了整个六元体系 43 个溶解平衡无变量点的液相组成和平衡固相组合。通过

这些无变量点与次级体系连接的单变线, 校验该六元体系 25℃相平衡图的构图合理性。

1 溶解度计算与参数化的关系

我们从前就曾讨论过用于多组分体系溶解度计算的 Pitzer 模型参数化标准、处理原则, 特别是 Pitzer 混合参数对多组分体系溶解度计算结果的影响^[2-5]。

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系全部参数的获得, 完全按照 Pitzer 理论的基本原则进行。2 离子作用参数与溶液中共存的第 3 种离子无关, 且与离子的顺序无关, 即:

$$\theta_{(i,j)} = \theta_{(j,i)}; \psi_{(i,j,k)} = \psi_{(j,i,k)}$$

式中 i, j 代表同号电荷的某两种确定的离子, k 代表具有相反符号电荷的离子。因此, 当我们欲获得 2 离子混合参数 $\theta_{(\text{Li}, \text{Mg})}$ 时, 我们既要考虑 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 又要考虑 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 甚至含有第 3 种、第 4 种阴离子的混合电

收稿日期: 2003—06—17

作者简介: 宋彭生(1937—), 男, 研究员。

解质的热力学性质, 一起处理以便获得总体方差最小时的 $\theta_{(\text{Li, Mg})}$ 和 $\psi_{(\text{Li, Mg, Cl})}$ 、 $\psi_{(\text{Li, Mg, SO}_4)}$... 等参数。

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系是一个六组分复杂体系。除 8 种组分电解质的单独电解质 Pitzer 参数 25 个 (MgSO_4 为 2—2 电解质, 需要 $\beta^{(2)}$ 参数) 外, 尚需 45 个混合参数。但不含锂离子的海水体系中的 Pitzer 混合参数, 在文献中都可以找到。由于引入锂离子 Li^+ , 而新增加的混合参数有:

$$\theta_{\text{Li, Na}}, \psi_{\text{Li, Na, Cl}}, \psi_{\text{Li, Na, SO}_4}, \theta_{\text{Li, K}}, \psi_{\text{Li, K, Cl}}, \psi_{\text{Li, K, SO}_4}$$

$$\theta_{\text{Li, Mg}}, \psi_{\text{Li, Mg, Cl}}, \psi_{\text{Li, Mg, SO}_4} \text{ 和 } \psi_{\text{Cl, SO}_4, \text{Li}}$$

我们分别从不同的四元交互体系入手, 逐步获得全部所需的混合参数。

$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系:

这一体系的参数化是为了获得包含 ($\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}$) 2 离子的各有关参数 $\theta_{(\text{Li, Mg})}$ 和 $\psi_{(\text{Li, Mg, Cl})}$ 、 $\psi_{(\text{Li, Mg, SO}_4)}$, 同时也应获得参数 $\psi_{(\text{Cl, SO}_4, \text{Li})}$ 。另外这一体系还会形成含锂的复盐 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和水合物 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 它们的 Gibbs 标准生成能在文献中都没有报道, 而在计算溶解度时需要用到这些参数。

为了获得这些参数我们自己测定了 $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}^{[6]}$ 、 $\text{LiSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[7]}$ 、 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 3 个同离子三元体系和 1 个四离子体系 $\text{LiCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[9]}$ 4 个体系的渗透系数数据。同时我们还使用 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系中包含的次级体系的溶解度数据, 即文献中的和我们自己测定的 25°C $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[10-12]}$ 、 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[13]}$ 、 $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}^{[14, 15]}$ 等三元体系的 25°C 时溶解度数据, 共计 237 个数据点一起拟合处理。拟合结果的总 RMSD (Root Mean Square Deviation) 为 0.049, 最大的偏差产生在 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 两个锂盐的溶解度数据上。此时溶液的离子强度达到 $20\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 对 Pitzer 模型实在是苛刻的条件。这样, 我们就获得了 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的 Pitzer 混合参数 $\theta_{\text{Li, Mg}}$, $\psi_{\text{Li, Mg, Cl}}$, $\psi_{\text{Li, Mg, SO}_4}$, $\psi_{\text{Cl, SO}_4, \text{Li}}$ 以及

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含锂复盐的 Gibbs 标准生成能。

$\text{Li}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系:

类似地, 我们采用自己测定的 $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 、 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[8]}$ 体系溶液的渗透系数、文献中的 $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}^{[16]}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[17]}$ 体系渗透系数以及我们自己测定的 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^{[18]}$ 体系和文献中的多个三元体系的溶解度数据^[19-21] 一起, 共 230 个数据点, 拟合获得了 $\text{Li}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系所涉及的以下 5 个参数: $\psi_{\text{Cl, SO}_4, \text{Li}}$, $\theta_{\text{Li, K}}$, $\psi_{\text{Li, K, Cl}}$, $\psi_{\text{Li, K, SO}_4}$ 及相关含锂复盐 Db4 的标准生成能, 拟合的总 RMSD 为 0.042。

$\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系:

这一体系参数的拟合较难处理。因为在三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 中 25°C 时只能形成复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Db1), 而 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Db2) 在这个三元体系里 25°C 时不存在。必须在四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 中, 即在有 Cl^- 离子存在下且达到一定浓度时, 才会于 25°C 下形成它。这表明一定浓度的 Cl^- 离子, 可以使 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 脱掉全部 12 个水分子和 2 个 Na_2SO_4 分子。这与 25°C 三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 中, NaCl 可以使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 脱水生成无水芒硝 Na_2SO_4 的影响完全一样。所以拟合混合参数时, 我们不得不使用四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据。在拟合处理中还发现, Db2 的 Gibbs 生成能是一个非常敏感的数据, 其数值变动一点点, 该体系相图中的三固相 ($\text{Ls} + \text{Db1} + \text{Db2}$) 共饱点 A 的位置就会明显地向左移动。例如, 数值由 $-1\,048.74$ 改为 $-1\,048.79$, 仅仅改变 -0.05 (相对变动 0.005%), 共饱点 A 的位置在相图中就从 A 移到了星号的地方 (图 3)。其数值再低一些时, 其位置就越接近实验测定的共饱点。但是此时在 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系溶解度预测中, Db3 ($2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) 相将会消失, 代之而成为稳定平衡固相的是 Db2。所以兼顾多个体系溶解度预测, Db2 的 Gibbs 生成能

最终取 $-1\,048.74$ 。最终, $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的参数是采用 623 个数据一起拟合。其中包括文献中的 $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}^{[22]}$ 、 $\text{LiCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}^{[23]}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}^{[17]}$ 等体系和我们自己测定的 $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}^{[24]}$ 体系的渗透系数, 同时还使用了 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}^{[25,31]}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}^{[26]}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}^{[27]}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}^{[28]}$ 等体系的溶解度数据。此时将前两个四元体系已获得的参数保持固定不变, 只有 2 离子混合参数、3 离子混合参数和复盐 Db1、Db2、Db3 的 Gibbs 生成能作为待估参数, 进行最

小二乘法处理。最后获得了全部 6 个参数。拟合的总 RMSD 为 0.037。最大偏差仍然位于复盐 Db1、Db2、Db3 的溶解度线上。

通过上述 3 个四元体系参数的拟合之后, 我们就获得了包含 Li^+ 离子的成对方式的 2 离子或 3 离子混合参数。对应的阴离子并不仅限于 Cl^- 离子和硫酸根 SO_4^{2-} , 但因为文献中缺乏包含 Li^+ 离子和对应阳离子又含有其它阴离子体系的热力学数据, 以后可以再补充处理。全部上述 3 个体系参数拟合的情况, 概括在表 1 中。

