

盐湖卤水蒸发浓缩过程中 pH 值变化规律研究

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: 实验测定了当雄错、一里坪和多格错仁 3 个盐湖卤水蒸发浓缩过程中 pH 值, 结果发现卤水浓缩过程中 pH 值表现趋酸向变化或趋碱向变化规律; 卤水中氯化钠、硫酸钠和水等大量中性成分随浓缩进行不断减少, 则强酸弱碱盐或强碱弱酸盐在体系中所占比例越来越大, 其水解推动 pH 值规律性变化; 上述 3 个盐湖卤水浓缩时 pH 值变化试验数据反映的规律表明, 据卤水化学组成配盐结果, 可预先判断浓缩过程中 pH 值变化趋向; 氯化物型和硫酸镁亚型盐湖卤水蒸发浓缩时 pH 值表现逐渐下降的规律, 碱金属的碳酸盐或硼酸盐占较大比例的盐湖卤水蒸发浓缩时 pH 值表现逐渐上升规律; 卤水浓缩过程中 pH 值变化规律对盐湖资源开发研究具有指导作用。

关键词: 卤水; 浓缩过程; pH 值; 规律

中图分类号: O645.1; O611.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)02-0297-05

pH Value Change Trends in Salt Brine Evaporation

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: The pH value changes during the evaporation of brines were determined for three salt lakes, namely, Dangxiongcuo, Yiliping and Dogai Coring. The results show that pH value changes during brine evaporation exhibits a rule of either acidification trend or alkalization trend. And with gradually decrease of massive neutral compositions as sodium chloride, sodium sulfate and water, the proportion of strong acid-weak base salts or strong base-weak acid salts become increasingly greater, and then the hydrolysis of these salts make the pH of the brine systems change regularly. The pH value change trends of these three salt brines indicated that the pH value changing trend during brine evaporation can be pre-judged according to the salt-marching result of the brine composition. The conclusions are that the pH values present a decreasing trend for evaporation of chloride type and magnesium sulfate subtype salt brines, an increasing trend for that of salt brines which account for large proportion of alkali metal carbonate and borate.

Key words: brine; concentrating process; pH value; trend

盐湖卤水和油气田卤水等在浓缩过程中往往伴随着 pH 值变化, 有的卤水随着浓缩的进行 pH 值逐渐增加^[1-2], 即趋碱向变化; 有的卤水随着浓缩的进行 pH 值逐渐降低^[3-7], 即趋酸向变化。虽然盐湖

卤水的相关研究日益完善, 但报道的制卤或蒸发过程中卤水 pH 值变化数据或曲线图较少, 且为数不多的报道中有许多只给出变化图而无相应数据^[1,6], 更缺少 pH 值发生变化的根源、规律乃至预判方法

收稿日期: 2011-07-04。收修改稿日期: 2011-09-18。

国土资源部盐湖资源与环境重点实验室开放基金(No.2010-SYS-07); 中国地质调查局(No.1212011085523)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuzhiming_yh@163.com

的研究。

针对以上问题,我们锐意归纳卤水在浓缩过程中 pH 值变化规律。pH 值变化是体系酸碱变化的数字表现,其根源是酸碱平衡移动。我们认为氯化钠、硫酸钠和水等大量的中性成分随着浓缩进行而不断减少,本来含量相对较少的强酸弱碱盐或强碱弱酸盐在体系中所占比例越来越大,其水解作用成了 pH 值变化的根源。因此依原料卤水成分,据电中性原理和物质守恒原理,对不影响 pH 值变化的中性成分配盐,先对体系中的强酸根离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 和强碱离子 (K^+ 、 Na^+) 进行配盐。若强碱离子过剩,体系中必然有弱酸根离子(硼酸根或碳酸根等)与之匹配成强碱弱酸盐,则随浓缩的进行必然是强碱弱酸盐在体系中所占比例越来越大,卤水 pH 值趋碱向变化,且强碱离子过量越多,趋碱向变化越明显;反之则浓缩时卤水 pH 值必然趋酸向变化,且强酸离子过量越多,趋酸向变化越明显。

