

## 合成盐湖卤水体系 $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25 下的 等压研究和离子相互作用模型的应用

姚 燕\* 宋彭生 王瑞陵 龙光明\*

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

**摘要** 根据我国青海一里坪和东台吉乃尔盐湖晶间卤水  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系的组成制备了两种合成卤水储备溶液,采用等压法和改进的实验装置在 25 下,从稀释到溶液中溶质  $\text{NaCl}$  达到饱和的浓度范围,对合成卤水溶液进行了等压测定,确定了它们的水活度  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  和渗透系数;比较了两种卤水的热力学性质及其变化的规律,揭示了其天然卤水浓度差异的物理化学成因.用盐湖卤水体系离子作用模型对水活度、渗透系数的计算值与本文的实验数据比较,对于一里坪和东台合成卤水,渗透系数的标准偏差分别为 0.0078 和 0.0145;用该模型计算了东台晶间卤水,及其在 25 等温蒸发实验不同阶段的浓缩卤水中,离子强度从 9.766 到 20.52  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  范围可能析出的盐类的饱和度,给出了其变化规律,并与文献的盐类沉积和析盐顺序相比较,获得了合理一致的结果,从而证实了我们在 Pitzer 离子相互作用模型基础上所发展的盐湖卤水体系模型对描述和预测复杂天然盐湖卤水体系的热力学性质和蒸发析盐规律的适用性.

**关键词** 含锂盐湖卤水体系,渗透系数,等压法,离子相互作用模型

## Isopiestic Studies of Synthetic Salt Lake Brine System $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at 25 and Applications of Ion-Interaction Model

YAO, Yan\* SONG, Peng-Sheng WANG, Rui-Ling LONG, Guang-Ming

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

**Abstract** The water activities and osmotic coefficients have been determined at 25, over the range of concentrations from diluted up to saturated with respect to the solute of  $\text{NaCl}$  for the synthetic salt lake brine  $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  systems by isopiestic method using an improved apparatus. The two synthetic brine stock solutions were prepared respectively in accordance with the ionic strength fractions of the main ion components of Yi Li-Ping and Dong Tai. salt lake interstitial brines on Qinghai-Tibet plateau of China. The thermodynamic properties were compared between the two brines, and a cause of formation of the differences in concentrations between the two brines has been indicated physicochemically. The calculated osmotic coefficients using the ion-interaction model of the salt lake brine systems agree with the experimental data obtained in this work, with standard deviations of 0.0078 and 0.0145 for Yi Li-Ping and Dong Tai. synthetic brines respectively. The saturation indices  $[\ln(K/K)]$  were calculated for the salt components which may crystallize out from the brines for Dong Tai. interstitial brine and its concentrated brines at different evaporation stages in the isothermal evaporation-crystallization experiment at 25, over the range of ionic strengths from 9.766 to 20.52  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The calculated results show the change rules in saturation indices of the salts in the brines

\* E-mail: yanyao@pub.xaonline.com

Received February 8, 2002; revised May 20, 2002; accepted July 31, 2002.

国家自然科学基金 (No. 29871034) 和中国科学院基础局重点基础资助项目.

during the evaporating of the brine and agree reasonably with the field observation result and with the salt sequences of crystallizations from the brine in the evaporation experiment. These studies demonstrate well the applicability of the model of the salt lake brine systems extended from Pitzer ion-interaction model for the predictions of the thermodynamic properties and the mineral sequences to the salt lake brine systems containing lithium with high ionic strengths.

**Key words** salt lake brine system containing lithium, osmotic coefficient, isopiestic method, ion-interaction model

在自然界广泛存在各种类型的天然水系,我国西部地区特有的多类型的、面积广阔的盐湖卤水大多数是一个高盐度的多组分水盐体系( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ )/ $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -borate- $\text{H}_2\text{O}$ ),是富含钾、锂、镁、硼等矿物资源的液体矿床.对它们的物理化学行为及其变化规律的研究,以及应用和发展现代电解质溶液理论构建我国盐湖体系的热力学模型,并经实验研究的验证,具有科学的价值,对于盐湖矿产资源的合理开发、综合利用,与环境相协调的可持续发展和对盐湖资源环境演化的预测研究具有重要的意义.