表 1 三个体系参数的拟合

Table 1 The parameters fit for different systems

体系与参数	数据来源	N	I _{max}	第一作者	Ref
$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	Φ of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	63	19.98	Yao Yan	6
Seven parameters	Φ of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	53	13.5	Zhang Zhong	7
$\Theta_{\text{Li,Mg}}, \Psi_{\text{Li,Mg,Cl}}, \Psi_{\text{Li,Mg,SO}_4}, \Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$	Φ of $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	49	6.47	Yao Yan	8
μ_i^0/RT of	Φ of $\text{LiCl}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	27	18.6	Zhang Jie	9
$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O},$	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	16	15.68	Li Bing	10
$\text{LiCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$	12	13.23	Plyushchev V. E	13
拟合的总 RMSD	Soly of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	13	20.77	Voskresenskaya N. K.	14
$\sigma=0.049$	Soly of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	16	20.80	Zhang Fengxing	15
	拟合中使用的数据个数	237			
$\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	Φ of $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	64	19.98	Yao Yan	8
Six parameters:	Φ of $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	35	4.8	Robinson R. A.	16
$\Theta_{\text{Li,K}}, \Psi_{\text{Li,K,Cl}}, \Psi_{\text{Li,K,SO}_4}, \Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$	$\gamma \pm \text{in LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	30	4.0	Li Jun et al	29
μ_i^0/RT of	Φ of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	61	~ 9.5	Filippov V. K	17
$\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{Db4}$	Φ of $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	49	6.47	Yao Yan	8
	Soly of $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	11	21.25	Plyushchev V. E	19
	Soly of $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	6	20.39	Zatloukal J.	20
	Soly of $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	15	10.03	Li Bing	18
拟合的总 RMSD	Soly of $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	12	10.38	Druzhinin I. G.	21
$\sigma=0.042$	拟合中使用的数据个数	230			
$\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	Φ of $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	36	6	Robinson R. A.	22
Six parameters	Φ of $\text{LiCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	17	5	Robinson R. A.	23
$\Theta_{\text{Li,Na}}, \Psi_{\text{Li,Na,Cl}}, \Psi_{\text{Li,Na,SO}_4}$	Φ of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	32	9.75	Filippov V. K	17
μ_i^0/RT of	Φ of $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	30	12.86	Yao Yan	24
Db1, Db2, Db3	$\gamma \pm \text{in LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	40	4.0	Wang Ruiling	30
	Soly of $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$	10	19.85	Khu Ke-yuan	31
	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$		11.36	Filippov V. K	32
	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	20	12.17	Bodaleva N. V.	25
	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	57	12.34	Lepeshkov I. N.	26
	Soly of $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$	40	16.78	Lepeshkov I. N.	27
拟合的总 RMSD	Soly of $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$	75	12.23	Zhang Fengxing	33
	Soly of $\text{Li, Na/Cl, SO}_4-\text{H}_2\text{O}$	43	9.33	Khu Ke-yuan	28
$\sigma=0.037$	及前两个体系的某些数据拟合中使用的数据个数	623			

2 模型在多组分体系溶解度预测方面的应用

2.1 多组分水盐体系溶解度理论预测

多组分电解质溶液热力学的一个重要应用,是它可以预测水盐体系的溶解度。而多组分体系溶解度关系又在化学化工中有重要价值,在盐湖化学中更有其特殊意义。因为盐湖是自然界中存在的水和盐类共存的复杂体系,水分的蒸发是每时每刻都在进行的。这就决定了在盐湖中发生的诸多物理化学过程中,盐类的结晶沉积和稀释溶解是最基本的。它关系到盐湖的类型及其转化、盐湖物质的补给、盐湖的演化进程,更关系到盐湖中可资利用成分的集散程度,以及后序加工工艺的选择。

水盐体系溶解度关系的研究是无机化学中一个历史悠久的学科。以往的研究都是通过大量的实验测定来完成的。由于 Pitzer 电解质溶液理论问世,多组分体系浓溶液热力学性质的计算成为可能,人们才开始从事将这个理论用于多组分水盐体系溶解度预测的研究。我们通过下面的具体例子可以看出多组分水盐体系溶解度理论预测的一个概貌。

2.2 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 溶解度的计算机模拟

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系是一个极为复杂的六元体系,从无机化学的角度看,它提供许多有意义的信息,特别是扩展或深化了稀碱金属元素化学的知识。同时,它又有重要的应用价值,它可以描述富锂的盐湖卤水的许多相化学行为。

这个体系包含有 6 个五元体系,即 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 。其中最后一个是不含 Li^+ 离子的体系,即著名的海水体系。前 5 个五元体系中有 3 个

交互体系和两个同离子体系。

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系实在太复杂,如果进行实验研究将是极为费时、费力。并且,到目前为止它的次级五元体系也没有全部完成实验研究。所以,我们从含 Li^+ 离子的三元体系计算起,逐步向高分计算。这与多组分水盐体系相平衡的实验研究过程是完全一样的,所以我们的整个计算过程实质上已经属于多组分溶解度关系的“计算机模拟”。

整个计算是根据前一报告表 1.2 中所列的全部参数和表 3 所列的各物质的 Gibbs 标准生成能,按体系自由能最小化方法计算获得的。

2.3 几个含 Li^+ 离子的三元体系和四元体系 25 °C 溶解度的计算结果

如果我们能够计算机模拟出上述六元复杂体系的溶解度关系,显然这是研究工作的一大进步。但由于这个六组分体系的相平衡关系尚无人进行实验研究,对模拟结果难于加以比较,因而也不好对参数的合理性、模拟方法和模拟程序进行判断。我们在这里先列举一些三元体系的计算结果,与曾进行过的实验测定值对比,这样就可以看出结果的吻合程度。然后再介绍五元体系,最后介绍六元体系的结果。为节省篇幅不列出具体的数据,而用相图清晰地加以表示。

图 1 ~ 5 分别是三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{K}^+ / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、四元同离子体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 及四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 时的相图。除计算值外,同时还绘出了几位不同作者的数据,以资比较。

由前面所绘的三元体系相图可以看出,计算的和实测的溶解度吻合得相当好,不仅溶解度变化趋势完全一致,就是共饱无变点的组成也与几位作者的数据具有完全的可比性。对四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 而言,其结果与三元体系一样好。四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相图的对比绘于图 5 中,在化学文献中至今只有一位作者进行过该体系的研究,即中科院北京化学所胡克原先生

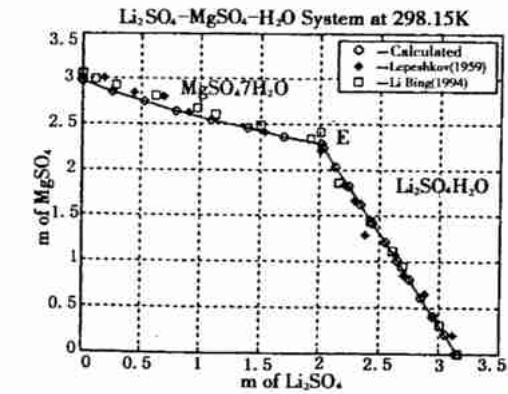


图 1 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 体系 25℃相图

Fig. 1 Phase diagram of the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system at 25℃

