

$\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究

桑世华* 虞海燕 蔡冬珠

(成都理工大学材料与生物工程学院, 成都 610059)

摘要: 采用等温蒸发法研究了四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡及平衡液相物化性质(密度、电导率、折光率、粘度和 pH 值), 测定了该四元体系 288 K 条件下介稳平衡溶液溶解度及物化性质。根据实验数据绘制了相应的介稳相图及物化性质组成图。研究发现: 该体系介稳平衡中有复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 形成。其介稳相图中有 3 个共饱和点, 7 条单变量曲线, 平衡固相为: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和一水硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 有较小的结晶区, 而 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 有较大的结晶区; 该四元体系介稳平衡条件下未发现 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区。

关键词: 介稳相平衡; 硼酸盐; 硫酸盐; 溶解度

中图分类号: O614.11; TQ131.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1316-05

Study on Metastable Equilibria in Quaternary System $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

SANG Shi-Hua* YU Hai-Yan CAI Dong-Zhu

(College of Materials and Bioengineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: An experimental study on metastable equilibria at 288 K in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ was done by isothermal evaporation method. Metastable equilibrium solubilities and physico-chemical properties such as density, conductivity, pH, refractive index and viscosity of the solution were determined. The results show that the double salt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ forms in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K. According to the experimental data, the metastable equilibrium phase diagram and the physico-chemical composition diagram were plotted. In the metastable phase diagram, the quaternary system has three invariant points, seven univariant curves, five fields of crystallization ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$). The double salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$) and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ have smaller crystallization fields, but borates ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) have larger crystallization fields. The crystallization field of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was not found in the metastable equilibria.

Key words: metastable equilibrium; borate; sulfate; solubility

在我国青藏高原有大量富含锂硼钾的盐湖卤水。在众多盐湖中, 以西藏扎布耶盐湖最具特色, 卤水主要成分为 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 和 H_2O , 还含有稀碱金属离子 Rb^+, Cs^+ , 并以 Li, B, K 含量高而闻名世界^[1-3]。盐湖卤水资源的开发(分离提纯) 离不开相应卤水体系相平衡与介稳相平衡的研究, 因此, 开展该盐湖复杂多组分体系介稳相平衡及

平衡溶液物化性质的研究, 对于开发该盐湖资源, 制定卤水综合利用方案, 揭示盐湖卤水的地球化学行为, 是必不可少的基础性研究工作。

介稳现象普遍存在于自然界中, 尤其是在卤水蒸发结晶过程中程度不同地存在介稳平衡现象。关于介稳相图的实验研究, 国内外进行了较多研究工作, 近年来, 金作美, 苏裕光等人分别完成 25 °C, 15

收稿日期: 2005-03-06。收修改稿日期: 2005-06-07。

国家自然科学基金资助项目(No.40303010)。

*通讯联系人。E-mail: sangsh@cdut.edu.cn

第一作者: 桑世华, 女, 34 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 相平衡与相图及化学工艺。

$^{\circ}\text{C}$, 35°C 海水型五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 介稳相图^[4-6]; 房春晖进一步进行了 25°C 碳酸盐型介稳相平衡的研究: $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ^[7]; 郭智忠, 刘子琴等人进行了四元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25°C 含 Li^+ 介稳相平衡体系的研究^[8]。综上所述可见, 介稳相平衡的研究主要集中于 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系下的有关子体系的研究, 针对扎布耶盐湖同时含锂硼硫酸根离子的介稳相平衡的研究尚未涉及。

本文所研究的四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 为该盐湖复杂多组分体系中的一个四元子体系, 其介稳相平衡研究未见文献报道, 因此本文对该四元体系进行详细的研究, 测定了 288 K 各组分溶解度及相应平衡液相的主要物化性质: 密度、电导率、粘度、折光率和 pH 值, 绘制出该体系相图。

1 实验部分

1.1 实验试剂

去离子水 $\text{pH} \approx 6.6$, 电导率 $< 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 实验过程中配制料液和分析用的标液均用此水; 配制料液前煮沸除去 CO_2 。所用试剂 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 均为 A.R. 级。

1.2 实验仪器及设备

由晶体管电子继电器、电接点温度计、排风扇、有机玻璃箱安装成一个恒温蒸发控制室。

PHS-3C 数字式酸度计(1/100), DDS-11A 型电导仪($2.0 \times 10^{-6} \sim 10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), 阿贝折光仪, 毛细管粘度计。