多组分水盐体系中溶剂水的活度性质,与体系的蒸发结晶、稀释溶解等物理、化学过程密切相关,是溶液中共存的溶质离子、分子与溶剂水分子相互作用的宏观反映,是热力学模型必须描述的物理化学量.而等压实验数据又是检验热力学模型可靠性的重要依据之一. Rush 等<sup>[1]</sup>进行了不同组分的合成海水溶液的等压研究,用实验数据拟合了德拜休克扩展式以表示合成海水溶液的渗透系数,且指出渗透系数作为离子强度的函数比作为质量摩尔浓度的函数与实验结果更相吻合; Marcus<sup>[2]</sup>用直接蒸汽压法测定了死海卤水的水蒸汽压,确定了卤水  $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-H}_2\text{O}$  体系的水活度和渗透系数,并以此检验理论计算,而对于盐湖卤水主要离子体系  $\text{Li-Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  的溶剂活度性质的实验研究未见报导. Pitzer<sup>[3]</sup>, Harned<sup>[4]</sup>等科学家建立了离子相互作用模型,可描述和预测高浓度海水体系的热力学性质和相平衡,并已扩展到含硼、铅的复杂卤水体系<sup>[5,6]</sup>,但都限于不含锂的体系,且浓度都比盐湖卤水低.多年来我们针对我国高浓度的含锂的盐湖卤水主要离子体系中的多个含锂的二元、三元或四元子体系的渗透系数、活度系数和溶解度等热力学性质进行了系统的实验研究,并以 Pitzer 半经验的理论方程为基础,由大量的实验数据进行了模型参数化研究求取了缺乏的含锂的离子作用参数,扩大了参数对高浓水盐体系的溶解度计算的适用范围,提

高了精度,并用  $\text{Li-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系相平衡实验数据对参数化的模型进行了检验,取得了一致的结果,在构建盐湖卤水体系的离子相互作用模型上取得了进展<sup>[7,8]</sup>.

本文采用相对蒸汽压法对合成的盐湖卤水主要成分体系  $\text{Li-Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在 25 °C 下,离子强度从  $5.0 \text{ mol kg}^{-1}$  到有结晶析出范围进行了等压测定,以确定体系的等压平衡浓度、水活度  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 、渗透系数,及揭示体系热力学性质变化的规律;并用该实验结果与盐湖卤水体系离子相互作用模型的计算结果进行比较,应用该模型计算天然卤水及其等温蒸发实验的不同阶段卤水中可能析出盐类的饱和度和,与盐类沉积的野外观测及蒸发结晶过程中析盐顺序的实验结果相比较,以验证该模型的适用性,同时对实验结果给出理论描述和解释.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和合成卤水储备液的配制

本研究按我国青海一里坪和东台吉乃尔天然盐湖晶间卤水  $\text{Li-Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系的组成配比制备了 2 种合成卤水.用于制备纯盐储备液的试剂为:  $\text{NaCl}$  (北京化工厂, G. R.),  $\text{KCl}$  (上海试剂厂, G. R.),  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (北京化工厂, A. R.),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (北京红星化工厂, A. R.),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (上海试剂二厂, A. R.), 均经二次重结晶,无水  $\text{CaCl}_2$  (西安化学助剂厂, A. R.), 经三次重结晶;水为三次蒸馏水,电导率小于  $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . 储备液的浓度分别用  $\text{AgCl}$  和  $\text{BaSO}_4$  重量法标定,3 个以上平行样品的相对偏差小于 0.05%. 合成卤水储备液由纯盐储备液和水按比例准确称重配制,各离子的离子强度分数与天然卤水相一致.一里坪和东台天然晶间卤水 6 离子主要组分的总离子强度分别为  $8.0403 \text{ mol kg}^{-1}$  和  $9.7656 \text{ mol kg}^{-1}$ ,为了保证合成卤水储备液中无晶体析出,储备液的总离子强度略低于天然卤水.天然卤水和合成卤水组成配比见表 1,其中  $m_i$