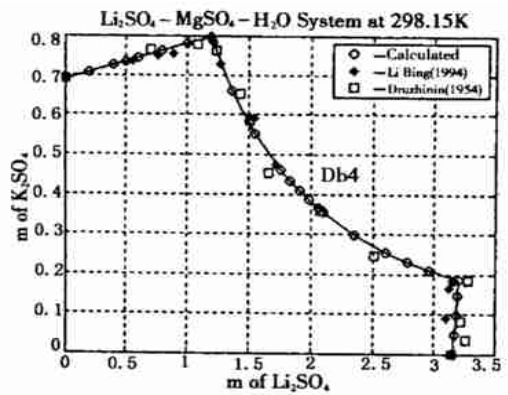


图 2 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 体系 25℃相图

Fig. 2 Phase diagram of the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system at 25℃

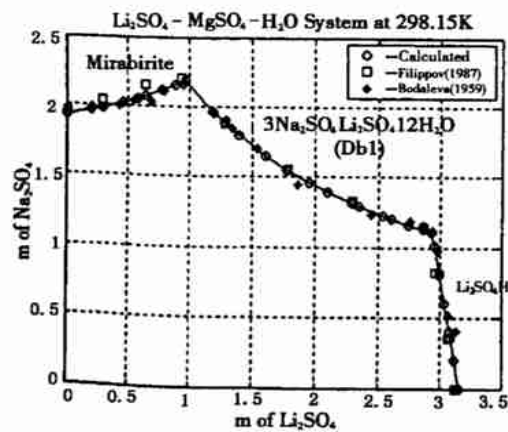


图 3 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 体系 25℃相图

Fig. 3 Phase diagram of the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system at 25℃

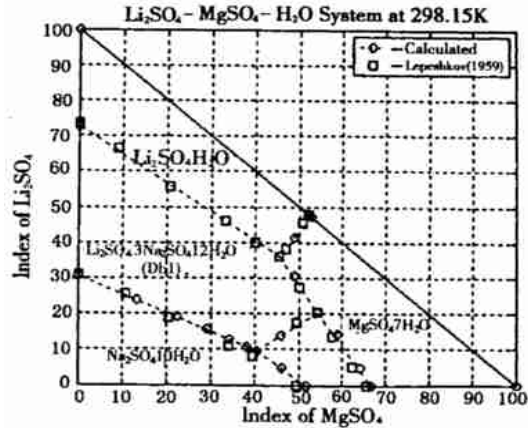


图 4 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ 体系 25℃相图

Fig. 4 Phase diagram of the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ system at 25℃

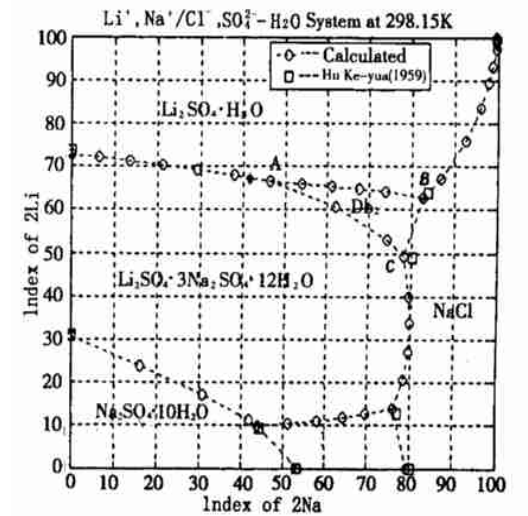


图 5 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ 体系 25℃相图

Fig. 5 Phase diagram of the $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ system at 25℃

早年在苏联留学时的研究工作^[28]。体系在 25℃时有两个复盐结晶区: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Db1) 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Db2)。二者都是由相同的原始组分 Li_2SO_4 和 Na_2SO_4 组成, 前者含有 12 个结晶水, 后者不含结晶水且硫酸钠分子数也有变化。但在三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 25℃的相图中却只有 Db1 而不存在 Db2 相。根据胡克原先生对该三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 的多温研究^[34] 结果, 从 29.3℃起 Db2 才出现, 并与 Db1 共存, 直到 48.5℃Db1 完

全消失。48.5℃以上体系的固相为 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 种。在三元体系中于 29.3℃才会出现的 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ，当有 Cl^- 离子时于 25℃时就出现了。这说明在有 Cl^- 离子的情况下，溶液中的粒子间相互作用变得更为复杂，使得 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的脱水较易进行，不仅 12 个水分子全部脱掉，同时还脱掉了两个 Na_2SO_4 分子。因此可以预料，四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 相图中三固相共饱点 A ($\text{Db1} + \text{Db2} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 平衡的建立可能是实验研究中的一个关键点。但除胡克原先生的研究之外，没有任何其它资料可以比较。前已叙及，根据我们的计算发现，Db2 的 Gibbs 标准生成能是一个非常敏感的参数，表 3 中我们给出的推荐值是一 1 048.75，如果稍微改变一点，例如取一 1 048.79，计算的上述三固相共饱和点就从图中的 A 点向左移动到星号处。该参数的变化值一 0.05 仅占参数

相对值的 0.005%。如果使其再减少一点，计算结果就会继续向左移动而更接近实验测定值。但是这时又会带来另一个问题，即 Db2 的 Gibbs 标准生成能过低 (Db2 更加稳定或更易析出)，使得在四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度计算中复盐 Db2 出现了，如前所述，代替了实验测定的原本为 Db3 ($2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) 的相区。我们最终做出了 Db2 的 Gibbs 标准生成能的权衡选择。所以计算的 Db2 的相区与胡克原先生实验给出的结果还有明显的差别，这一问题以后应当从实验和模型参数化两个方面加以深入研究，以求更好地加以解决。

2.4 含锂五元体系的计算结果

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系：

计算获得了这一体系的 13 个无变量点，各点的液相组成列在表 2 中。文献中未见有这一体系的相平衡数据，难以做出对比分析。

表 2 计算的 25℃ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系无变量点 (mol/kg)

No.	LiCl	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	aw	Solid Phases
101 *	0.5855	0.9041	2.0601	1.1309	0.8053	Blo+ Db1+ Mir+ Th
102 *	0.9265	4.2334	0.3721	0.8523	0.7158	Blo+ Db1+ H+ Th
103 †	0.5300	1.5716	0.8555	2.1344	0.7451	Blo+ Db1+ Db2+ Ls
104 †	0.1053	1.7809	0.8358	2.2303	0.7516	Blo+ Db1+ Eps+ Ls
105 *	2.6275	2.7579	0.1358	1.2399	0.6720	Blo+ Db1+ Db2+ H
106	2.9374	1.6756	0.6359	1.4217	0.6222	Blo+ Db2+ H+ Ls
107	2.3623	1.0324	1.4966	1.4240	0.5806	Blo+ Eps+ H+ Ls
108	12.1506	0.0307	2.4205	0.0045	0.1367	Bis+ H+ LiC+ Ls
109	2.1281	0.7175	2.1244	1.1858	0.5469	Eps+ H+ Hex+ Ls
110	1.5169	0.2646	3.6331	0.7418	0.4424	H+ Hex+ Ls+ Pt
111	1.2492	0.1512	4.3868	0.5522	0.3816	H+ Lh+ Ls+ Pt
112	1.0599	0.0834	5.1350	0.3624	0.3185	Bis+ H+ Lh+ Ls
113	16.6064	0.0333	1.2161	0.0095	0.1046	H+ Lc+ LiC+ Ls