1 实验部分

1.1 盐湖卤水浓缩过程中 pH 值变化预判

对未有 pH 值变化报道的 3 个盐湖:当雄错盐湖、一里坪盐湖和多格错仁盐湖卤水原料进行了组成分析。由上述判断方法,当雄错盐湖卤水配盐时强碱离子 (K^+ 、 Na^+) 明显过量于强酸根离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-}),故推测其浓缩时 pH 值应趋碱向变化;而一里坪盐湖和多格错仁盐湖卤水配盐时强酸根离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-}) 明显过量于强碱离子 (K^+ 、 Na^+),故推测其浓缩时 pH 值应趋酸向变化。

1.2 盐湖卤水浓缩过程中 pH 值测定

对当雄错、一里坪和多格错仁等 3 个盐湖卤水分别进行蒸发浓缩制卤实验,分段取样测 pH 值和密度值,因 pH 值与温度相关,所以测 pH 值时记录对应温度。本实验中测 pH 值用的是赛多利斯 PB-10 型复合电极酸度计,溶液密度是按体积-重量法^[8]测定。

2 结果与讨论

2.1 三个盐湖卤水浓缩过程中 pH 值测定结果

当雄错盐湖、一里坪盐湖和多格错仁盐湖卤水蒸发浓缩过程中 pH 值变化曲线图见图 1,详细数值依次列入表 1、表 2 和表 3。

由图 1 可见,随着蒸发浓缩的进行,当雄错盐湖卤水的 pH 值呈升高趋势,即趋碱向变化;一里坪

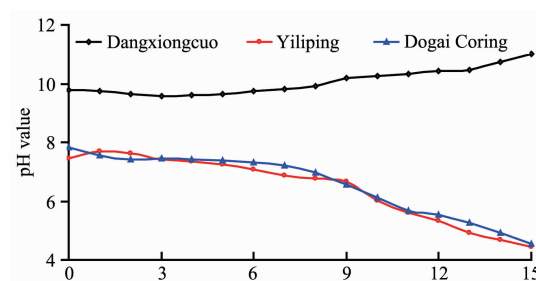


图 1 蒸发浓缩过程中卤水 pH 值变化

Fig.1 pH changes during salt brines' evaporation

表 1 当雄错盐湖卤水蒸发浓缩过程 pH 值变化

Table 1 pH changes during Dangxiongcuo salt brine evaporation

No.	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	pH value (Temperature / $^{\circ}\text{C}$)
0	1.096	9.77(15.9)
1	1.112	9.73(16.2)
2	1.15	9.64(16.3)
3	1.229	9.56(16.1)
4	1.265	9.60(16.2)
5	1.272	9.65(16.3)
6	1.284	9.74(16.2)
7	1.292	9.82(15.9)
8	1.322	9.91(16.3)
9	1.33	10.19(16.2)
10	1.333	10.26(16.1)
11	1.326	10.34(16.2)
12	1.323	10.42(16.3)
13	1.335	10.45(16.4)
14	1.344	10.73(16.3)
15	1.343	11.02(16.2)

与多格错仁盐湖卤水的 pH 值呈降低趋势,即趋酸向变化;反映的卤水浓缩过程 pH 值变化趋向与预判一致。

当雄错盐湖卤水是 2010 年秋季取的湖表卤水,浓缩实验在当雄错盐湖工作站秋季高原条件下进行,浓缩过程中的液样密封后 2010 年 11 月带到青海大学盐湖系实验室(室温 16°C),统一测定 pH 值,依浓缩进程顺序列于表 1。该湖卤水浓缩过程 pH 值趋碱向变化,如表 1 所示,原始卤水 pH 值为 9.77,呈碱性。浓缩初期,pH 值略微降低,降至 9.56 后,随浓缩的进行 pH 值持续上升,本次蒸发实验浓缩终止时,可升高到 11.02 的较强碱性。