表 1 天然卤水和合成卤水的组成和离子强度分数

Table 1 Compositions and ionic strength fractions for the natural and synthetic brines

组分	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	其它
一里坪卤水(1)							
<i>m<sub>i</sub></i> / (mol kg <sup>-1</sup> )	0.04913	4.1461	0.3249	1.1077	6.3418	0.1969	0.03482
<i>I<sub>i</sub></i> / <i>I</i> 天然	0.003055	0.2578	0.02020	0.2755	0.3944	0.04898	
<i>I<sub>i</sub></i> / <i>I</i> 合成	0.003199	0.2576	0.02037	0.2754	0.3944	0.04900	
东台卤水(2)							
<i>m<sub>i</sub></i> / (mol kg <sup>-1</sup> )	0.1326	4.2581	0.5107	1.3217	5.7462	0.8993	0.09225
<i>I<sub>i</sub></i> / <i>I</i> 天然	0.006788	0.2180	0.02615	0.2707	0.2942	0.1842	
<i>I<sub>i</sub></i> / <i>I</i> 合成	0.006854	0.2193	0.02583	0.2697	0.2956	0.1827	

表示卤水中单个离子的质量摩尔浓度,在此项中为天然卤水的浓度,由质量百分比浓度<sup>[9]</sup>经换算得到;*I<sub>i</sub>*/*I*表示卤水中单个离子的离子强度分数,可用 *Y<sub>i</sub>*表示,其中:单个离子的离子强度  $I_i = (1/2) m_i Z_i^2$ , *Z<sub>i</sub>*为离子价数,卤水的离子强度  $I = (1/2) \sum m_i Z_i^2$ ,卤水中的其它低含量元素本文暂未考虑,其总含量列入表内.

1.2 实验设备和方法

基本的实验设备和方法参见文献[3,10]. 本文对原有设备作了改进,在不锈钢的等压容器上部增设了一可上下移动的部件,在实验溶液达到等压平衡时,能将固定在等压容器内部上方的等压杯盖在与空气隔绝的条件下向下移动,并将杯盖压紧在等压杯上,同时杯盖上增放了密封垫圈,以减小在实验操作中由溶剂水的挥发或冷凝所引起的误差,提高了测定的精度. 实验溶液放置在 8 个耐腐蚀的钛合金制的等压杯中,用螺母将等压杯固定在一具有防腐涂层的纯铜板上,等压容器装置图见图 1. 用一套玻璃真空系统排除等压容器中的空气. 所有称重采用德国 Sartorius 电子天平,精度为 ±0.0001 g. 实验温度由恒温水浴控制在 (25 ±0.01) °C. 一机动装置带动等压容器在恒温水浴中定时摇动,以加快平衡的速度. 达到平衡的时间为 3~5 d.

实验采用 CaCl<sub>2</sub> 标准溶液作为等压参考溶液,为了检验等压测定的准确性,在较低浓度范围内,同时采用 NaCl 标准溶液作为参考溶液,用不同参考溶液得到的渗透系数的偏差小于 0.0003. 在每组测定中对每一种溶液:一里坪、东台合成卤水和参考溶液都设置两个平行样品,等压平衡时两个平行样品浓度的平均相对偏差分别为 0.059%, 0.048% 和 0.053%. 为了获得高离子强度的等压数据,实验测定从 5.0 mol kg<sup>-1</sup>到溶液中有微量晶体析出.

