

碳酸钙晶须合成过程中可溶性磷酸盐的作用机理研究

李丽匣 韩跃新* 朱一民

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004)

摘要: 以可溶性磷酸盐为控制剂, 一步碳化法制备了文石相碳酸钙晶须。借助于 XRD 和 FTIR, 分析了可溶性磷酸盐在碳酸钙晶须合成过程中的作用机理。研究结果表明: 通入 CO_2 进行碳化反应前, 可溶性磷酸盐与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成了热力学上最稳定的磷酸钙化合物——羟基磷灰石; 在通入 CO_2 初期, $[\text{CO}_3^{2-}(\text{OH})]$ 进入到羟基磷灰石的晶格, 部分替代 $[\text{PO}_4^{3-}]$, 生成碳酸羟基磷灰石, 然后以此为结晶中心诱导文石相的异相成核, Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 不断叠加, 进而生长为碳酸钙晶须。

关键词: 可溶性磷酸盐; 碳酸钙晶须; 作用机理; 羟基磷灰石

中图分类号: O614.23*1; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0737-06

Mechanism of Soluble Phosphates Effect on Synthesis of CaCO_3 Whiskers

LI Li-Xia HAN Yue-Xin* ZHU Yi-Min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract: CaCO_3 whiskers were synthesized with soluble phosphates by one-step method. The synthesis mechanism was suggested in terms of XRD and FTIR characterization results. It has been indicated that the most stable phosphate in thermodynamics, hydroxyapatite, is formed through the reaction of soluble phosphates and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ before the introduction of CO_2 , and then $[\text{CO}_3^{2-}(\text{OH})]$ enters the crystal lattices of hydroxyapatite to replace partially $[\text{PO}_4^{3-}]$ yielding carbonate hydroxyapatite in the early stage of CO_2 introduction, which induces aragonite to heterogeneously nucleate as nucleation center thereafter, and grows into calcium carbonate whiskers by the continuous stack of Ca^{2+} and CO_3^{2-} .

Key words: soluble phosphate; calcium carbonate whiskers; effect mechanism; hydroxyapatite

0 引 言

碳化法制备文石相碳酸钙晶须最常用的添加剂是可溶性镁盐和磷酸盐。目前, 已有研究者对添加可溶性磷酸盐合成碳酸钙晶须进行了研究, 柴田洋志等^[1]添加磷酸、可溶性磷酸盐、硫酸盐或氢氧化物, 用碳化法首先合成微细针状碳酸钙, 以此作为晶种, 多步法制备了 CaCO_3 晶须。尚文宇^[2]利用磷酸-磷酸盐添加剂多步法制备出碳酸钙晶须。陈建峰等^[3]在超重力场中, 以 H_3PO_4 为控制剂制备出了碳酸钙晶须。对于添加可溶性磷酸盐制备碳酸钙晶

须的机理, 柴田洋志^[1]认为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与磷酸盐先生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 然后 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 作为晶核, 诱导文石相的生成; 尚文宇^[2]认为在文石碳酸钙形成前期, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与磷酸盐反应生成的是 CaHPO_4 , 而 CaHPO_4 正是诱导文石碳酸钙晶须形成的结晶中心; 陈建峰等^[3]提到使用 H_3PO_4 合成碳酸钙晶须的过程中, H_3PO_4 的作用可能是首先与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成羟基磷灰石, 并以此作为文石相的结晶中心, 但对此未进行实验验证。本文以可溶性磷酸盐为控制剂, 在普通重力场中, 一步法合成文石相碳酸钙晶须产品, 借助 XRD 和 FTIR, 分析了碳酸钙晶须合成过程中可溶性磷

收稿日期: 2007-11-27。收修改稿日期: 2008-03-07。

辽宁省科技厅计划项目(No.2006402036)资助。

*通讯联系人。E-mail: hanyuexin@mail.neu.edu.cn

第一作者: 李丽匣, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机材料的制备及应用。

酸盐的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

生石灰(分析纯,沈阳力诚试剂厂);二氧化碳气体(工业级); H_3PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,沈阳市远东试剂厂)。