1.3 实验方法

在自制的恒温恒定风速的蒸发室内进行等温蒸发实验, 按照预计相图点的组成配制合成卤水放置于硬质塑料盒(24 cm 长, 14 cm 宽, 7 cm 高)中进行等温蒸发实验。实验条件为: 温度 $15^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 风量为 $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

观察卤水蒸发过程的析出固相的变化, 定期取液相及析出固相进行化学分析, 固相在偏光显微镜下观察晶形, 并用 X-ray 粉晶衍射进一步鉴定。

平衡液相物化性质的测定: 密度用称量瓶法测定; 电导率用 DDS-11A 型电导仪测定; pH 值用 PHS-3C 数字式酸度计测定。粘度用毛细管粘度计测定, 折光率用阿贝折光仪测定; 所有物化性质测定均在 $288 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$ 条件下进行。

1.4 分析方法

$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$: 甘露醇存在下, 以碱量法滴定; SO_4^{2-} :

EDTA-钡容量法; Li^+ : 原子吸收分光光度法; Na^+ : 差减法。

2 结果与讨论

2.1 体系的相平衡实验结果

取样时间: 1~5 号样, 28~35 号介稳平衡时间为 10 d 左右, 平衡后, 在等温蒸发过程中, 定期(间隔一天)取样分析, 一直到蒸干为止; 6~27 号样介稳平衡时间在 20 d 左右, 间隔 2 d 定期取样, 一直到蒸干为止。四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡实验结果列于表 1 中, 由其干盐组成绘制了该体系的相图, 图 1 为其等温溶解度图。

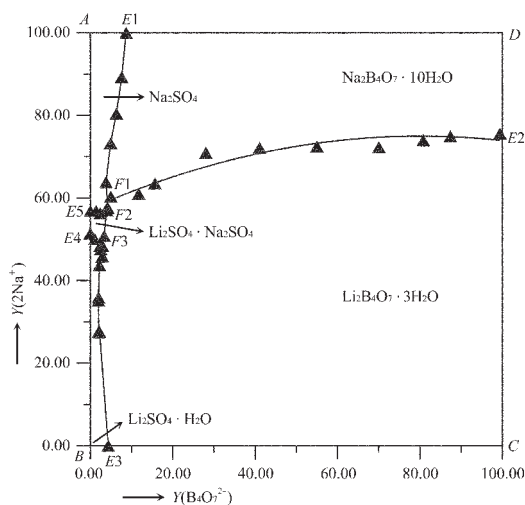


图 1 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡相图

Fig.1 Metastable equilibrium Phase diagram of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

由表 1 及图 1 可见, 该四元体系介稳平衡条件下有复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ 生成, 其等温溶解度图有 5 个相区, 分别为 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($E4BE3F3E4$), Na_2SO_4 ($E1AE5F2F1E1$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($CE2F1F2F3E3C$), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($DE1F1E2D$), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ ($E5F2F3E4E5$)。的结晶区, 7 条单变量曲线 $E1F1, E2F1, E3F3, E4F3, E5F2, F1F2, F2F3$; 3 个共饱点 $F1, F2, F3$, 共饱点 $F1$ 的液相组成为 $w(\text{SO}_4^{2-})=14.58\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=1.09\%$, $w(\text{Li}^+)=0.98\%$, $w(\text{Na}^+)=4.41\%$, 平衡固相为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 共饱点 $F2$ 的液相组成为 $w(\text{SO}_4^{2-})=15.78\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=1.11\%$, $w(\text{Li}^+)=1.08\%$, $w(\text{Na}^+)=4.74\%$, 平衡固相为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$; 共饱点 $F3$ 的液相组成为 $w(\text{SO}_4^{2-})=21.55\%$, $w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})=0.98\%$, $w(\text{Li}^+)=1.63\%$,

表 1 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡液相中各组分的溶解度数据
Table 1 Experimental solubility values of metastable equilibrium in the quaternary system
 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