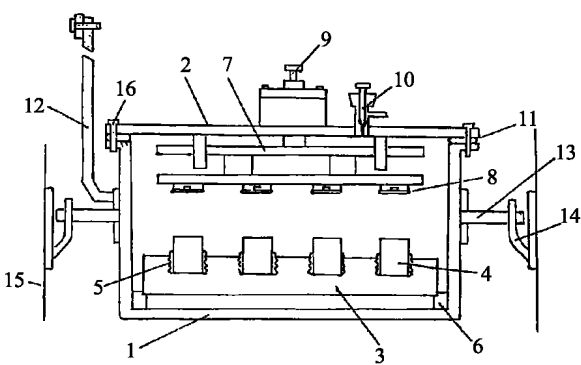


图 1 等压平衡箱示意图

1—箱体; 2—箱盖; 3—传热板; 4—等压杯; 5—固定螺母; 6—支撑块; 7—加盖的部件; 8—杯盖; 9—加盖移动旋扭; 10—真空针型阀; 11—密封垫圈; 12—传动杆; 13—转动轴; 14—支撑架; 15—水浴壁; 16—固定螺栓

Figure 1 Diagram of isopiestic equilibration chamber

1—container; 2—chamber cover; 3—heat-transfer block; 4—sample cup; 5—set collar; 6—block supports; 7—capping device; 8—cap for cup; 9—screw for capping; 10—needle valve; 11—rubber gasket; 12—arm of rocking device; 13—rocking axis; 14—support; 15—bath wall; 16—fix screw

2 结果和讨论

2.1 等压平衡浓度、水活度和渗透系数

合成卤水在 25 °C 下的等压平衡离子强度、水活度、渗透系数实验数据,列于表 2. 等压平衡时合成卤水中各离子的等压平衡浓度 *m<sub>i</sub>*,可由表 2 中的等压平衡离子强度 *I* 和表 1 中的离子强度分数 *Y<sub>i</sub>* 即 *I<sub>i</sub>*/*I*,按式:  $m_i = 2 Y_i I / Z_i^2$  计算获得,在此就不列出了. 合成卤水和 CaCl<sub>2</sub> 参考溶液的等水活度关系见图 2,图中的浓度表示合成卤水中的电解质的总浓度. 渗透系数与体系离子强度的关系见图 3. 有微量晶体析出的溶液的离子强度是由实验的水活度和离子

表 2 25 下合成卤水的等压平衡离子强度、水活度和渗透系数的实验结果<sup>a</sup>

Table 2 The measured water activities and osmotic coefficients for the synthetic brine systems at 25

Run	$I / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$				IMR		$a_w$	$m^* / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	*
No.	<1>	<2>	<1>	<2>	<1>	<2>			
1	4.9880	5.9080	1.2107	1.1702	0.8491	0.8210	0.8482	2.1367	1.4258
2	5.7649	6.8085	1.2805	1.2417	0.8335	0.8083	0.8177	2.4240	1.5362
3	7.2208	8.4825	1.4134	1.3779	0.8093	0.7890	0.7572	2.9478	1.7464
4	7.3983	8.6921	1.4305	1.3944	0.8070	0.7866	0.7494	3.0117	1.7726
5	7.5224	8.8376	1.4409	1.4046	0.8049	0.7846	0.7442	3.0543	1.7902
6	7.5754	8.8950	1.4437	1.4081	0.8035	0.7837	0.7422	3.0704	1.7968
7	7.8691	9.2392	1.4721	1.4359	0.7999	0.7803	0.7292	3.1753	1.8402
8	7.9421 <sup>s</sup>	9.3239	1.4790	1.4428	0.7990	0.7795	0.7260	3.2012	1.8509
9		9.5829 <sup>s</sup>		1.4669		0.7781	0.7156	3.2841	1.8854

<sup>a</sup>  $I$ —等压平衡离子强度, —合成卤水的渗透系数,IMR—等压比,  $a_w$ —水活度,  $m^*$ —CaCl<sub>2</sub> 参考溶液的质量摩尔浓度, \*—参考溶液的渗透系数,上标“s”表示溶液中有微量晶体析出,<1>—一里坪合成卤水,<2>—东台合成卤水.