* 一盐类组成顺序为 LiCl, NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄; aw— 溶液中水的活度
† 一盐类组成顺序为 LiCl, Li₂SO₄, Na₂SO₄, MgSO₄

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系：
计算获得的 25℃ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元交互体系的无变量点溶解度列在表 3 中。No. 126 点是体系的最终共饱点。

$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系：

计算获得的 25℃ $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元交互体系的无变量点溶解度列在表 4 中。表中同时还列出了我们自己的测定值，每一个编号所在行中系计算值，紧跟其下一行中的数值是测定值^[35]。浓度已换算成质量分

数, 以便相互比较。由数据的对比可以看出, 对于这样复杂组成的高浓(超过 20mol/kg)的溶液, 结果是相当令人满意的, 只有 No. 10 点偏差较大。此外, 点 No. 3 预测平衡固相为 Db4 + Hex + Kai + Ls, 实验结果是 Db4 + Eps + Kai +

Ls, 估计后者可能是介稳平衡点。我们根据以前采用过的介稳平衡计算方法, 也计算出了该点的介稳平衡溶解度, 一并列在表中(打 * 号者)。另外计算还获得了 No. 9 的平衡溶液点及其组成, 但在实验中没有观察到这一点。

表 3 计算的 25℃Li⁺, Na⁺, K⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 体系溶解度(mol/kg)

Table 3 Calculated solubilities at eutonic points in the Li⁺, Na⁺, K⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O systems at 25℃(mol/kg)

NO.	LiCl	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	aw	Solid Phases
114 *	6 5769	0 7472	0 7913	0 1862	0 5756	Db3+ Db4+ Ls+ Sy1
115	1 0628	4 7125	0 5478	0 5559	0 7149	Ap+ Db3+ H+ Th
116 *	2 2599	2 8527	1 4525	0 4360	0 7127	Ap+ Db3+ Db4Sy1
117	1 0726	4 4401	0 6567	0 5405	0 7225	Ap+ Db1+ Db3+ Th
118	1 1170	4 6193	0 5916	0 4988	0 7156	Db1+ Db2+ H+ Th
119	3 6215	2 2089	0 7735	0 0583	0 6860	Db1+ Db2+ Db3+ H
120	4 6622	1 5417	0 6196	0 0487	0 6606	Db2+ Db3+ H+ Ls
121	0 7168	1 5413	2 2989	0 4553	0 8053	Ap+ Db1+ Mir+ Th
122 *	2 1654	0 9418	2 4013	0 3850	0 7709	Ap+ Ar+ Db4 + Sy1
123 !	3 3197	0 7496	1 2154	0 0355	0 7451	Db1+ Db2+ Db3+ Ls
124 *	6 7686	1 0399	0 7581	0 1534	0 5525	Db3+ H+ Ls+ Sy1
125 *	1 8090	4 0319	1 1924	0 4447	0 6925	Ap+ Db3+ H+ Sy1
126 *	20 1030	0 0618	0 8906	0 0590	0 1063	H+ LC+ LS+ Sy1

*—盐类组成顺序为 LiCl, NaCl, KCl, K₂SO₄

!—盐类组成顺序为 LiCl, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄

表 4 计算的 25℃时 Li⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 体系的溶解度及其对比(质量分数/%)

Table 4 Calculated solubilities at eutonic points in the Li⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O system at 25℃ and in comparison with determined data(w_B/%)

NO.	Li ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	LiCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O	平衡固相
1	—	4 9875	6 3002	4 0834	—	16 7471	67. 8817	Db4+ Eps+ Ka+ Leo
	—	4 6804	6 2403	3 7534	—	16 5310	68. 7950	Db4+ Eps+ Ks+ Leo
2	5. 3433	—	—	0 6812	14 6670	7. 9424	71. 3661	Ar+ Db4+ Pic+ Sy
	5. 0926	—	—	0 8027	13. 8436	8 2655	71. 9955	Ar+ Db4+ Pic+ Sy
3	—	2 5540	7. 7705	6 1622	—	16 2581	67. 2552	Db4+ Hex+ Ka+ Ls
	—	2 5461	7. 8390	6 1515	—	16 2215	67. 2420	Db4+ Ep+ Ka+ Ls(a)
	—	2 5408	7. 1793	5 9033	—	16 0233	68 3533	Db4+ Ep+ Ka+ Ls *
4	2 5325	—	—	0 8968	0 1040	33. 2137	63. 2531	Bis+ Car+ Ih+ Ls
	2 3873	—	—	0 2530	0 1480	34. 1982	63. 0135	Bis+ Car+ Ih+ Ls
5	—	2 5419	7. 9578	6 2373	—	15. 9367	67. 3263	Db4+ Eps+ Hex+ s
	—	2 5407	7. 1052	5 7317	—	16 2695	68 3526	Db4+ Eps+ Hex+ Ls
6	0 2368	—	—	43 0675	3 3699	0 9746	52 3512	Car+ Ic+ Ls+ Sy
	0 1372	—	—	39 8256	3 1846	3 0752	53. 7774	Car+ Lc+ Ls+ Sy
7	0 0603	—	—	38 5796	0 3482	6 3337	54. 6782	Car+ Lc+ LiC+ Ls
	0 0551	—	—	37. 1119	0 4118	6 7379	55. 6833	Car+ LC+ LiC+ Ls
8	5. 3962	—	—	0 1069	0 6355	27. 9057	65. 9558	Hex+ Ka+ Ls+ Pt
	4 7038	—	—	0 1800	0 6024	28 2832	66 2307	Hex+ Ka+ Ls+ Pt
9	0 0286	—	—	29. 4540	0 1161	13. 2157	57. 1857	Bis+ Car+ LiC+ Ls
	3 0702	—	—	5 0061	2 7955	21. 8365	67. 2917	Car+ Ka+ Ls+ Sy
10	2 2089	—	—	6 2457	3 1843	20 2524	68 1087	Car+ Ka+ Ls+ Sy
	—	5. 1846	9. 1063	4 6307	—	12 0134	69. 0650	Db4+ Eps+ Leo+ Pic
11	—	—	—	—	—	—	—	—

续表 4.