No.	Composition solution / %				Janecke index Y / [mol / 100 mol($2\text{Li}^+ + 2\text{Na}^+$)]			Solid phase
	Li^+	Na^+	SO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$Y(2\text{Na}^+)$	$Y(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	$Y(\text{H}_2\text{O})$	
1(E1)	0	3.2	6.1	0.94	100.00	8.70	7 168.33	ns + nb
2	0.12	3.31	7.19	0.95	89.27	7.59	6 095.10	ns + nb
3	0.25	3.4	8.31	0.9	80.41	6.30	5 266.40	ns + nb
4	0.38	3.45	9.34	0.78	73.26	4.90	4 669.54	ns + nb
5	0.7	4.09	12.88	0.82	63.81	3.79	3 249.72	ns + nb
6(E2)	0.09	0.92	0	4.09	75.52	99.40	19 907.08	nb + lb
7	0.1	0.99	0.36	3.9	74.92	87.38	18 304.91	nb + lb
8	0.1	0.94	0.53	3.47	73.93	80.80	19 087.09	nb + lb
9	0.11	0.95	0.81	3.11	72.27	70.04	18 472.35	nb + lb
10	0.11	0.96	1.28	2.46	72.48	54.99	18 365.69	nb + lb
11	0.12	1.03	1.79	1.98	72.14	41.06	17 019.20	nb + lb
12	0.14	1.13	2.43	1.51	70.89	28.05	15 197.28	nb + lb
13	0.26	1.5	4.19	1.25	63.51	15.67	10 041.85	nb + lb
14	0.33	1.71	5.14	1.11	60.99	11.72	8 359.43	nb + lb
15	0.79	3.98	13.1	1.11	60.32	4.98	3 138.01	nb + lb
16(F1)	0.98	4.41	14.58	1.09	57.59	4.21	2 634.37	ns + nb + lb
17	1.05	4.65	14.55	1.05	57.20	3.82	2 473.88	ns + lb
18(F2)	1.08	4.74	15.78	1.11	56.98	3.95	2 374.24	ln + lb + ns
19	1.35	4.62	16.59	1.03	50.80	3.35	2 147.22	ln + lb
20	1.47	4.55	18.38	0.95	48.29	2.99	2 024.80	ln + lb
21(E3)	2.43	0	19.18	1.18	0.00	4.34	2 450.10	ls + lb
22	2.19	2.75	20.43	0.76	27.48	2.25	1 886.29	ls + lb
23	2.33	2.94	21.19	0.73	27.57	2.03	1 745.19	ls + lb
24	2.02	3.63	21.1	0.69	35.16	1.98	1 796.03	ls + lb
25	2.14	3.97	21.64	0.73	35.89	1.95	1 652.23	ls + lb
26	1.73	4.45	20.13	0.76	43.70	2.21	1 830.20	ls + lb
27(F3)	1.63	4.57	21.55	0.98	45.83	2.91	1 826.46	ls + lb + ln
28(E4)	1.05	3.68	19.45	0	51.40	0.00	2 706.24	ln + ls
29	1.06	3.52	19.55	0.25	50.05	1.05	2 747.79	ln + ls
30	1.09	3.38	19.27	0.56	48.34	2.37	2 766.66	ln + ls
31	1.1	3.31	19.17	0.59	47.59	2.51	2 786.10	ln + ls
32(E5)	1.04	4.54	16.83	0	56.84	0.00	2 482.70	ns + ln
33	1.06	4.63	16.02	0.38	56.86	1.38	2 445.10	ns + ln
34	1.09	4.66	14.96	0.67	56.33	2.40	2 428.77	ns + ln
35	0.98	4.92	14.58	0.69	60.24	2.50	2 466.44	ns + ln

Note: ns: Na_2SO_4 , nb: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ln: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, lb: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ls: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$w(\text{Na}^+)=4.57\%$,平衡固相为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ 。由图 1 可见,在该四元体系中, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有较小结晶区面积,其所对应的介稳平衡溶解度较大大, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 有较大的结晶区,其所对应的溶解

度在该四元体系中最小。

2.2 体系平衡液相的物化性质

介稳平衡溶液的物化性质实验结果列于表 2 中,根据实验结果绘制了物化性质组成图,纵坐标为物化性质数据,横坐标为 SO_4^{2-} 的质量分数,见图 2。

表 2 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡液相物化性质数据Table 2 Physico-chemical properties of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ in the metastable equilibrium solutions at 288 K