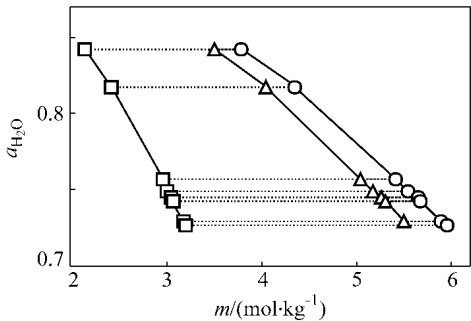


图 2 25 下等压平衡浓度和水活度图  
等水活度线; —东台卤水; —一里坪卤水; —CaCl<sub>2</sub>

Figure 2 Isopiestic equilibrium molalities and water activities for the synthetic brine systems and CaCl<sub>2</sub> ref. at 25  
isoactivity line; —Dong Tai. brine; —Yi Li Ping brine; —CaCl<sub>2</sub>

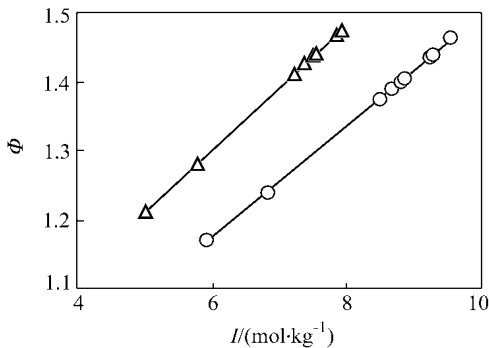


图 3 一里坪和东台合成卤水的渗透系数  
—一里坪卤水; —东台卤水

Figure 3 Relationship of the osmotic coefficients with ionic strengths for the synthetic brine systems at 25  
—Yi Li Ping brine; —Dong Tai. brine

到等压平衡时,其水活度等于参考溶液的水活度  $a_{H_2O}$ ,渗透系数 由下式确定:

=  $m^* / \sum_i m_i$  (1)

式中  $m^* / \sum_i m_i$  为等压摩尔比,  $m_i$  为溶液中各离子组分的质量摩尔浓度,  $m^*$  为 CaCl<sub>2</sub> 参考溶液的浓度, \* 为 CaCl<sub>2</sub> 参考溶液的渗透系数,由用文献[11]的数据拟合的多项式方程计算获得,拟合的标准偏差为  $2.42 \times 10^{-4}$ .

$\ln a_{H_2O} = - (M_w/1000) \sum_i m_i$  (2)

其中  $M_w$  为水的分子量,  $\sum_i m_i$  是所有溶质物种浓度的总和,在此为溶液中离子浓度的总和.

从表 2 和图 2, 3 可看出:随着离子强度的增大两种卤水的渗透系数增大,而水活度降低,即水蒸汽压降低,它们的变化趋势相同;在相同的离子强度下东台合成卤水的水活度和平衡水蒸汽压比一里坪卤水明显偏高,而渗透系数则偏低.这两种卤水均由同种离子组成,但离子浓度配比不同,如东台卤水所含的  $SO_4^{2-}$  的浓度和离子强度分数明显高于一里坪卤水,溶剂性质的不同反映出了卤水中的离子的组成和物种之间相互作用的不同,其中二价  $SO_4^{2-}$  离子与其它物种的相互作用,及可能发生的缔合反应对卤水中的溶剂和溶质的活度性质有较明显的影响.天然一里坪和东台晶间卤水均为石盐所饱和<sup>[12]</sup>,其主要成分的离子强度与合成卤水中有微量盐析出的饱和溶液的外推离子强度 7.9421, 9.5829  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  相接近,说明达到饱和的合成卤水的性质可以描述

强度的关系外推获得的.在实验溶液和参考溶液达

一里坪和东台天然卤水的性质. 从表 2 的实验结果中发现, 这两个盐湖卤水的离子强度相差较大, 但是水活度相近, 即平衡水蒸气压相近, 说明这两个盐湖在我国西北高原盐湖区域大的开放体系中趋向汽液的动态平衡, 致使形成了这两个盐湖卤水组成浓度的差异.