一里坪盐湖卤水是 2010 年春季取的晶间卤水,浓缩实验在青海大学盐湖系实验室内进行,电风扇送风、人造小太阳灯照射的模拟自然条件下进行。该

表 2 一里坪盐湖卤水蒸发浓缩过程 pH 值变化
Table 2 pH changes in evaporation concentrating
process of Yiliping salt brine

No.	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH value (Temperature / $^{\circ}\text{C}$)
0	1.180	7.46(14.0)
1	1.198	7.68(15.3)
2	1.210	7.64(15.6)
3	1.210	7.43(15.7)
4	1.210	7.36(16.2)
5	1.210	7.26(16.7)
6	1.215	7.06(18.4)
7	1.229	6.86(17.9)
8	1.225	6.78(19.5)
9	1.238	6.66(18.5)
10	1.253	6.02(20.8)
11	1.279	5.62(20.9)
12	1.295	5.32(26.8)
13	1.299	4.91(25.5)
14	1.329	4.67(25.0)
15	1.320	4.46(19.7)

表 3 多格错仁盐湖卤水蒸发浓缩过程 pH 值变化
Table 3 pH changes during Dogai Coring salt brine
evaporation

No.	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH value (Temperature / $^{\circ}\text{C}$)
0	1.093	7.82(19.8)
1	1.149	7.57(19.8)
2	1.213	7.43(19.8)
3	1.216	7.46(19.8)
4	1.215	7.43(19.8)
5	1.224	7.37(19.8)
6	1.241	7.32(19.8)
7	1.231	7.20(19.9)
8	1.237	6.97(20.0)
9	1.243	6.57(20.2)
10	1.246	6.13(20.5)
11	1.274	5.67(20.3)
12	1.273	5.55(20.6)
13	1.292	5.28(20.1)
14	1.295	4.94(20.1)
15	1.296	4.53(20.4)

过程中 pH 值趋酸向变化,数值如表 2 所示。原始卤水 pH 值为 7.46,接近中性,浓缩初期,pH 值略微升高,升至 7.68 后,随浓缩的进行 pH 值降低,本次蒸发实验浓缩终止时,可降到 4.46 的较强酸性。

多格错仁盐湖卤水是 2010 年 12 月下旬取的

卤水,2011 年 1—4 月在高原工作站冬季自然条件下进行浓缩实验,液样密封后 2011 年 4 月下旬带到青海大学盐湖系实验室(室温 20°C 左右)统一测定 pH 值,依浓缩进程顺序列于表 3。如表 3 所示,蒸发过程中 pH 值趋酸向变化,原始卤水 pH 值为 7.86,微碱性,浓缩初期,pH 值略有起伏波动,但基本是随浓缩的进行 pH 值降低,本次实验浓缩终止时,可降到 4.53 的较强酸性。

2.3 卤水浓缩过程中 pH 值变化解析

2.3.1 卤水浓缩过程中 pH 值变化趋向与初始段的起伏

以往报道的卤水浓缩过程中 pH 值变化,初看变化趋势有些乱,例如内蒙哈同察汗淖碱湖卤水浓缩开始时 pH 值为 9.94,呈碱性,浓缩初期略有波动,最低降至 9.42,但后续又慢慢升高,至浓缩结束时 pH 值升为 11.09,呈较强碱性^[2];青海茶卡盐湖卤水浓缩开始时 pH 值为 6.80,近中性,随着浓缩的进行渐降低,至后期降至 5.01,呈酸性^[4];扎仓茶卡盐湖原始卤水 pH 值为 8.31,呈弱碱性,但随着浓缩的进行渐变为 5.42,呈酸性^[5],小柴旦盐湖卤水浓缩过程 pH 值变化^[7]与扎仓茶卡盐湖卤水相似。

