

高镁含硼盐卤体系反常现象解析

乌志明^{*,1} 崔香梅² 郑绵平¹

(¹ 中国地质科学院矿产资源研究所、国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037)

(² 青海大学化工学院盐湖系, 西宁 810016)

摘要: 高镁含硼盐卤体系中存在“过饱和溶解度”、“稀释成盐”和同名离子“增溶”等反常现象。研究发现: 氯化镁溶液在中低浓度时显中性, 在高浓度时显酸性, 饱和时 pH 值小于 4.5。而各种镁硼酸盐基本都是 pH 值大于 8.0 的碱性矿物。水溶液中酸碱难共存, 但镁硼酸盐与氯化镁却因具有相同离子而能够在高镁含硼盐卤体系中共存。结合氯化镁溶液特殊酸度变化规律与相关相化学数据可较圆满的解释高镁含硼盐卤体系中的反常现象。

关键词: 含硼盐卤; 稀释成盐; 过饱和溶解度; 氯化镁; pH 值

中图分类号: O6-64

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0030-05

Analysis of Abnormal Phenomena in High Magnesium Boron Containing Salt Brine System

WU Zhi-Ming^{*,1} CUI Xiang-Mei² ZHENG Mian-Ping¹

(¹MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

(²Department of Salt Lake, School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: Such phenomena as “supersaturated solubility”, “salt formation by dilution” and “solubility increase of homonymy ion” exist in high magnesium boron containing salt brine system. Our research indicates that the magnesium chloride solution is neutral with medium or low concentration. It shows acidic property with high concentration and the pH value is lower than 4.5 when saturated. But many types of magnesium borate minerals are alkaline ones with pH value higher than 8.0. We know in general acid and base could hardly co-exist in an aqueous solution, but magnesium borate and magnesium chloride in high magnesium boron containing salt brine system do owing to the possession of the homonymy ion. The above mentioned abnormal phenomena can be satisfactorily interpreted with special acidity change of magnesium chloride solution and some related phase chemistry data.

Key words: boron containing salt brine; salt formation by dilution; supersaturated solubility; magnesium chloride; pH value

镁硼酸盐化学是盐湖化学中极具特色的研究热点, 如中国学者在高镁含硼盐卤体系中发现并倾心研究的“过饱和溶解度”、“稀释成盐”和同名离子“增溶”等反常现象^[1-2], 这些现象以往难以用经典化学原理合理解释。“过饱和溶解度”现象, 由高世扬发表于 1985 年^[3], 其在浓缩实验中所获得的卤水硼

酸镁溶解度 7.5% 比平衡 10 年后的 0.94% 高近 8 倍。“稀释成盐”现象^[4-5], 是指高镁含硼盐卤在加水稀释过程中, 会有不同的硼酸镁水合盐结晶析出。该现象由高世扬首先发表于 1986 年^[4], 至 1999 年总结为“硼酸盐稀释成盐化学新说”^[6], 如其所说, 至今所有国内外论文、专著和教科书中都不曾有过的盐

收稿日期: 2011-06-27。收修改稿日期: 2011-08-08。

国土资源部盐湖资源与环境重点实验室开放基金、中国地质调查局(No.1212010511901)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuzhiming_yh@163.com

水溶液加水稀释可以成盐之说。同名离子“增溶”现象,由宋彭生在相化学研究中发现,于 1987 年^[7]发表,硼酸镁浓度随液相硫酸镁浓度的增加而变大,其后续报道^[8]表明,氯化镁有更大的“增溶”效应,可使镁硼酸盐的溶解度比在纯水中高近 10 倍。高镁含硼盐卤体系的“增溶”效应反常于“同离子效应”,虽然大多反“同离子效应”可用“盐效应”解释,却无法解释这种比水中的溶解度高近 10 倍的增溶。