2.2 盐湖卤水体系离子相互作用模型对水活度和渗透系数的计算值与实验值比较

本文计算所采用的盐湖卤水体系离子相互作用模型是在 Pitzer 和 Harvie 等合作者<sup>[3, 4]</sup>提出的离子相互作用模型的基础上, 通过用大量的含锂的二元、三元和四元体系活度系数、渗透系数和溶解度实验数据, 采用统计回归计算方法, 对 Pitzer 单个离子活度系数方程、渗透系数方程, 进行参数化研究, 扩展和补充了与锂有关的离子相互作用参数而构建的<sup>[7]</sup>. 本计算采用的模型参数, 汇集于表 3 和表 4.

表 3 25 下的 Pitzer 离子作用单盐参数  
Table 3 Pitzer's single salt parameters at 25

Ions	(0)	(1)	(2)	C	Ref.
Li Cl	0.20818	- 0.07264		- 0.004241	[7]
Na Cl	0.07650	0.2664		0.00127	[3]
K Cl	0.04835	0.2122		- 0.00084	[3]
Mg Cl	0.35235	1.6815		0.00519	[3]
Li SO <sub>4</sub>	0.14396	1.17736		- 0.005710	[7]
Na SO <sub>4</sub>	0.01958	1.113		0.00497	[3]
K SO <sub>4</sub>	0.04995	0.7793		—	[3]
Mg SO <sub>4</sub>	0.2210	3.343	- 37.23	0.025	[3]

表 4 25 下的 Pitzer 混合离子作用参数  
Table 4 Pitzer's mixing parameters at 25

Ions		cc	cc Cl	cc SO <sub>4</sub>	Ref.		
c	c						
Li	Na	0.012	- 0.003	- 0.0039	[3]		
Li	K	- 0.05075	- 0.0059087	- 0.0079696	[7]		
Li	Mg	0.010196	- 0.00059473	0.0056999	[7]		
Na	K	- 0.012	- 0.0018	- 0.010	[3]		
Na	Mg	0.07	- 0.012	- 0.015	[3]		
K	Mg	0.0	- 0.022	- 0.048	[3]		
a	a	aa	aa Li	aa Na	aa K	aa Mg	Ref.
Cl	SO <sub>4</sub>	0.03		0.00	- 0.005	- 0.008	[3]
			- 0.01236				[7]

用上述模型计算了一里坪和东台吉乃尔合成卤水体系的渗透系数和水活度, 并与实验结果相比较. 一里坪合成卤水计算值与实验数据的标准均方根偏

差分别为 0.0078 和 0.00115, 东台吉乃尔合成卤水分别为 0.01445 和 0.00227, 各点渗透系数的相对偏差见图 4. 从图中可看出计算值与等压实验数据的偏差均在 0.015 以下, 说明该离子相互作用模型能够表示和描述所研究体系的热力学性质.

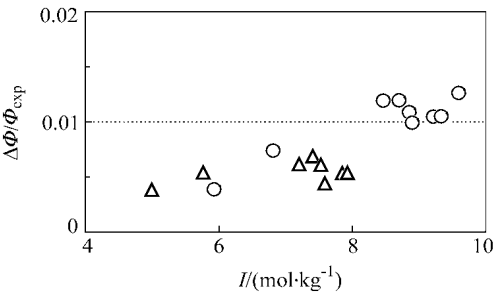


图 4 一里坪卤水、东台吉乃尔卤水的渗透系数计算值与实验值的相对偏差

—一里坪卤水; —东台卤水

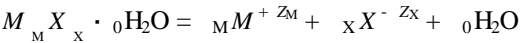
Figure 4 Relative deviations of the calculated from the experimental data for Yili Ping and Dong Tai brines  
—Yili Ping brine; —Dong Tai brine

2.3 饱和度的计算结果与东台盐湖晶间卤水中的矿物沉积及其 25 下等温蒸发实验结果比较

根据溶解平衡计算的基本理论, 并通过计算卤水中盐类组分的饱和度 SI 可判断盐类组分是否达到饱和和固液平衡<sup>[13, 14]</sup>, 计算公式为:

SI = ln ( K / K ) (3)