许多盐湖卤水浓缩过程中 pH 值变化总趋势是上升或下降,相对单一,但在浓缩初始阶段,易产生与总趋势相反的波动。这是因为大多卤水中总会存在与空气中二氧化碳处于平衡的低浓度碳酸盐和碳酸氢盐,它们水解显碱性,开始阶段浓缩相当是对这种低浓度碱的简单增浓,其会使 pH 值略升;对碳酸盐和碳酸氢盐增浓会出现的另一种情况是达到镁钙碳酸盐的饱和浓度,因为微溶、难溶碳酸盐的析出耗碱,使 pH 值略降。总之,浓缩的初始阶段碳酸盐和碳酸氢盐会引起体系的 pH 值略升或略降,该影响若与总趋势一致,则使卤水体系的 pH 值变化趋势更显著;若与总趋势相反,则会产生波动,通常这个影响集中体现于蒸发初始阶段,且引起的波动幅度较小,一般不会影响 pH 值变化的总趋势。

2.3.2 碱金属的碳酸盐或硼酸盐占较大比例的盐湖卤水 pH 值变化趋向

盐湖卤水浓缩过程中 pH 值趋碱向变化的主要是碳酸盐型盐湖卤水,受溶解度控制碳酸盐型盐湖卤水排斥镁、钙离子,则阳离子必然是常见的钠、钾等,一般可近似为 $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 五元体系。按体系组成配盐,中性成分之外总是会有碳酸

盐这种强碱弱酸盐过剩,按判断方法应趋碱向变化。随蒸发的进行,体系内中性的水不断被蒸失,中性的盐类如氯化钠、硫酸钠不断析出,则体系中碳酸盐等强碱弱酸盐所占比例越来越高,强碱弱酸盐水解显碱性使体系趋碱向变化,使得 pH 值呈上升趋势。

高硼砂含量的卤水可近似为 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系,因硼砂与碳酸钠都是强碱弱酸盐,则同碳酸盐型一样,浓缩过程中 pH 值呈上升趋势,趋碱向变化。若卤水同时含有碳酸盐与硼酸盐,可近似为 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系, pH 值变化也必然趋碱向变化。

碳酸盐或硼酸盐这类弱酸阴离子主导 pH 值变化的体系中,若存在碳酸氢根,因钾、钠的碳酸氢盐也都是强碱弱酸盐而显碱性,则总趋势仍是趋碱向变化;若体系中存在锂离子,一般也是如上趋碱向变化,一方面是因为锂的浓度一般较小而起的作用较小,另一方面是因为在体系中锂的强酸盐的酸性基本可被锂的弱酸盐的碱性中和。

碱性卤水在越冬自然蒸发时, pH 值变化会出现反常:碳酸盐或硼砂近饱和的高碱性卤水越冬蒸发时会表现 pH 值降低。因为碳酸钠、硼砂等的溶解度随着温度的降低而降低,致使 pH 值也会相应降低;冬季空气中 CO_2 浓度高,该类碱性卤水吸收空气中 CO_2 会使 pH 值略降。

2.3.3 硫酸盐型、氯化物型与氯化钙型卤水 pH 值变化趋向

海盐生产或是井矿盐的盐硝联产工艺面对的卤水组成,通常都可近似为 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系,阴阳离子配成的盐都是强酸强碱盐,其溶液都是中性,所以此类卤水浓缩时 pH 值基本接近水平直线。

本文的判断办法相当于将卤水中较常见的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子都归入了弱碱离子,因为它们与较常见的强酸根离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})结合会形成强酸弱碱盐而表现酸性,如硫酸钙是农业上中和碱性土壤的缓释酸,水合氯化镁受热时发生水解释放酸,表现强酸弱碱盐的性质。本文对一里坪盐湖和多格错仁盐湖卤水浓缩实验过程的 pH 值测定结果,也说明体系 pH 值逐渐降低与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的强酸盐浓度增加呈正相关性;而且以往报道^[37]的氯化物型、硫酸盐型和氯化钙型卤水 pH 值降低趋势也与体系内 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的强酸盐浓度增加同步。这些实验事实说

明, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的强酸盐是强酸弱碱盐,其水解显酸性,且在常温时,这种水解酸性在浓度较小时显现不出来,只有在较浓时才会逐渐显现出来。所以,镁、钙氯化物或硫酸盐的酸性有很大的隐蔽性。