1.2 碳酸钙晶须合成方法

将 1 mol CaO 在 80~90 °C 的热水中消化,陈化 12 h,调整料浆浓度为 3wt%,移至碳化反应器中,边搅拌边从碳化反应器的上部按 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}=4$ 加入可溶性磷酸盐,控制反应温度高于 40 °C,从反应器底部以 16.2 L/(h·kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的流速持续通入 CO_2 气,使用 pH 计(pHS-3BW 型,上海理达仪器厂)监测碳化过程,反应初始 $\text{pH}>11.5$,在很长时间内维持一恒定值,上下波动不大,在反应末期,pH 值迅速下降,当 pH 值下降到 7 左右时,停止通气,终止反应。

1.3 产品表征方法

反应到达终点后,将产品过滤,洗涤 3 次,取少量样品用无水乙醇分散后,置于载玻片上,采用电子生物显微镜(DMB5-223,香港麦克奥迪有限公司)

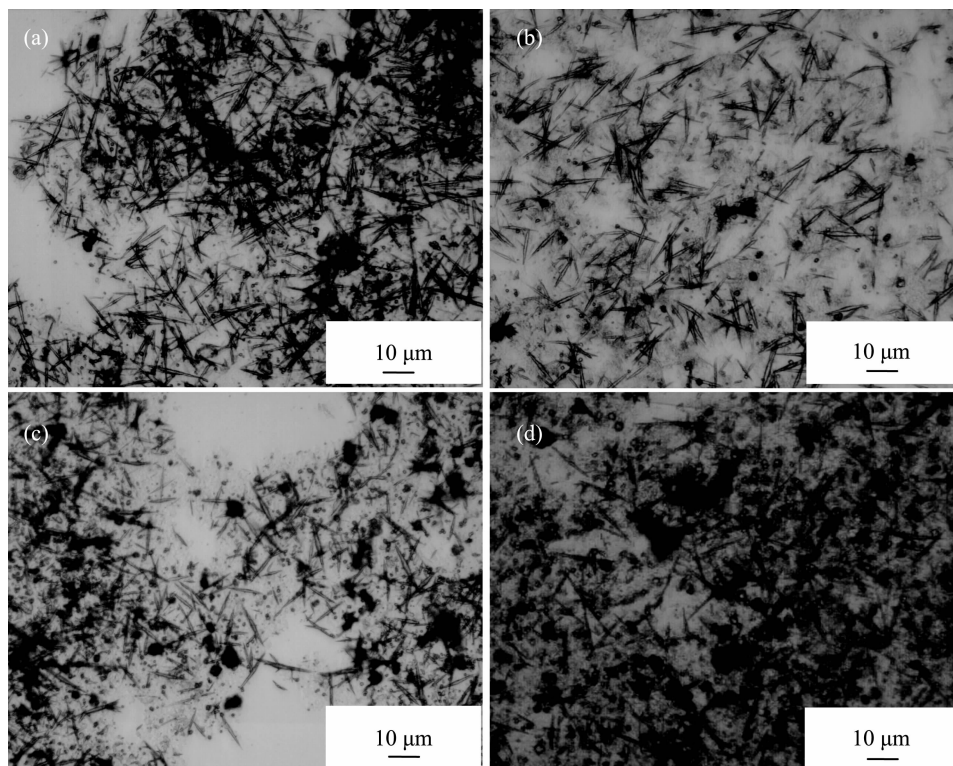
观测碳酸钙产品的形貌;将洗涤后的样品在 80 °C 下恒温干燥 5~6 h,用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro,荷兰帕纳科公司,铜靶 $K\alpha$,波长为 0.154 1 nm,固体探测器,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 $12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 检测样品的物相和晶型;用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 380,美国尼高力公司,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数 20,样品采用 KBr 压片法) 检测合成过程中的样品及最终产品的化学基团组成。