上述现象陆续发现和报道后,高世扬率其团队进行持续研究,高世扬的团队从盐卤体系最复杂的硼氧酸根络阴离子入手,希望“化繁为简”,持续的研究使盐卤硼酸盐化学内容日益丰富,盐卤硼酸盐化学研究进展非常乐观^[6]。2000 年前后中国硼酸盐化学研究达到鼎盛,其中取得明显进展的如李积才、高世扬等通过 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系与盐酸的滴定反应^[9],证实硼酸盐形式与 pH 值有较大关系;高世扬、朱黎霞等从 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学非平衡态液固相关系进行研究^[10-12],获得多个硼酸盐相区;姚占力、朱黎霞等研究 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系过饱和溶液结晶动力学^[13-15];李军、贾永忠等通过 FTIR 和 Raman 光谱进行研究^[16-17];刘志宏、高世扬等从镁硼酸盐体系析出矿物氯柱硼镁石的多温相转化关系寻求突破^[18-19]。

镁硼酸盐体系的反常现象在盐湖成盐地球化学上表现为镁硼酸盐矿物沉积情况与经典化学原理相悖。“过饱和溶解度”现象是镁硼酸盐在该沉积时不沉积;而“稀释成盐”现象是镁硼酸盐在该沉积时发生沉积;同名离子“增溶”现象也是该沉积时不沉积。同名离子“增溶”现象反映出镁硼酸盐溶解多少主要受控于体系中阳离子 Mg^{2+} 的含量变化。卤水中阳离子化学相对简单,远比硼酸根研究的透彻,我们从阳离子 Mg^{2+} 入手解析镁硼酸盐化学,希望“由简入繁”,与高世扬团队“化繁为简”的研究可以互相印证。高世扬团队也已经意识到“卤水中阳离子含量等”是研究镁硼酸盐的关键因素,如贾永忠、高世扬等研究^[17]结语:“在盐湖成盐地球化学研究中,硼酸盐矿物的沉积不仅与卤水含硼量,卤水温度,pH 有关,而且与卤水中阳离子含量等因素也有密切关系”。

本文在上述认知基础上,从镁硼酸盐体系 pH 值和主要阳离子 Mg^{2+} 的含量变化关系入手,通过实验得出了氯化镁溶液浓度变化时的特殊 pH 值变化规律,结合相化学数据对镁硼酸盐体系的相关现象

进行解析。

1 实验部分

1.1 氯化镁饱和溶液阶梯式稀释过程中 pH 值测定

氯化镁饱和溶液配制:取分析纯 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试剂,加蒸馏水使其部分溶解,充分搅拌,24 h 后仍有晶体未溶,则判定上层清液为氯化镁饱和溶液。在 20 °C 实验室温度下,取氯化镁饱和溶液 50 mL 于烧杯中,梯次向其中加蒸馏水、搅拌 5 min、测一次 pH 值。本试验先是向 50 mL 氯化镁饱和溶液中用移液管每次加 5 mL 蒸馏水,累计加入 250 mL 蒸馏水后,因 pH 值基本与蒸馏水的 pH 值相同,随后每次加 100 mL 蒸馏水,实验结束时累计加入蒸馏水共 750 mL。

2 结果与讨论

2.1 氯化镁饱和溶液阶梯式稀释过程中 pH 值变化

将上述实验所测 pH 值对应加水阶梯式稀释次数做图,为使实验结果体现在一幅图中,数据处理时设定每加 5 mL 蒸馏水为 1 次稀释单元,则得氯化镁饱和溶液阶梯式稀释过程中溶液 pH 值变化图 1。

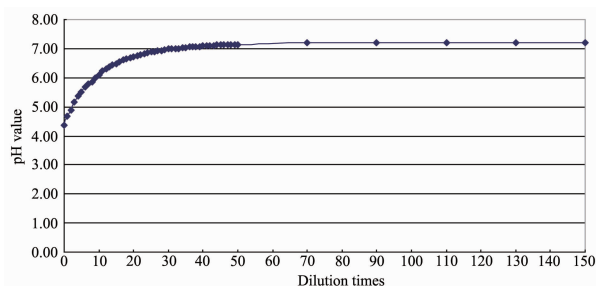


图 1 饱和氯化镁溶液阶梯式稀释过程中 pH 值变化

Fig.1 pH changes of saturated magnesium chloride solution in stepped dilution process