No.	Density $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	pH value	Refractive index η	Conductivity $\kappa / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	Viscosity $\mu / (\text{mPa} \cdot \text{s})$
1(E1)	1 118	9.03	1.362 1	11.09	1.659 1
2	1 125	8.92	1.365 2	10.61	1.685 1
3	1 126	8.70	1.366 9	8.06	1.721 8
4	1 153	8.72	1.367 8	7.46	2.418 9
5	1 207	8.69	1.381 8	7.68	2.661 2
6(E2)	1 119	9.26	1.348 8	2.49	1.377 6
7	1 125	9.15	1.349 0	2.50	1.398 9
8	1 126	9.03	1.354 7	3.90	1.468 6
9	1 135	9.01	1.354 9	4.64	1.478 9
10	1 187	8.94	1.355 0	4.85	2.072 9
11	1 195	8.85	1.366 0	4.97	2.402 2
12	1 205	8.70	1.368 4	5.23	3.327 4
13	1 239	8.54	1.377 0	5.59	4.407 7
14	1 260	8.42	1.395 9	5.68	4.543 8
15	1 288	8.36	1.396 0	6.54	5.591 9
16(F1)	1 291	8.26	1.398 7	7.49	5.611 1
17	1 295	8.35	1.399 1	7.68	5.656 2
18(F2)	13 05	8.39	1.399 4	7.86	5.827 7
19	1 311	8.45	1.398 5	7.95	6.013 5
20	1 315	8.44	1.399 2	8.14	6.684 3
21(E3)	1 291	7.22	1.386 2	8.04	5.106 5
22	1 296	7.79	1.391 6	8.13	7.524 6
23	1 298	8.00	1.393 8	7.89	7.874 5
24	1 294	8.03	1.395 1	8.24	8.273 8
25	1 304	8.04	1.398 3	8.15	8.112 9
26	1 315	8.06	1.398 2	8.21	8.123 4
27(F3)	1 322	8.37	1.399 8	8.23	8.543 6
28(E4)	1 292	8.12	1.392 0	9.48	7.032 7
29	1 279	7.94	1.391 8	8.14	7.188 8
30	1 288	8.10	1.392 8	7.69	7.547 5
31	1 285	8.12	1.393 8	7.95	7.929 6
32(E5)	1 291	7.90	1.378 1	12.29	3.268 0
33	1 291	8.38	1.385 5	10.36	4.164 0
34	1 302	8.41	1.386 8	8.63	4.696 8
35	1 296	8.33	1.388 0	8.72	5.185 5

Note: The no. column in Table 2 corresponds to the no. column in Table 1.

由表 2 及图 2 可见, 溶液的物化性质随着溶液浓度的变化而呈现有规律的变化。其密度、粘度、折光率均随溶液浓度的增大而逐渐增大, 在共饱和点 F3 处具有最大值; 而随着溶液 SO_4^{2-} 浓度的增加, 溶液的 pH 值整体呈逐渐降低的趋势。溶液的电导率

在 E1F1 单变度曲线上随着 SO_4^{2-} 浓度增加而逐渐降低, 在 E2F1、F1F2、F2F3 及 E3F3 单变度曲线上则随着 SO_4^{2-} 浓度增加而逐渐增加, 在共饱和点 F3 处达到最大值。