2 结果与讨论

2.1 以可溶性磷酸盐为控制剂制备碳酸钙晶须

选取 H_3PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为控制剂,按 1.2 所述的方法制备产品,使用电子生物显微镜观测反应后产品的形貌,最终产品图像如图 1 所示,分别取通气前、反应到达终点后的样品烘干进行 XRD 检测,所得到的 XRD 图如图 2 和图 3 所示。

对所得产品中晶须进行能谱分析,证明晶须的成分为文石相碳酸钙,从图 1 可见,使用几种可溶性磷酸盐均能制备出碳酸钙晶须,其中以 H_3PO_4 为



(a) H_3PO_4 ; (b) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

图 1 使用不同可溶性磷酸盐所得产品的电子生物显微镜照片

Fig.1 Digital photos of products prepared with different soluble phosphates

控制剂所得到的碳酸钙晶须的平均长度大于 20 μm , 长径比大于 15, 文石相含量大于 80%。料浆通入 CO_2 前的 XRD 图中 (图 2) 25.883° , 31.792° , 32.929° 处存在羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)的特征峰, 对照 PDF 卡 01-089-6437 羟基磷灰石的图谱, 发现吻合得很好, 其余峰与 PDF 卡 01-084-1264 氢氧化钙的图谱基本吻合, 说明通气前只存在氢氧化钙与羟基磷灰石。图 3 为最终产品的 XRD 图, 图中均存在文石相的特征峰, 使用几种可溶性磷酸盐都制备出了文石相碳酸钙晶须。

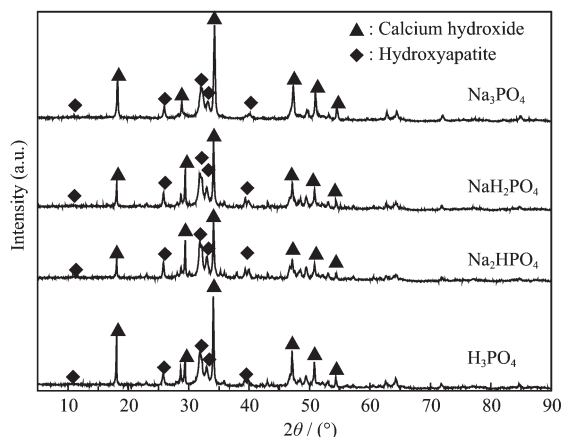


图 2 使用不同控制剂通气前料浆的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of slurry before CO_2 introduction with different controlling agents

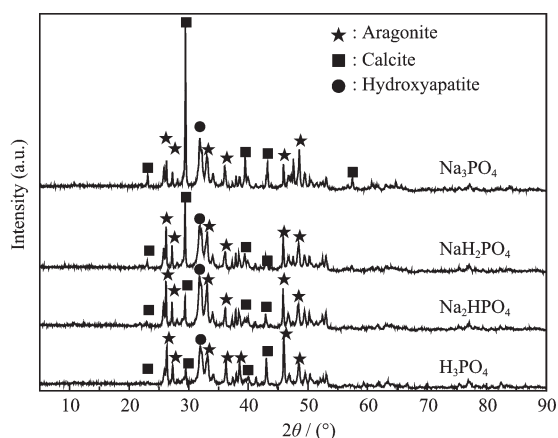


图 3 不同可溶性磷酸盐为控制剂所得产品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of products with different soluble phosphates as additives

以 H_3PO_4 为控制剂制备文石相碳酸钙晶须的过程中, 在通气 0、137、212、312 min 时取样, 将样品过滤、烘干, 进行 XRD 分析, 不同阶段的 XRD 图如图 4 所示。可见, 通 CO_2 前的图中出现了 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的特征谱线, 通气前只存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 而不存在 CaHPO_4 或者 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的物相, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的特征谱线从通气前一直到反应结束都一直存在, 说明在通 CO_2 前期加入的可溶性磷酸盐与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成了 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 并以此诱导碳酸钙的异相成核, 不断产生的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 叠加在其上, 完成文石相晶须的生长。计量的羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 中 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}=1.67$, 文献^[4]提到当 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}>1.67$ 时, 由于钙增多, 钙的配位数发生变化, 形成富钙类羟基磷灰石。