受溶解性或挥发性限制, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 与常见的弱酸根难大量共存。卤水中与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 共存的一般都是强酸根阴离子,主要以强酸弱碱盐形式存在,强酸弱碱盐水解显酸性,因此含 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的卤水在浓缩过程中 pH 值一般趋碱向变化。因铵盐的易挥发性,铵离子主要见于地下氯化钙型卤水(如油田水)之中;因石膏的微溶性,钙在硫酸盐型卤水中一般不会成为主要成分。含镁、钙离子的卤水常见的是氯化物型、硫酸盐型或氯化钙型卤水,常见的卤水浓缩过程导致 pH 值降低的主要因素一般是镁的强酸盐。

2.4 卤水浓缩过程中 pH 值变化规律的初步应用

卤水浓缩过程中 pH 值变化规律对盐湖资源开发研究具有指导作用,在卤水开发工艺设计时需要考虑卤水 pH 值变化的影响。掌握制卤过程中 pH 值趋向变化规律,并通过简单的方法进行预判,则实际工艺设计时,在外加药剂和容器材质的选择等方面就可以有依据的取舍。例如蒸发时,卤水着色可使盐产量增加 15%~20%,选择染料就要考虑 pH 值的匹配性,若在趋碱向变化的卤水中误用酸性染料就会发生褪色、变色,甚至沉淀等问题;同理趋酸向变化的卤水中误用碱性染料也会出现同样问题。盐湖丰产元素材料合成^[9-10]和元素提取研究^[11-12]都必须考虑卤水 pH 值的影响,如在特定 pH 值下才能保证菱镁矿合成时避免共生镁的碱式盐或酸式盐^[9];锂锰氧离子筛等氧化物吸附剂能在大量镁、钠、钾等元素共存的卤水中选择性的吸附锂^[10]。锂锰氧离子筛、氧化钛、铝酸锂等通常是碱性条件下合成的偏碱性氧化物,但这类吸附剂主要针对趋酸向变化的卤水体系提锂,因为酸碱难共存,所以偏碱性氧化物在趋酸性变化的卤水中长期使用必然因酸蚀而“溶损”,这是吸附法一直无法实用于中国盐湖提锂的原因之一;盐湖卤水萃取提锂选择 FeCl_3 为协萃剂^[10],众所周知 FeCl_3 在强酸性条件下才稳定, pH 值 4 以上就完全水解沉淀,所以该萃取方法显然不适用于趋碱性变化的卤水。

卤水浓缩过程中 pH 值变化规律可为高原盐湖开发研究的野外工作站选址与室内实验室建设提供依据。过去没意识到盐湖卤水蒸发过程中 pH 值变

化规律,将在西藏盐湖区没条件做的部分实验集中于北京、天津和成都的相关单位实验室来做,但是十余年来的室内实验数据对实际的指导意义有限。寻找原因发现内地室内卤水蒸发过程中的 pH 值变化与高原野外卤水蒸发规律不一致。藏北高原空气比内地稀 1 倍多,而且人迹罕见、CO₂ 浓度低的藏北地区与人口稠密、CO₂ 浓度高的北京、天津和成都形成鲜明对比。西藏趋碱向变化的盐湖卤水众多,易吸收空气中的 CO₂。西藏扎布耶盐湖卤水研究^[13]表明,蒸发过程中, Li⁺和 CO₃²⁻未析出,一直都在被富集,但二者增浓的速率不同, Li⁺低于 CO₃²⁻; 另一研究数据^[14]表明:西藏扎布耶盐湖卤水在内地放置 1 年后,卤水中 CO₃²⁻浓度增加 4.7 倍, HCO₃⁻浓度增加近 12 倍;近期研究表明^[15],扎北盐湖卤水 5℃蒸发过程中,卤水成卤率 49%时,锂浓度为原始卤水的 2.1 倍, CO₃²⁻浓度却增加 2.6 倍。上述相关研究说明,空气中的 CO₂ 在趋碱向卤水蒸发过程中会持续不断的被卤水吸收而增加液相 CO₃²⁻的浓度,使镁锂的碳酸盐提前、过量析出,使后续析盐规律也偏离实际;同理在内地高 CO₂ 浓度饱和平衡条件下获得的碱性卤水体系相化学研究成果,与低 CO₂ 浓度的高原实际也有偏差。若在内地做相关的蒸发研究或相化学研究,需要严格控制水汽与 CO₂ 分压等,建设高仿真实验室,使条件与盐湖所在地实际一致。