由图 1 可见,氯化镁溶液饱和时 pH 值小于 4.5,在梯次加水稀释 30 次前,即 50 mL 氯化镁饱和溶液中加入 150 mL 蒸馏水前的较高浓度范围内显酸性;再继续稀释时,pH 值渐趋中性,之后更是与所用蒸馏水的 pH 值一样。

2.2 氯化镁溶液特殊 pH 值变化原因

镁的强酸盐有强酸弱碱盐性质,但是因为常温下易溶镁盐在大多数浓度范围内是中性的,其酸性易被隐蔽而常被人忽略。众所周知加热升温可提高水解作用,加热分解水合氯化镁制氧化镁就是利用

了这一性质。研究^[20]表明海水在温度高于 150 ℃时, 体系中 HSO_4^- 、 HCl^0 和 MgOH^+ 逐步增加, 海水 pH 值下降, 而在 300 ℃时海水 pH 值能降至 3 左右。海水中的氯化镁与硫酸镁浓度虽然极低, 但在升温水解后能使 pH 值降至 3 左右的强酸性, 也说明它们是强酸弱碱盐。图 1 中氯化镁溶液高浓度时显酸性, 从浓到稀时, pH 值渐趋中性, 说明氯化镁是强酸弱碱盐, 有酸性水解倾向, 但在水溶液中易被隐蔽。

镁的酸性在水溶液中易被隐蔽, 是因为镁离子有高水合性, 第一水合配位层的配位数为 6, 第二水合配位层的配位数为 12, 理论上氯化镁溶液中要存在非第一、第二水合层的自由水, 需要氯化镁的浓度低于 18%, 高世扬等也在 18% 氯化镁浓度这个关键点上做过大量研究^[12-15]。氯化镁浓度高于 18% 直到饱和的高浓度范围时, 按物质的量比计算, 溶液中的水全处于镁离子的第一、二配位层内。在中心镁离子的极化诱导作用下, 处于配位层的水有较强的电荷分化倾向, 配位层的水分子中氧端需要集中更多的负电荷以提供配位键, 则其氢端就相对带较多正电荷, 而更易电离出氢离子使溶液显酸性; 中低浓度时显中性, 是因为此时体系中水足够多, 镁离子充分配位后, 一方面是因两层完整对称的水合层可较好的屏蔽镁离子对溶液中自由水分子的诱导电离作用, 另一方面溶液中大量的自由水通过氢键链接到水合层, 使镁离子的极化作用大为分散, 极化诱导作用线性传递 3 个原子以上时一般可略, 从而有效减弱其极化诱导水解作用。

2.3 高镁含硼体系反常现象解析

浓氯化镁溶液中有大量的高水合镁离子酸中心, 从静电吸引角度, 其将吸引极化并缔合稳定相对少量的硼酸根离子碱中心。因此在天然卤水浓缩时就是强碱弱酸型的镁硼酸盐的碱中心粒子随浓缩的进行越来越多, 但被更多的高水合酸中心包裹稳定而难沉淀析出, 表现“过饱和溶解度”现象; 在相化学研究中则是液相中溶解的强碱弱酸型的镁硼酸盐被缔合稳定, 固相中的镁硼酸盐也被体系中过量的高水合酸中心吸引并缔合包裹进液相, 而表现“增溶”现象, 过量的高水合酸中心越多, 即体系中氯化镁或硫酸镁浓度越高, 增溶效果越明显。在镁硼酸盐卤水浓盐体系中, 体系内缺乏自由水, 镁的强酸弱碱盐形成的酸中心与镁的强碱弱酸盐形成的碱中心以相对稳定的缔合离子对形式存在, 溶液高粘度。当加水稀释时, 大量的自由水加入使体

系粘度降低、扩散作用加强, 则会破坏缔合离子对而致沉淀析出, 表现“稀释成盐”现象。

高镁含硼盐卤体系中反常现象长期存疑, 一方面是因为忽略了氯化镁和硫酸镁的强酸弱碱盐性质, 另一方面也是因为忽略了镁硼酸盐的强碱弱酸性质。本质上, 高镁含硼盐卤体系中反常现象是符合水盐体系相化学规律的, 对应的相化学表现又是镁的强酸弱碱盐与强碱弱酸盐共处同一体系时酸碱平衡原理的集中体现, 下面结合宋彭生发表的相化学数据^[7-8]进行逐步解析。