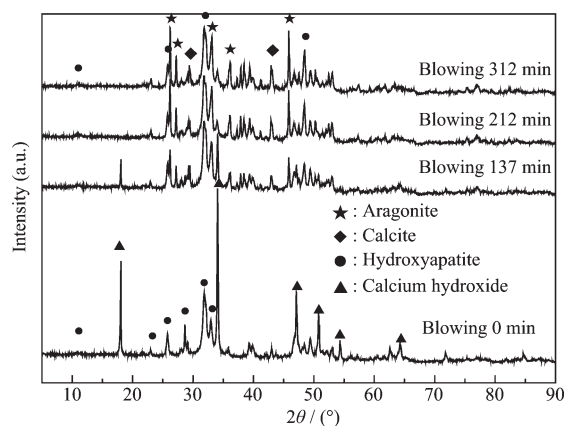


图 4 合成碳酸钙晶须产品不同阶段的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of different stage samples during CaCO_3 whiskers synthesis

2.2 磷酸钙化合物的稳定性分析

磷酸钙化合物是包括不同 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}$ 比的一系列磷酸钙化合物。由于磷酸是多元酸, 在水溶液中是多元离解, 各级磷酸根阴离子的分布与体系 pH 值有关, 而各种磷酸盐的生成与磷酸根赋存的阴离子形式及浓度有关。磷酸和磷酸根阴离子在水溶液中的分布如图 5^[5]。可见, 随着 pH 值的增大, 溶液中含磷的优势组分从 H_3PO_4 变为 PO_4^{3-} 。图 6^[5] 为 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶解度等温线, 在偏弱酸

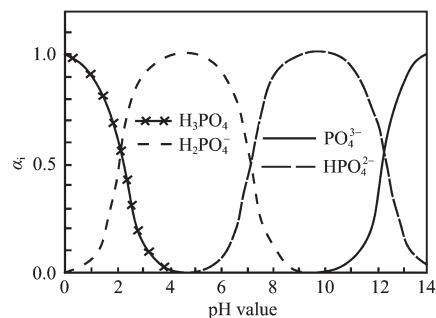


图 5 水溶液中磷酸和磷酸根阴离子分布图

Fig.5 Distribution of H_3PO_4 and phosphate anion in aqueous solution (25 $^\circ\text{C}$)

性($\text{pH}<4.8$)条件下 CaHPO_4 溶解度最小,在 $\text{pH}>4.8$ 时, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶解度是几种磷酸钙化合物中最小的,热力学上最稳定, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶解度随 pH 值增加而减少,但由于 CaOH^+ 的生成又增加了它们的溶解度,故当 $\text{pH}>13$ 后,它们的溶解度又明显增加。

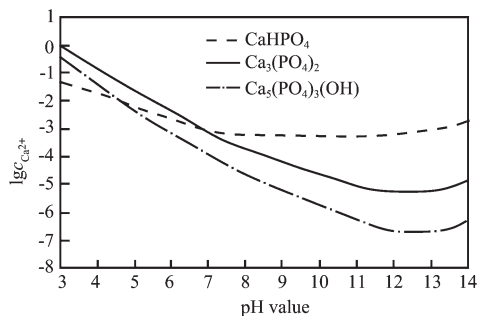


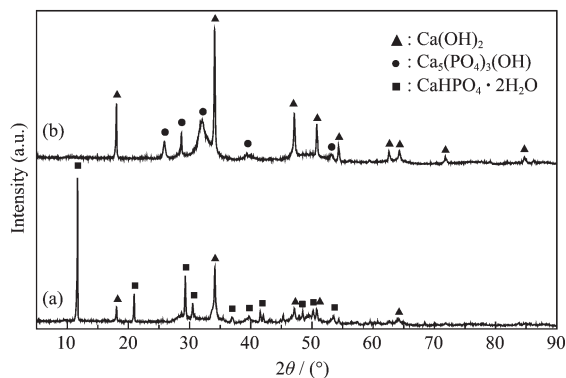
图 6 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 体系各相溶解度等温线