NO.	Li ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	LiCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O	平衡固相
12	—	4. 7022	9. 2072	4. 3679	—	12. 1082	69. 6146	Db4+ Eps+ Leo+ Pic
	—	6. 0728	3. 8270	4. 0394	—	17. 9416	68. 1192	Db4+ Ka+ Leo+ Sy
	—	6. 3515	3. 1307	4. 3627	—	17. 6192	68. 5359	Db4+ Ka+ Leo+ Sy
13	—	9. 0371	1. 0300	4. 4514	—	15. 7376	69. 7438	Db4+ Leo+ Pic+ Sy
	—	8. 9589	0. 3280	4. 2842	—	15. 8408	70. 5881	Db4+ Leo+ Pic+ Sy
14	—	0. 4232	4. 1690	3. 5282	—	27. 0461	64. 8335	Car+ Ka+ Ls+ Pt
	—	0. 4791	3. 9544	2. 7184	—	27. 8580	64. 9902	Car+ Ka+ Ls+ Pt
15	3. 9533	—	—	4. 4937	3. 2389	20. 7110	67. 6031	Db4+ Ka+ Ls+ Sy
	2. 7445	—	—	6. 1231	3. 6229	19. 1166	68. 3930	Db4+ Ka+ Ls+ Sy
16	—	2. 6539	7. 7277	6. 0131	—	16. 2889	67. 3165	Db4+ Eps+ Hex+ Ka
	—	2. 5179	6. 8521	5. 9614	—	16. 3213	68. 3474	Db4+ Eps+ Hex+ Ka
17	3. 9342	—	—	0. 3997	0. 3173	30. 6711	64. 6777	Car+ Lh+ Ls+ Pt
	2. 4068	—	—	0. 3802	0. 1292	33. 6107	63. 4732	Car+ Lh+ Ls+ Pt

* 介稳平衡组成点

Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/SO₄²⁻—H₂O 和 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻—H₂O 体系:
计算获得的 25℃Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/SO₄²⁻—H₂O 和 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻—H₂O 两个五元同离子体系无变量点的液相组成列在表 5 中。
由表 5 的数据很容易看出, 在第一个同离子五元体系中, 平衡固相几乎全部都是硫酸盐

复盐, 由画出的该体系的相图投影图中更明显地知道, 原始组分 Li₂SO₄·H₂O、Na₂SO₄·10H₂O、K₂SO₄·MgSO₄·7H₂O 结晶区的面积在整个图中所占比例很小, 而绝大部分面积为复盐所占据。计算值与实验测定值比较^[35] 是令人满意的。在含有 Cl⁻ 的第二个同离子体系中, 相关系要简单得多, 体系中只有三个无变量点。

表 5 计算的 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺/SO₄²⁻—H₂O 和 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺/Cl⁻—H₂O 体系无变量点溶液组成(mol/kg)

Table 5 Calculated solubilities in Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/SO₄²⁻—H₂O and Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl—H₂O systems at 25℃(mol/kg)

NO.	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	aw	Solid Phases
144	0. 3508	2. 4622	0. 4999	1. 5080	0. 8147	Ap+ Blo+ Dbl+ Mir
145	0. 5974	1. 8282	0. 5274	1. 9148	0. 8065	Ap+ BIO+ Dbl+ Db3
146	1. 8416	0. 8380	0. 0328	2. 2434	0. 7524	Dbl+ Db3+ EpS+ Ls
147	1. 9801	0. 1496	0. 1757	2. 3305	0. 7744	Db3+ Db4+ EpS+ IS
148	0. 9383	0. 3115	0. 8675	1. 0862	0. 8938	Ap+ Ar+ Db4+ Pic
149	0. 6417	1. 1186	0. 4085	2. 6549	0. 7956	BIO+ Db3+ EpS+ Pic
150	0. 5935	1. 6629	0. 5335	2. 0794	0. 8052	Ap+ Blo+ Db3+ Pic
151	1. 0741	0. 3963	0. 3883	2. 6311	0. 8075	Db3+ Db4+ EpS+ Pic
152	0. 9757	0. 8761	0. 6384	1. 6466	0. 8453	AP+ Db3+ Db4+ Pic
153	1. 7522	0. 8602	0. 0371	2. 2641	0. 7567	BIO+ Db1+ Db3+ EpS
	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	aw	Solid Phases
154	12. 1511	0. 03072	0. 02727	2. 4323	0. 1366	Bis+ car+ H+ LiC
155	19. 3479	0. 05409	0. 83321	0. 20178	0. 1059	Car+ H+ Lc+ Sy1
156	16. 6394	0. 03366	0. 08532	1. 21576	0. 1044	Car+ H+ Lc+ LiC

2.5 六元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
— H_2O

在完成了次级体系特别是含锂的五元体系溶解度计算以后, 我们就可以计算六元体系的

溶解度了。在获得六元体系的平衡溶解度之后, 我们做出了各四元体系的无变量点及它们所连接的五元体系无变量点的连线关系, 以及各五元体系无变量点与六元体系无变量点的连接图。它们分别列在表 6~8 中。

表 6 计算的 25 °C 时 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ — H_2O 六元体系的无变量点及单变线的联接点

Table 6 Calculated mineral assemblage at invariant points in the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ — H_2O system and connection relationship of invariant points

无 变 点	平 衡 固 相	联 接 点
E201	Db3+ Db4+ Eps+ Kai+ Leo	127, 222, 232, 233, 236 *
E202	Ap+ Ar+ Db4+ Pic+ Syl	122, 128, 148, 171, 203
E203	Ap+ Db3+ Db4+ Pic+ Syl	116, 152, 202, 239, 240
E204	Db3+ Db4+ Hex+ Kai+ LS	129, 206, 223, 226, 236
E205	BiS+ Car+ H+ Lh+ LS	112, 130, 157, 209, 212
E206	Db3+ H+ Hex+ Kai+ LS	204, 210, 211, 213, 229
E207	Car+ H+ LC+ LS+ Syl	126, 132, 155, 208, 235
E208	Car+ H+ LC+ LiC+ LS	113, 133, 156, 207, 212
E209	Car+ H+ Lh+ LS+ Pt	110, 134, 158, 205, 220
E210	H+ Hex+ Kai+ LS+ Pt	110, 135, 160, 206, 220
E211	Db3+ EpS+ H+ Hex+ LS	109, 206, 219, 223, 229
E212	BiS+ Car+ H+ LiC+ LS	108, 136, 154, 205, 208
E213	Db3+ H+ Kai+ Ls+ Syl	124, 206, 226, 227, 235
E214	Blo+ Db1+ Db3+ H+ Th	102, 118, 215, 217, 218
E215	Blo+ Db1+ Db2+ Db3+ H	105, 119, 214, 216, 228
E216	Blo+ Db2+ Db3+ H+ Ls	106, 120, 215, 219, 228
E217	Ap+ Blo+ Db1+ Db3+ Th	117, 145, 214, 218, 238
E218	Ap+ Blo+ Db3+ H+ Th	115, 166, 214, 217, 224
E219	Blo+ Db3+ EpS+ H+ LS	107, 211, 216, 221, 237
E220	Car+ H+ Kai+ LS+ Pt	141, 159, 209, 210, 235
E221	Blo+ Db3+ EpS+ H+ LeO	163, 219, 222, 224, 231
E222	Db3+ EpS+ H+ Kai+ LeO	162, 201, 221, 227, 229
E223	Db3+ Db4+ EpS+ Hex+ LS	131, 147, 204, 211, 236
E224	Ap+ Blo+ Db3+ H+ LeO	218, 221, 225, 230, 234
E225	Ap+ Blo+ Db3+ LeO+ Pic	150, 224, 230, 231, 240
E226	Db3+ Db4+ Kai+ Ls+ Syl	114, 142, 204, 213, 233
E227	Db3+ H+ Kai+ LeO+ Sy1	169, 213, 222, 233, 234
E228	Blo+ Db1+ Db2+ Db3+ Ls	103, 123, 215, 216, 237
E229	Db3+ Eps+ H+ Hex+ Kai	161, 206, 211, 222, 236
E230	Ap+ Blo+ H+ LeO+ Pic	164, 165, 224, 225, 241
E231	Blo+ Db3+ EpS+ LeO+ Pic	149, 172, 221, 225, 232
E232	Db3+ Db4+ EpS+ LeO+ Pic	138, 151, 201, 231, 239
E233	Db3+ Db4+ Kai+ LeO+ Syl	139, 201, 226, 227, 239
E234	Ap+ Db3+ H+ LeO+ Syl	125, 224, 227, 240, 241
E235	Car+ H+ Kai+ Ls+ Syl	137, 170, 207, 213, 220
E236	Db3+ Db4+ EpS+ Hex+ Kai	143, 201, 204, 223, 229
E237	B10+ Db1+ Db3+ Eps+ Ls	104, 146, 153, 219, 228
E238	Ap+ Blo+ Db1+ Mir+ Th	101, 121, 144, 173, 217
E239	Db3+ Db4+ Leo+ Pic+ Syl	140, 203, 232, 233, 240
E240	Ap+ Db3+ LeO+ Pic+ Sy !	203, 225, 234, 239, 241
E241	Ap+ H+ Leo+ Pic+ Syl	167, 168, 230, 234, 240