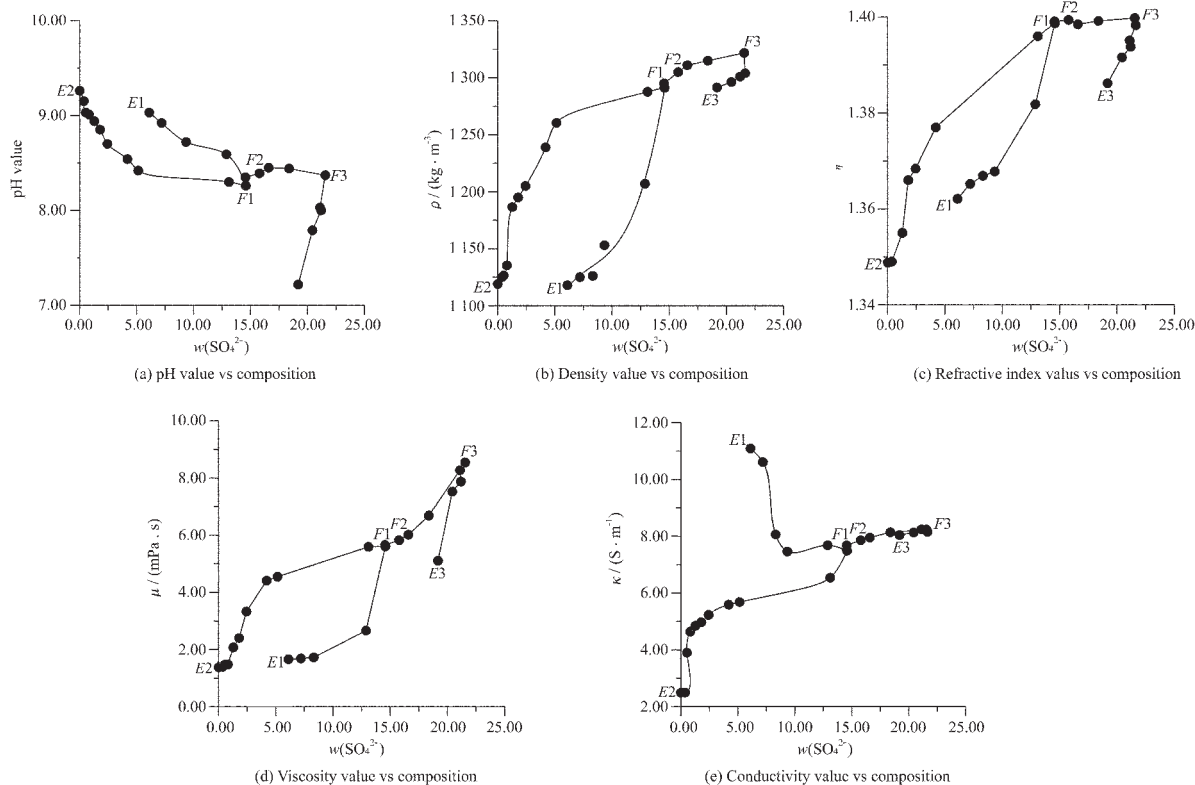


图 2 物化性质-组成图

Fig.2 Physico-chemical property-composition diagram curves in the metastable equilibrium quaternary system Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ at 288 K

3 结 论

硼酸盐溶解行为复杂, 硼酸根在溶液中随着硼浓度、pH 值、溶剂等条件不同而以不同的聚阴离子形式存在^[9], $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 是溶液中各种可能存在的硼酸根离子的综合统计形式^[10], 在该体系中, 当溶液与固相达到固液平衡时, 不同的聚阴离子发生缩聚或解聚反应而以 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 形式存在。在本文所述体系中, 平衡固相 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 完整分子式为 $\text{Li}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

在该四元体系中, Li_2SO_4 具有最大溶解度, 所以其结晶区最小, 硼酸盐 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 具有较大结晶区, 对应较小的溶解度。在该体系介稳条件下, 未发现十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的结晶相区。

参考文献:

[1] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), ZHANG Ming-Gang(张明刚), XU Yong(徐 昶), et al. *Salt Lakes of China*(中国盐湖志). Beijing: Science Press, 2002.

[2] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), TANG Yuan(唐 渊), XU Yong(徐 昶) et al. *Salt Lakes of Tibet*(西藏盐湖). Beijing: Science and Technology Press, 1988.

[3] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), XIANG Jun(向 军). *Salt Lakes of Qingzang Plateau*(青藏高原盐湖). Beijing: Science and Technology Press of Beijing, 1989.

[4] JIN Zuo-Mei(金作美), XIAO Xian-Zhi(肖显志), LIANG Shi-Mei(梁式梅). *Huaxue Xuebao*(Acta Chimica Sinica), 1980, 38(4):313~320

[5] SU Yu-Guang(苏裕光), LI Yun(李 军), JIANG Chen-Fa(江成发). *Huagong Xuebao*(J. Chem. Ind. Eng.), 1992, 43(5): 549~555

[6] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. of Chinese University), 2001, 22(4):634~638

[7] FANG Chun-Hui(房春晖), NIU Zi-De(牛自得), LIU Zi-Qing(刘子琴). *Huaxue Xuebao*(Acta Chimica Sinica), 1991, 49: 1062~1070

[8] GUO Zhi-Zhong(郭智忠), LIU Zi-Qing(刘子琴), CHEN Jin-Qing(陈敬清). *Huaxue Xuebao*(Acta Chimica Sinica), 1991, 49:937~943

[9] LI Jun(李 军), GAO Shi-Yang(高世扬). *Yanhu Yanjiu*(J. Salt Lake Science), 1993, 1(3):62~66

[10] GAO Shi-Yang(高世扬), LI Bin-Xiao(李秉孝). *Kuangwu Xuebao*(Acta Mineralogica Sinica), 1982, 2:107~111