Fig.6 Solubility isothermal curves of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{pH}=3\sim 14$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

控制 $\text{pH}<5$, 有利于生成 CaHPO_4 ; 在 $\text{pH}>6.6$ 时, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 相对于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaHPO_4 的溶解度最小; 在 $\text{pH}=9\sim 14$ 的范围内, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶解度与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 差值最大, 从平衡的观点来看, 在 $\text{pH}=9\sim 14$ 的范围内, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 最稳定, 而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 等磷酸盐很不稳定, 会向 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 转化^[6]。

选择 H_3PO_4 为控制剂, 取一定量的水将其稀释, 仍然选择 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}=4$, 保持其他条件不变而将调整好料浆浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 逐滴加入到 H_3PO_4 溶液中, 初期保持 pH 值在 5 以下, 当 pH 值不再小于 5 时取样, 继续将剩下的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部加入到 H_3PO_4 溶液中, 取样, 过滤, 烘干, 分别将 2 个样品做 XRD 检测, 样品的 XRD 图如图 7 所示。

将图 7 与图 2 中 H_3PO_4 滴加到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 料浆通气前的 XRD 图相比可见, 将 H_3PO_4 滴加到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 料浆中(正加)与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滴加到 H_3PO_4 中(反加)产物不同。正加时, 料浆中存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解及电离平衡, 在所选取的试验条件下, pH 值均 >11.5 , 有利于 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的生成, 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过量, 即 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}>1.67$, 最终的产物为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物。反加时, 初期溶液中存在的是 H_3PO_4 的电离平衡, 在 $\text{pH}<5$ 的酸性条件下, CaHPO_4 在几种磷酸钙化合物中溶解度最小, 也最稳定, 保持 $\text{pH}<5$, 带结晶水的 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 大量生成, 继续滴加至反应终点, 系统由酸性过渡到碱性, CaHPO_4 稳定性降



(a) Keeping $\text{pH}<5$; (b) After completion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition

图 7 向 H_3PO_4 溶液中逐渐滴加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液不同阶段的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of precipitates achieved during adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension dropwisely into H_3PO_4 solution

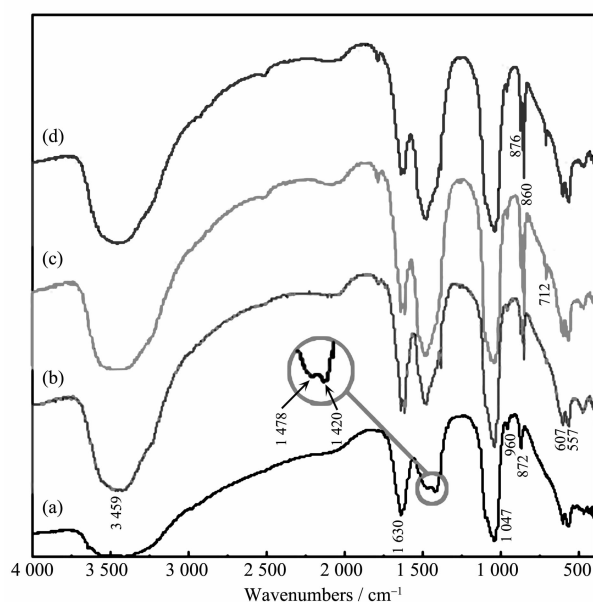
低, 而碱性条件下 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的溶解度要小于 CaHPO_4 的溶解度, 热力学上更稳定, 从平衡的观点来看, CaHPO_4 会向 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 转化, 最后得到的沉淀物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的混合物。