* 注: 各数字对应本体系无变量点或下表 中次级五元体系中的无变量点

表 7 各次级五元体系 25℃时无变量点的
代号及平衡固相

Table 7 Invariant points in quinary subsystems
and their mineral assemblage
(1) $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$
体系的无变量点及平衡固相

101 Blo+ Db1+ Mir+ Th	108 Bis+ H+ LiC+ Ls
102 Blo+ Db1+ H+ Th	109 EpS+ H+ Hex+ Ls
103 Blo+ Db1+ Db2+ Ls	110 H+ Hex+ Ls+ Pt
104 Blo+ Ob1+ Eps+ LS	111 H+ Lh+ Ls+ Pt
105 Blo+ Db1+ Db2+ H	112 Bis+ H+ Lh+ Ls
106 Blo+ Db2+ H+ Ls	113 H+ Lc+ LiC+ LS
107 Blo+ Eps+ H+ LS	

(2) $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$
体系的无变量点及平衡固相

114 Db3+ Db4+ Ls+ Syl	121 Ap+ Db1+ Mir+ Th
115 Ap+ Db3+ H+ Th	122 Ap+ Ar+ Db4+ Syl
116 Ap+ Db3+ Db4+ Syl	123 Db1+ Db2+ Db3+ Ls
117 Ap+ Db1+ Db3+ Th	124 Db3+ H+ Ls+ Syl
118 Db1+ Db3+ H+ Th	125 Ap+ Db3+ H+ Syl
119 Db1+ Db2+ Db3+ H	126 H+ Lc+ Ls+ Syl
120 Db2+ Db3+ H+ Ls	

(3) $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$
体系的无变量点及平衡固相

127 Db4+ Eps+ Kai+ Leo	136 Bis+ Car+ LiC+ Ls
128 Ar+ Db4+ Pic+ Syl	137 Car+ Kai+ LS+ Syl
129 Db4+ Hex+ Kai+ Ls	138 Db4+ Eps+ Leo+ Syl
130 Bis+ Car+ Lh+ Ls	139 Db4+ Kai+ LeO+ Syl
131 Db4+ Eps+ Hex+ Ls	140 Db4+ LeO+ PiC+ Syl
132 Car+ Lc+ Ls+ Syl	141 Car+ Kai+ LS+ Pt
133 Car+ LC+ Lic+ Ls	142 Db4+ Kai+ Ls+ Syl
134 Car+ Lh+ LS+ Pt	143 Db4+ Eps+ Hex+ Kai
135 Hex+ Kai+ Ls+ Pt	

(4) $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的无变量点及平衡固相

144 Ap+ Blo+ Db1+ Mir	151 Db3+ Db4+ Eps+ Pic
145 Ap+ B1o+ Db1+ Db3	152 Ap+ Db3+ Db4+ Pic
146 Db1+ Db3+ Eps+ Ls	153 Blo+ Db1+ Db3+ EpS
147 Db3+ Db4+ Eps+ Ls	154 Bis+ Car+ H+ LiC
148 Ap+ Ar+ Db4+ Pic	155 Car+ H+ Lc+ Syl
149 B1o+ Db3+ Eps+ Pic	156 Car+ H+ Lc+ Lic
150 Ap+ B1o+ Db3+ Pic	

(5) $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$
体系的无变量点及平衡固相

157 Bis+ Car+ H+ Lh	166 Ap+ Blo+ H+ Th
158 Car+ H+ Lh+ Pt	167 Ap+ H+ Pic+ Syl
159 Car+ H+ Kai+ pt	168 H+ LeO+ Pic+ Syl
160 H+ Hex+ Kai+ Pt	169 H+ Kai+ Leo+ Syl
161 Eps+ H+ Hex+ Kai	170 Car+ H+ Kai+ Syl
162 EpS+ H+ Kai+ LeO	171 Ap+ Ar+ Pic+ Syl
163 Blo+ EpS+ H+ Leo	172 Blo+ EpS+ Leo+ Pic
164 Blo+ H+ Leo+ Pic	173 Ap+ B1O+ Mir+ Th
165 Ap+ Blo+ H+ Pic	

六元体系无变量点的液相组成列在表 8 中。体系的相关系是很复杂的, 包含有 41 个无变量点, 体系中全部平衡固相 23 个。文献中当然没有实验研究的报道可作比较。为了进一步确认, 计算找到的 41 个无变量平衡点的矿物组合是正确的, 我们进行了无变点拓扑关系的检验。由该六元体系所包含的 5 个五元体系的无变量点出发, 分别引入第六个组分后, 寻求单变线的走向及所连接的无变量点。检验后发现, 5 个五元体系中的所有无变量点除彼此间有连接关系的以外, 均连接到六元体系的无变量点上。反过来, 六元体系中的所有无变量点除彼此间可连接成单变线的以外, 无一遗漏的皆与五元体系的无变量点相连接。因此, 可以肯定地说, 计算获得的六元体系 41 个无变量点, 从几何构图上看是合理的。

本报告对应用参数化的 Pitzer 模型对 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度关系计算机模拟的结果, 做了介绍。并将预测的溶解度关系与我们测定过或文献中存在数据进行比较, 结果是非常令人满意的。下一报告将介绍 Pitzer 模型在工艺研究方面的应用。

表 8 计算的 25℃六元体系 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 无变量点液相组成质量摩尔浓度(mol/kg)
Table 8 Calculated solubilities in the Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25℃(mol/kg)