据“同离子效应”, 镁硼酸盐随溶液中同名镁离子的增多, 溶解度应该越来越小, 但事实却如表 1 和表 2 的相化学数据所示, 在很大的浓度范围内镁硼酸盐随硫酸镁或氯化镁浓度的增大而增大, 特别是表 2 中第 15 行与第 1 行相比接近 10 倍, 即镁硼酸盐在氯化镁浓溶液中的溶解度比其在纯水中大近 10 倍。

表 1 中, MgB_4O_7 在纯水中的 pH 值为 9.00, 呈碱性; 表 1 中自上而下, pH 值随体系中硫酸镁浓度的增加, 总趋势是逐渐降低的。即体系 pH 值由镁的强碱弱酸盐 MgB_4O_7 的碱性, 随硫酸镁的加入逐渐变为镁的强酸弱碱盐的酸性, 表 1 中数据从酸碱平衡角度相当于是不不断滴加酸使碱中和, 又继续加过

表 1 MgB_4O_7 - MgSO_4 - H_2O 25 ℃时的溶解度和对应 pH 值^[7]

Table 1 Solubility and the related pH value of system MgB_4O_7 - MgSO_4 - H_2O at 25 ℃^[7]

No.	$w_{\text{MgB}_4\text{O}_7} / \text{wt}\%$	$w_{\text{MgSO}_4} / \text{wt}\%$	pH value
1	0.64	0.00	9.00
2	0.70	2.94	8.85
3	0.77	4.93	8.25
4	0.79	5.97	8.46
5	0.84	7.35	8.08
6	0.89	9.60	8.00
7	0.94	11.70	7.98
8	0.98	13.81	7.84
9	1.01	16.86	7.68
10	1.02	17.18	7.62
11	1.03	19.85	7.25
12	1.03	21.88	7.08
13	1.03	23.82	7.16
14	1.03	25.85	7.06
15	1.02	26.53	6.68
16	0.00	26.78	6.08

表 2 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 25 °C 时的溶解度^[8]
Table 2 Solubility of system $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
at 25 °C^[8]

No.	$w_{\text{MgB}_4\text{O}_7} / \text{wt}\%$	$w_{\text{MgCl}_2} / \text{wt}\%$
1	0.637	0.00
2	0.600	3.20
3	0.614	4.70
4	0.634	5.93
5	0.657	8.41
6	0.660	10.31
7	0.690	14.87
8	0.740	19.42
9	0.820	21.75
10	1.040	25.37
11	1.750	28.80
12	2.823	30.00
13	3.140	30.30
14	4.670	31.85
15	6.010	33.17
16	3.074	34.62
17	2.473	34.64
18	0.173	35.62
19	0.000	35.64

量的酸使酸碱平衡的终点偏向酸性。表 1 和表 2 中的水盐体系相化学数据是镁硼酸盐体系酸碱平衡的直观体现,只是这里的酸和碱,分别是镁的强酸弱碱盐与镁的强碱弱酸盐。酸对碱的增溶作用符合经典化学原理,从酸碱平衡角度可以说镁硼酸盐卤水体系的“增溶”现象并不反常。

表 1 数据第 16 行饱和硫酸镁的 pH 值为 6.08,呈微酸性,结合我们所测的氯化镁溶液 pH 值可知,常温时氯化镁溶液相对硫酸镁溶液有更强的酸性。表 2 数据中虽未给出 pH 值,但同样是增溶 MgB_4O_7 这一镁的强碱弱酸盐,使得 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 比 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的“增溶”现象更突出。表 2 数据如其测定者所指出的是“溶解平衡第一阶段的数据”,可认为是一种非平衡态数据。

由表 2 数据可推测出 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中必然会出现“过饱和溶解度”现象和“稀释成盐”现象。如第 15 行镁硼酸盐的溶解度相对其在稀氯化镁卤水中(第 2 行)或纯水中(第 1 行)的溶解度可增加近 10 倍,这是典型的“过饱和溶解度”现象;第 14 行和第 15 行数据,稀释 4 倍或 5 倍时,则对应到第 5 行和第 4 行上的氯化镁数据,稀释后的镁硼酸盐浓