在本文中, 利用可溶性磷酸盐制备碳酸钙晶须, 反应初始的 pH 值均大于 11.5, 并且在通入 CO_2 很长一段时间内保持恒定, 上下波动不大, 在反应后期 pH 值迅速下降, 到反应结束时, pH 值下降到 7 左右, 整个合成反应是在碱性条件下进行的。由上面分析可知, 在 $\text{pH}>4.8$ 的情况下, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 是最稳定的磷酸钙化合物, 因此, 整个过程中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 不会向其他磷酸钙化合物转变。

2.3 可溶性磷酸盐对碳酸钙晶须合成的控制机理

以 H_3PO_4 为控制剂, 按 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}=4$ 添加到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 料浆中合成文石碳酸钙晶须, 在通气 15、127、212、312 min 取样, 过滤、烘干, 进行 FTIR 检测, 结果如图 8 所示。

在通气初期阶段 15 min 的图中, 1047 cm^{-1} 处存在 P-O 基团的弯曲振动峰, 在 557 、 607 、 960 cm^{-1} 出现晶态 P-O 弯曲振动峰。在 3459 cm^{-1} 处的吸收峰是由氢键缔合的 OH 伸缩振动产生的吸收峰^[7,8]。 1630 cm^{-1} 处为 H_2O 的吸收峰, 可能在 KBr 压片时, KBr 常时间放置, 未烘干直接压片, 引入的水分。 1420 、 1478 以及 872 cm^{-1} 是 CO_3^{2-} 振动峰, 尤其是 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 间 C-O 非对称伸缩振动吸收带出现了分裂, 形成双峰, 它不同于碳酸盐或自由基 CO_3^{2-} 中的单峰, 该双峰表明 CO_3^{2-} 已经进入



CO₂ introduction time: (a) 15 min; (b) 127 min; (c) 212 min;
(d) 312 min

图8 反应不同阶段产品的 FTIR 图

Fig.8 FTIR spectra of products in different reaction stages

Ca₅(PO₄)₃(OH)晶格的内部,[CO₃²⁻·OH]四面体替换[PO₄³⁻],取代了部分 PO₄³⁻,形成 B 型碳酸羟基磷灰石 (1 400~1 500 cm⁻¹ 间峰的分裂为 B 型取代的标志)^[8-11]。

根据群论分析,“自由”CO₃²⁻基团 (对称类型为 D_{3h})有 4 个内振动模式,即对称伸缩振动 ν₁(A₁′)、二重简并的反对称伸缩振动 ν₃(E′)、面外弯曲振动 ν₂(A₂′)及二重简并的面内弯曲振动 ν₄(E′)。文石晶体中 CO₃²⁻基团的位置对称降低为 C_s,2 个二重简并的

振动模式发生分裂。因此,文石晶体中的 CO₃²⁻基团共有 6 个内振动模式,且都为红外活性。文石内振动红外吸收波数如表 1 所示^[12]。

在图 8 中,随着反应的进行,CO₃²⁻逐渐增多,1 478 cm⁻¹ 处的吸收峰增强,位于 872 cm⁻¹ 处的振动峰分裂为 876 和 860 cm⁻¹,峰发生分裂,这是碳酸钙不同晶型存在的表现,在文石相碳酸钙晶须合成过程中会有少量的方解石相生成,860 cm⁻¹ 是文石相中碳酸根的吸收峰,876 cm⁻¹ 处是方解石相中碳酸根的吸收峰。从制备条件看,反应初期体系呈碱性,有足够的 OH⁻与 CO₃²⁻形成[CO₃²⁻·OH]四面体,部分替换 Ca₅(PO₄)₃(OH)中的[PO₄³⁻]。从图 4、8 可见,反应的过程及最终产物中仍然存在羟基磷灰石,说明前期生成的 Ca₅(PO₄)₃(OH)中的[PO₄³⁻]虽然被[CO₃²⁻·OH]四面体部分替换,但不能完全替换,生成了 B 型碳酸羟基磷灰石,然后以此作为结晶中心,持续溶解电离的 Ca²⁺及通入 CO₂生成的 CO₃²⁻不断叠加,晶体不断生长,最终生长为文石相碳酸钙晶须,得到的产品结晶状况良好,晶体生长完善。