NO.	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	aw	Solid Phases
E201	1. 3873	0. 5157	0. 8237	1. 9764	1. 2753	0. 5947	Db3+ Db4+ Eps+ Kai+ Lo
E202	1. 4603	0. 6944	2. 6980	0. 3231	0. 7606	0. 7508	Ap+ Ar+ Db4+ Pic+ Syl
E203	1. 3342	1. 7991	1. 8385	0. 6961	0. 9500	0. 6811	Ap+ Db3+ Db4+ Pic+ Syl
E204	2. 1413	0. 2186	0. 4349	2. 2445	1. 2053	0. 5407	Db3+ Db4+ Hex+ Kai+ Ls
E205	1. 0601	0. 0833	0. 0221	5. 1328	0. 3634	0. 3182	Bis+ Car+ H+ Ih+ Ls
E206	1. 7833	0. 4048	0. 2258	2. 9704	0. 9230	0. 4853	Db3+ H+ Hex+ Kai+ Ls
E207	19. 5132	0. 0555	0. 8816	0. 1481	0. 0429	0. 1058	Car+ H+ Lc+ Ls+ Syl
E208	16. 6753	0. 0338	0. 0860	1. 1995	0. 0102	0. 1043	Car+ H+ LC+ LiC+ Ls
E209	1. 2533	0. 1524	0. 0688	4. 3644	0. 5612	0. 3816	Car+ H+ Lh+ Ls+ Pt
E210	1. 5257	0. 2688	0. 1326	3. 5822	0. 7670	0. 4424	H+ Hex+ Kai+ Ls+ Pt
E211	2. 1384	0. 7309	0. 1279	2. 0543	1. 2336	0. 5469	Db3+ Eps+ H+ Hex+ Ls
E212	12. 1622	0. 0307	0. 0273	2. 4168	0. 0046	0. 1365	Bis+ Car+ H+ Li+ Ls
E213	2. 5588	0. 3962	0. 5637	2. 8822	0. 4206	0. 4759	Db3+ H+ Kai+ Ls+ Syl
E214 *	1. 0204	3. 5566	0. 7751	0. 6268	0. 8404	0. 7038	Blo+ Dbl+ Db3+ H+ Th
E215 *	2. 6236	2. 6841	0. 1061	0. 1804	1. 2293	0. 6710	B1o+ Dbl+ Db2+ Db3+ H
E216	2. 9395	1. 6734	0. 0735	0. 6125	1. 4439	0. 6211	Blo+ Db2+ Db3+ H+ Ls
E217 *	0. 9268	2. 6991	0. 9896	1. 0250	0. 8745	0. 7225	Ap+ Blo+ Dbl+ Db3+ Th
E218 *	0. 8869	3. 4975	1. 0494	0. 6613	0. 8547	0. 7019	Ap+ Blo+ Db3+ H+ Th
E219	2. 3563	1. 0237	0. 0933	1. 4795	1. 4506	0. 5785	Blo+ Db3+ Eps+ H+ Ls
E220	1. 2671	0. 1570	0. 0730	4. 3255	0. 5696	0. 3847	Car+ H+ Kai+ Ls+ Pt
E221	0. 9360	1. 2281	0. 8154	1. 8433	1. 3063	0. 6016	Blo+ Db3+ Eps+ H+ Leo
E222	0. 9508	1. 1198	0. 8140	1. 9754	1. 2552	0. 5928	Db3+ Eps+ H+ Kai+ Leo
E223	2. 1791	0. 2207	0. 4309	2. 1604	1. 2406	0. 5469	Db3+ Db4+ Eps+ Hex+ Ls
E224	0. 8878	2. 8126	1. 3293	0. 5403	1. 2972	0. 6691	Ap+ B1o+ Db3+ H+ Leo
E225	0. 8880	2. 8120	1. 3284	0. 5381	1. 2992	0. 6693	Ap+ B1o+ Db3+ Leo+ Pic
E226	2. 6086	0. 3024	0. 6463	2. 6058	0. 5360	0. 5022	Db3+ Db4+ Kai+ Ls+ Syl
E227	1. 0554	1. 1149	1. 0372	2. 0286	0. 9956	0. 5918	Db2+ H+ Kai+ Leo+ Syl
E228 #	0. 4034	0. 0641	1. 6409	0. 8585	2. 1447	0. 7451	Blo+ Dbl+ Db2+ Db3+ Ls
E229	1. 2916	0. 7004	0. 4422	2. 5180	1. 0605	0. 5469	Db3+ Eps+ H+ Hex+ Kai
E230	0. 8764	2. 8150	1. 3291	0. 5451	1. 2948	0. 6693	Ap+ Blo+ H+ Leo+ Pic
E231	1. 0321	1. 5330	0. 8253	0. 8422	1. 8564	0. 6693	B1o+ Db3+ Eps+ Lwo+ Pic
E232	1. 5523	0. 6619	0. 8405	0. 9991	1. 7637	0. 6693	Db3+ Db4+ Eps+ Leo+ Pic
E233	1. 3492	0. 6720	1. 0377	2. 0387	1. 0134	0. 5935	Db3+ Db4+ Kai+ Leo+ Syl
E234	1. 0193	2. 4073	1. 6220	0. 8379	0. 9861	0. 6574	Ap+ Db3+ H+ Leo+ Syl
E235	2. 5561	0. 3896	0. 5579	2. 9058	0. 4130	0. 4741	Car+ H+ Kai+ Ls+ Syl
E236	2. 0507	0. 2381	0. 4626	2. 2270	1. 2121	0. 5469	Db3+ Db4+ Eps+ Hex+ Ka
E237 #	0. 0402	1. 8187	0. 8390	0. 0327	2. 2415	0. 7516	B1o+ Dbl+ Db3+ Eps+ Ls
E238 #	0. 5409	0. 0438	2. 6127	0. 4817	1. 3031	0. 8053	Ap+ Blo+ Dbl+ Mir+ Th
E239	1. 3522	1. 5431	1. 6829	0. 9398	0. 9533	0. 6693	Db3+ Db4+ Keo+ Pic+ Syl
E240	1. 1622	2. 0798	1. 7237	0. 7845	0. 9727	0. 6693	Ap+ Db3+ Leo+ Pic+ Syl
E241	0. 2161	2. 5668	1. 6209	1. 1578	0. 8657	0. 6693	Ap+ H+ Leo+ Pic+ Syl

* — concentrations for LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, MgSO₄;
! — concentrations for LiCl, KCl Li₂SO₄, Na₂SO₄, MgSO₄
— concentrations for LiCl, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄

参考文献:

- [1] 宋彭生, 姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 I: 在 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O 体系物理化学方面的应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 1—8.
- [2] 宋彭生, 姚燕. LiCl 的 Pitzer 参数的优化[J]. 盐湖研究, 1996, 4(2): 55—63.
- [3] 宋彭生, 房春晖, 李军. 水盐体系溶解度计算中的电解质溶液 Pitzer 模型[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3—4): 47—53.
- [4] 李亚红, 高世扬, 宋彭生. Pitzer 混合参数对 HCl — NaCl — H_2O 体系溶解度预测的影响[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 91—94.
- [5] 李亚红, 高世扬, 宋彭生, 夏树屏. Pitzer 混合参数对 HCl — KCl — H_2O 体系 25℃ 时溶解度预测的影响[J]. 应用化学, 2001, 18(2): 155—157.
- [6] 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 张忠. 含锂水盐体系热力学性质研究 LiCl — MgCl_2 — H_2O 体系渗透系数和活度系数的等压测定[J]. 化学学报, 1992, 50(9): 839—848.
- [7] 张忠, 姚燕, 宋彭生, 陈敬清. 等压法测定 Li_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O 体系渗透系数和活度系数[J]. 物理化学学报, 1993, 9(3): 366—373.
- [8] Yan Yao, Pengsheng song, Zhong Zhang, Bai Sun. in Abstracts of Papers[A]. 5th International Symposium on Solubility Phenomena[C]. Moscow, Russia, 1992 189.
- [9] 张洁. 含锂水盐体系 Li — Mg — Cl — SO_4 — H_2O 多温下热力学性质的等压研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1996.
- [10] 李冰, 李军, 房春晖, 等. Study on phase diagrams and properties of solutions in ternary systems Li^+ , K^+ (Mg^{2+}) / SO_4^{2-} — H_2O at 25℃[J]. Chinese J. of Chem., 1995, 13(2): 112—117.
- [11] И. Н. Лепешков, Н. Н. Ромашова [J]. Ж. Неорг. Хим., 1959, 4(12): 2812—2815.
- [12] В. К. Филиппов, В. И. Нохлин. Системы Li_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O ($\text{Mg} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) при 25℃ [J]. Ж. Неорг. Хим., 1985, 30(2): 501—505.
- [13] В. Е. Плужников, В. П. Кузнецова. Исследования системы LiCl — Li_2SO_4 — H_2O [J]. Ж. Неорг. Хим., 1959, 4(5): 1184—1189.
- [14] N. K. Voskresenskaya, O. K. Yanateva [J]. Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Khim., 1937, 1: 102—105.
- [15] Zhang Fengxing (张逢星). A study on the ternary system LiCl — MgCl_2 — H_2O at 25℃[J]. J. of Northwest University (China), 1988, 18(2): 75—78.
- [16] R. A. Robinson, Lin C. K. [J]. Trans. Faraday Soc., 1953, 49: 1144.
- [17] Filippov, V. K., A. M. Kalinkin, S. K. Vasin Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate+ alkali—metal sulfate) (alkali metal: Na, K, and Rb), and (sodium sulfate+ rubidium sulfate), at 298.15K using Pitzer's model [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1989, 21: 935—946.
- [18] 李冰, 王庆忠, 房春晖, 宋彭生. 三元体系 Li_2SO_4 — K_2SO_4 — H_2O 25℃ 相关性及溶液物化性质的研究[J]. 盐湖研究, 1991, (3): 10—13.
- [19] В. Е. Плужников, Г. П. Кузнецова, С. П. Сипина. Исследование системы LiCl — KCl — H_2O [J]. Ж. Неорг. Хим., 1959, 4(6): 1449—1453.
- [20] Jan Zatloukal, L. Jager, J. Machala [J]. Chem. Průmysl, 1959, 9: 304—306.
- [21] I. G. Druzhinin, A. P. Yanko, Izv. Kirg. Filiala Akad. [J]. Nauk SSSR, 1954, 1: 63—75.
- [22] R. A. Robinson, R. H. Wood & P. J. Reilly. Calculation of excess Gibbs energies and activity coefficients on mixtures of lithium and sodium salts [J]. J. Chem. Thermodyn., 1971, 3(4): 461—471.
- [23] R. A. Robinson. Excess Gibbs energy of mixing of the systems water—lithium chloride—sodium sulfate and water—cesium chloride—sodium sulfate at 25℃ [J]. J. Solution Chem., 1972, 1(1): 71—75.
- [24] N. V. Bodaleva, Khu Ke—yuan [J]. Zhur. Neorg. Khim., 1959, 4: 2817.
- [25] И. Н. Лепешков, Н. В. Бодалева, Л. Т. Котова [J]. Ж. Неорг. Хим., 1958, 3(12): 2812—2815.
- [26] I. N. Lepeshkov, N. N. Bodaleva [J]. Zhur. Neorg. Khim., 1959, 4: 2813—2815.
- [27] Khu Ke—yuan [J]. Zhur. Neorg. Khim., 1960, 5(1): 196—198.
- [28] 李军, 宋彭生, 姚燕, 王瑞陵. KCl — LiCl — H_2O 体系热力学性质的研究[J]. 物理化学学报, 1992, 8(1): 94—99.
- [29] 王瑞陵, 姚燕, 张忠, 吴国良. 电动势法对 LiCl — Li_2SO_4 — H_2O 体系热力学性质的研究[J]. 化学学报, 1993, 51(6): 534—542.
- [30] Ху Кэ—юань (胡克源) [J]. Ж. Неорг. Хим., 1960, 5: 190—192.
- [31] В. К. Филиппов, А. М. Калинин. Системы Li_2SO_4 — Na_2SO_4 — H_2O при 25℃ [J]. Ж. Неорг. Хим., 1987, 32(1): 215—217.
- [32] Zhang Fengxing (张逢星). Studies on the Quaternary System LiCl — KCl — MgCl_2 — H_2O at 25℃ [J]. Chem. J. of Chinese Universities, 1987, 8(5): 387—392.
- [33] Ху Кэ—юань (胡克源). Полимерные растворы в системе Li_2SO_4 — Na_2SO_4 — H_2O [J]. Ж. Неорг. Хим., 1959, 4(8): 1910—1918.
- [34] 李冰, 孙柏, 房春晖, 等. 五元体系 Li^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O 25℃ 相关性的研究[J]. 化学学报, 1997, 55(6): 545—552.

(下转 19 页)

- [J]. Pure Appl. Chem., 1991, 63: 991—1002.
- [20] John F. S., Martin R. P., Brian P. J. S. Boron isotope evidence for the involvement of non-marine evaporates in the origin of the Broken Hill ore deposits [J]. Nature, 1989, 342 (6252): 913—916.
- [21] Vengosh A., Giesres J., Mahn C. New evidence for the origin of hypersaline pore fluids in the Mediterranean basin [J]. Chem. Geol., 2000, 163: 287—298.
- [22] Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A. R. Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley [J]. Israel, Journal of Hydrology, 1994, 162: 155—169.
- [23] Vengosh A., Heumann K. G., Juraske S., Kasher R. Boron isotopic application for tracing sources of contamination in groundwater [J]. Environment Science and Technology, 1994, 28: 1968—1974.
- [24] 刘卫国, 彭子成, 肖应凯, 王兆荣, 聂宝符, 安芷生. 南海珊瑚礁硼同位素组成及其环境意义 [J]. 地球化学, 1999, 6(28): 533—541.
- [25] Spivack A. J., You C. F., Smith H. J. Foraminifer boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr [J]. Nature, 1993, 13(363): 149—151.
- [26] Jiang S. Y., Martin R. P., John F. S. Boron isotope systematic of tourmaline formation in the Sullivan Pb—Zn—Ag deposit, British Columbia, Canada [J]. Chem. Geol., 1999, 158: 131—144.
- [27] Jiang S. Y., Palmer M. R., Peng Q. M., Yang J. H. Chemical and stable isotope composition of Proterozoic metamorphosed evaporates and associated tourmalines from the Houxiayu borate deposit, eastern Liaoning [J]. China, Chem Geol., 1997, 135: 189—211.
- [28] 张秋生. 辽宁半岛早期地壳与成矿 [M]. 北京: 地质出版社, 1986. 574.

The Determination of Boron Isotope by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry and Its Development

LI Shi-zhen, XIAO Ying-kai, WEI Hai-zhen, ZHANG Chong-geng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: NTIMS has been widely used due to its higher sensitivity and the simplicity of the sample preparation procedure compared with PTIMS. But its precision is easily affected by isobaric interference (CNO^-). This article summarizes the followings: the principle of NTIMS, the choice of loading reagents, the isobaric interference and the application of boron as a geochemical tracing tool.

Key words: Boron; Isotope; NTIMS

(上接 12 页)

Parameters of Pitzer Model for the Salt Lake Brine System and their Applications II.

Prediction of solubilities in the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

SONG Peng-sheng, YAO Yan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Prediction of solubilities in the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C by using parameterized model of Pitzer is introduced briefly in this paper.

Keywords: The salt lake brine system; Parameters of Pitzer model; Prediction of solubilities