度就大于此时的相化学平衡数据,必然会结晶析出而表现“稀释成盐”现象。这说明高世扬在镁硼酸盐卤水体系中发现的“过饱和溶解度”现象和“稀释成盐”现象符合水盐体系相化学规律,是用化学热力学可解析的现象。综上,镁硼酸盐体系的“过饱和溶解度”现象和“增溶”现象实质都是硼酸镁在镁盐溶液中有高于水中的溶解度,而“稀释成盐”现象则是“增溶”现象到一定程度时必然会发生的结果。高世扬等也对该体系相化学做过卓有成效的工作^[10-12],但侧重不同 $\text{MgO/B}_2\text{O}_3$ 配比时硼酸盐形态和相区,将体系氯化镁限定为 18% 或 28%,使关键变量 pH 值与实际卤水 pH 值受氯化镁浓度变化影响的情况有偏差,因而其未能从相化学角度解析相关现象。

2.4 对高镁含硼体系中其它现象的讨论

高镁含硼盐卤体系中反常现象的酸碱平衡本质还可加深对镁硼酸盐卤水体系中析出盐类的认识,如高世扬等稀释实验^[4]中依稀释度的增加先后析出三方硼镁石与氯柱硼镁石、章氏硼镁石和多水硼镁石,甚至氢氧化镁等矿物。随稀释度增加溶液 pH 值由 4.7 升到 7.0,再升到 8.4。

在经典的 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图中,三方硼镁石是 H_3BO_3 酸性方向生成的第一个硼酸盐,可与 H_3BO_3 共存;多水硼镁石是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 碱性方向生成的第一个硼酸盐,可与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共存;而章氏硼镁石居于二者之间。高世扬稀释实验中的析出矿物顺序,符合此相图所示的由酸性区到碱性区的物相变化。高世扬等在稀释实验中前段 pH 值变化与氯化镁溶液稀释时的 pH 值变化一致;后段 pH 值继续升高是因为体系内氯化镁的酸性因稀释而隐蔽后,原受酸中心缔合束缚的镁硼酸盐的强碱弱酸性质得以显现,使 pH 值升高。浓缩时,自由水被有强水合能力的镁离子所夺,硼酸络阴离子由高水合形式向低水合形式转化。渐增的水合镁离子酸中心除能缔合稳定镁硼酸盐粒子,使其难于沉淀之外,还必将促进体系内的镁硼酸盐形式向在酸性中稳定的六硼酸盐(三方硼镁石)转化;而稀释时因氯化镁的酸性逐渐隐藏,则硼酸盐形式反方向转化。而高世扬等稀释实验中析出的氯柱硼镁石,从酸碱平衡角度可以说是酸(氯化镁)与碱(镁硼酸盐)发生中和反应,满足结构化学条件时生成的一种酸碱缔合物。

高世扬等 1982 年^[2]实验得出结论:“天然盐卤自然蒸发过程中浓缩倍数与硼富集倍数表现一致性,进而推出硼酸盐在蒸发浓缩过程中不以固体盐的形

析出”。结合表2数据可知,这一论断有很大范围的相化学数据支持,“增溶”作用增加的对硼溶解能力超过了浓缩倍数。这一论断是高世扬针对镁硼酸盐卤水体系提出的,在其它体系中硼酸盐不一定遵循此规律,如西藏碳酸盐型盐湖蒸发过程中可析出硼砂^[2],油田水体系蒸发过程中也可析出硼酸^[23]。

综上,氯化镁溶液在高浓度时才显较强酸性,中低浓度时不显酸性,其隐蔽性使处于同一体系的镁硼酸盐化学相对反常。镁硼酸盐体系的“过饱和溶解度”现象和“增溶”现象实质都是硼酸镁在镁盐溶液中比在水中有更高的溶解度,而“稀释成盐”现象则是“增溶”现象到一定程度时必然会发生的结果,本文努力使镁硼酸盐化学这些表象的孤立描述研究变成本质的关联研究。经典教科书中涉及的多是难共存于同一体系的酸和碱,而在镁硼酸盐卤水体系中的酸(强酸弱碱镁盐)和碱(强碱弱酸镁盐)因有共同镁阳离子而能共存,随组成比例等不同而表现相对反常的现象。相关现象都能用酸碱平衡原理等逐步解析,使该特例纳入经典化学,丰富了酸碱平衡原理。