综上所述,得出可溶性磷酸盐在文石相碳酸钙晶须合成过程中的控制机理:在最开始的料浆中存在的是 Ca(OH)₂ 的溶解及电离平衡,系统的 pH>11.5,当加入可溶性磷酸盐以后,磷酸盐与 Ca(OH)₂ 反应生成了热力学上最稳定的磷酸钙化合物——羟基磷灰石 Ca₅(PO₄)₃(OH),然后通入 CO₂,初期 [CO₃²⁻·(OH)]与 PO₄³⁻发生部分替代,形成 B 型碳酸羟基磷灰石,以此作为结晶中心诱导文石相碳酸钙的异相成核,Ca²⁺与 CO₃²⁻不断叠加生长成为文石相碳酸钙晶须。

表 1 文石 CO₃²⁻内振动红外吸收波数

Table 1 Infrared frequencies of CO₃²⁻ internal vibration modes of CO₃²⁻ in aragonite^[12]

Sample	Infrared frequencies of CO ₃ ²⁻ internal vibration modes			
	ν ₃ / cm ⁻¹	ν ₁ / cm ⁻¹	ν ₂ / cm ⁻¹	ν ₄ / cm ⁻¹
Synthesized aragonite	1 488, 1 440	1 083	854	713, 700
Natural aragonite	1 471	1 084	858	713, 699
	1 473	1 083	859	712, 699
	1 475	1 083	857	710, 695
	1 474	1 083	858	712, 699

参考文献:

[1] Katayama H, Shibata H, Fujiwara T. *Process for Producing Aragonite Crystal Form Calcium Carbonate with Acicular Shape*, 1995, DE FR GB, EP 0406662 B1

[2] SHANG Wen-Yu(尚文宇), LIU Qing-Feng(刘庆峰), CHEN Shou-Tian(陈寿田). *Journal of Xi'an Jiaotong University (Xi'an Jiaotong Daxue Xuebao)*, 1999,33(10):10~13

[3] Wang M, Zou H K, Shao L, et al. *Powder Technol.*, 2004, (142):166~174

- [4] Zhang Y, Yin G F, Zhu S F, et al. *Current Appl. Phys.*, **2005**, (5):531~534
- [5] ZHENG Chang-Qiong(郑昌琼), RANG Jun-Guo(冉均国). *Advanced Inorganic Materials* (新型无机材料). Beijing: Science Press, **2003**.
- [6] TIAN Cong-Xue(田从学). *Journal of Panzhihua University (Panzhihua Daxue Xuebao)*, **1999**,**16**(4):77~82
- [7] YANG Lin(杨林), DING Wei-Jia(丁唯嘉), AN Ying-Ge(安英格), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(8):1403~1406
- [8] XIAO Li-Hua(肖丽华), WU Jian-Qing(吴建青). *J. Chinese Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2005**,**33**(9):1110~1114
- [9] WANG You-Fa(王友法), YAN Yu-Hua(闫玉华), LIANG Fei(梁飞), et al. *Bull. Chinese Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2001**,(2):30~33
- [10] Mamoru Aizawa, Hiroko Ueno, Kiyoshi Itatani, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,(26):501~507
- [11] HUANG Zhi-Liang(黄志良), WANG Da-Wei(王大伟), LIU Yu(刘羽), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**,**22**(6):949~653
- [12] ZHANG Gang-Sheng(张刚生), DING Shi-Lei(丁世磊). *Mineral Resources and Geology (Kuangchan Yu Dizhi)*, **2005**,**19**(110):429~431