3 结 论

(1) 卤水中氯化钠、硫酸钠和水等大量中性成分随浓缩进行不断减少,则强酸弱碱盐或强碱弱酸盐在体系中所占比例越来越大,其水解推动 pH 值规律性变化;

(2) 由卤水组成离子配盐结果,可预先判断对应卤水在浓缩过程中的 pH 值变化趋向,卤水中强碱离子过剩则趋碱向变化,强酸根离子过剩则趋酸向变化;

(3) 实际盐卤体系中氯化物型、硫酸镁亚型和氯化钙型卤水蒸发浓缩时 pH 值表现逐渐下降的规律,即趋酸向变化;碱金属的碳酸盐或硼酸盐占较大比例的盐湖卤水蒸发浓缩时 pH 值表现为逐渐上升规律,即趋碱向变化。

参考文献:

- [1] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), DENG Yue-Jin(邓月金), NIE Zhen(乜贞), et al. *Acta Geol. Sin. (Dizhi Xuebao)*, **2007**, **81** (12):1742-1749
- [2] LIU Zi-Qin(刘子琴), LI Zhi-Hua(李智华), DAI Lian-Rong(戴连荣). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1982**, **1**(1/2):45-60
- [3] 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
- [4] LI Hai-Min(李海民), XU Xiao-Dong(徐晓东), LI Ji-Ze(李纪泽). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1998**, **1**:11-17
- [5] GAO Shi-Yang(高世扬), LI Gang(李刚), LI Lu-Chang(李录昌). *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **1987**, **2**:5-11
- [6] LIU Zhu-Tang(刘铸唐), CHEN Jing-Qing(陈敬清), FU Ting-Jin(符廷进), et al. *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1987**, **2**:24-42
- [7] CHEN Jing-Qing(陈敬清), LIU Zi-Qin(刘子琴), FANG Chun-Hui(房春晖), et al. *Geol. Rev. (Dizhi Lunping)*, **1986**, **32**(5):470-480
- [8] Analytical Section of Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所分析室). *Analysis Methods for Brines and Salts. 2nd Second Edition* (卤水和盐的分析方法. 2 版). Beijing: Science Press, **1988**:438
- [9] WU Zhi-Ming(乌志明), LI Fa-Qiang(李法强), MA Pei-Hua(马培华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(8):896-898
- [10] PANG Yu-Na(庞玉娜), WU Zhi-Ming(乌志明), ZHOU Yuan(周园), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5):807-810
- [11] XIAO Guo-Ping(肖国萍), PENG Jie(彭洁), ZHANG Qin-Hui(张钦辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3):435-439
- [12] SUN Shu-Ying(孙淑英), YE Fan(叶帆), SONG Xing-Fu(宋兴福), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):439-444
- [13] YI Li-Xia(衣丽霞), WANG Xue-Kui(王学魁), SUN Zhi-Nan(孙之南), et al. *Sea-Lake Salt Chem. Ind. (Haihuyan Yu Huagong)*, **2002**, **31**(4):4-8
- [14] SANG Shi-Hua(桑世华), BU Ling-Zhong(卜令忠), HOU Cai-Hong(侯彩红), et al. *J. Chengdu Univ. Technol. Sci. & Technol. (Chengdu Ligong Daxue Xuebao)*, **2010**, **37**(5):518-522
- [15] WANG Yun-Sheng(王云生), ZHENG Mian-Ping(郑绵平), NIE Zhen(乜贞), et al. *Acta Geosci. Sin. (Diqiu Xuebao)*, **2011**, **32**(4):477-482