3 结 论

(1) 通过氯化镁饱和溶液的阶梯式稀释试验得出氯化镁溶液的pH值变化规律曲线,可直观获知氯化镁溶液在高浓度时显酸性,在中低浓度时呈中性;

(2) 依据酸碱平衡原理结合相化学数据,解析了高镁含硼盐卤体系中“过饱和溶解度”、“稀释成盐”和同名离子“增溶”等现象的合理性与产生根源;

(3) 使镁硼酸盐化学从表象的孤立描述研究变成本质的关联研究,使这一特例纳入经典化学,丰富了酸碱平衡原理。

致谢:感谢宋彭生先生对本文的指导和若干建议。

参考文献:

- [1] GAO Shi-Yang(高世扬), SONG Peng-Sheng(宋彭生), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *The Chemistry of Salt Lakes*(盐湖化学). Beijing: Science Press, **2007**.
- [2] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), XIANG Jun(向军). *Salt Lakes on Qinghai-Xizang Plateau*(青藏高原盐湖). Beijing: Beijing Science and Technique Press, **1989**.
- [3] GAO Shi-Yang(高世扬), FU Tin-Jin(符廷进), WANG Jian-Zhong(王建中). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1985**,**1**(1):97-102
- [4] GAO Shi-Yang(高世扬), XU Kai-Fen(许开芬), LI Gang(李刚), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1986**,**44**(12):1229-1233
- [5] GAO Shi-Yang(高世扬), FENG Jiu-Ning(冯九宁). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1992**,**8**(1):68-70
- [6] GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **1999**,**62**(12):12-16
- [7] SONG Peng-Sheng(宋彭生), DU Xian-Hui(杜宪惠), SUN Bai(孙柏). *Chinese Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **1987**,**32**(19):1492-1495
- [8] DU Xian-Hui(杜宪惠), SONG Peng-Sheng(宋彭生). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1992**,**1**:9-15
- [9] LI Ji-Cai(李积才), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHAI Zong-Xi(翟宗玺). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1995**,**11**(1):57-62
- [10] GAO Shi-Yang(高世扬), YAO Zhan-Li(姚占力), XIA Shu-Ping(夏树屏). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1994**,**52**(1):10-22
- [11] ZHU Li-Xia(朱黎霞), GAO Shi-Yang(高世扬), LI Xin(李新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(5):491-496
- [12] GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞), HAO Zhi-Xian(郝志显), et al. *Sci. China Ser. B (Zhongguo Kexue: B)*, **2002**,**45**(5):541-550
- [13] YAO Zhan-Li(姚占力), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1995**,**11**(4):419-423
- [14] ZHU Li-Xia(朱黎霞), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**,**16**(5):722-728
- [15] ZHU Li-Xia(朱黎霞), GAO Shi-Yang(高世扬), HAO Zhi-Xian(郝志显), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(9):1753-1757
- [16] Li J, Xia S P, Gao S Y. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1995**,**51**(4):519-532
- [17] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(3):383-388
- [18] LIU Zhi-Hong(刘志宏), GAO Shi-Yang(高世扬), HU Man-Cheng(胡满成), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2002**,**60**(5):854-858
- [19] LIU Zhi-Hong(刘志宏), HU Man-Cheng(胡满成), GAO Shi-Yang(高世扬). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(2):189-194
- [20] Bischoff J L, Seyfried W E. *Am. J. Sci.*, **1978**,**278**:838-860
- [21] GAO Shi-Yang(高世扬), LI Guo-Ying(李国英). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1982**,**3**(2):141-148
- [22] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), DENG Yue-Jin(邓月金), NIE Zhen(乜贞), et al. *Acta Geolog. Sin. (Dizhi Xuebao)*, **2007**,**81**(12):1742-1749
- [23] CUI Xiang-Mei(崔香梅), DONG Ya-Ping(董亚萍), NAI Xue-Ying(乃学瑛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1434-1438