其中 K 为盐类在溶液中的溶解平衡常数, K 为溶液中盐类组分的实际活度积. 对于有固定组成的水合固相 M<sub>M</sub>X<sub>X</sub> · 0H<sub>2</sub>O, 溶解反应式为:



在一定温度和压力下, 对于上述溶解反应的平衡常数 K 可由下式给出:

ln K = μ<sub>s</sub><sup>0</sup>/ RT - ( <sub>M</sub>μ<sub>M</sub><sup>0</sup> + <sub>X</sub>μ<sub>X</sub><sup>0</sup> + 0μ<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>0</sup> ) / RT (4)

这里 μ<sub>s</sub><sup>0</sup>, μ<sub>M</sub><sup>0</sup>, μ<sub>X</sub><sup>0</sup>, μ<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>0</sup> 为标准状态时固相、水溶液中阳、阴离子团和水的化学势, 其数值取自文献[4, 7]. 若以活度或摩尔浓度表示, 溶解反应的平衡常数 K 可以表示为:

ln K = <sub>M</sub>ln a<sub>M</sub> + <sub>X</sub>ln a<sub>X</sub> + 0ln a<sub>H<sub>2</sub>O</sub>  
= <sub>M</sub>ln (m<sub>M</sub> / <sub>M</sub>) + <sub>X</sub>ln (m<sub>X</sub> / <sub>X</sub>) + 0ln a<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (5)

这里  $a_M$ ,  $a_X$ ,  $m_M$ ,  $m_X$ ,  $M$ ,  $X$  分别表示阳离子和阴离子在水溶液中的活度,质量摩尔浓度和活度系数,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  是溶剂水的活度.  $M$ ,  $X$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  可由上述所给定的离子相互作用参数,用模型的渗透系数和单离子活度系数方程及公式(2)计算.我们采用与式(5)形式相同的表达式,计算天然盐湖卤水中盐类组分的实际活度积的自然对数  $\ln K$ . 卤水中某组分的饱和度  $\ln(K/K)$  约等于 0,  $>0$ ,  $<0$  分别表示该组分达到饱和,过饱和,未达到饱和.用离子相互作用模型及公式(3)计算了东台晶间卤水及其在 25

下不同等温蒸发阶段浓缩卤水中可能生成的 9 种盐类的饱和度.这 9 种盐类的溶解平衡常数和晶间卤水饱和度的计算结果见表 5,表中  $\text{NaCl}$  的饱和度  $\text{SI}=0.02$ ,其它组分的饱和度均小于 0,说明东台晶间卤水仅有  $\text{NaCl}$  达到饱和,这与文献[12]报道的东台晶间卤水中的盐沉积是钠石盐的结果相一致.

对东台晶间卤水等温蒸发过程中的 7 个阶段浓缩卤水的饱和度进行了计算,计算中采用的离子浓度取自文献[9]的实验分析结果.所研究体系的 1~7 蒸发阶段卤水中总离子强度分别为: 10.7787, 13.2128, 14.1255, 15.2516, 15.8102, 17.3906, 20.5222  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 饱和度的计算结果及蒸发实验<sup>[9]</sup>的析盐结果比较见图 5.图中的虚线表示饱和线 [ $\ln(K/K)=0$ ].从图 5 中可看出:在等温蒸发实验相应阶段中析出的盐类组分的饱和度大都到达或超过饱和线;而且在等温蒸发过程中新析出的盐类的顺序,与计算的饱和度新到达或超过饱和线的盐类顺序基本一致;计算的饱和度低于饱和线的盐类,除在等温蒸发实验阶段 5 中  $\text{NaCl}$  盐析出外,其它盐类在蒸发实验中也均没有析出.阶段 5 中  $\text{NaCl}$  饱和度计算值略低于饱和线,可能与浓度分析和计算误差有关.从图中还可看出,卤水中不同的盐类组分在蒸发结晶过程中饱和度的变化规律是不同的,例如:  $\text{NaCl}$  的饱和度始终处在饱和线上或靠近饱和线,说明了等温蒸发实验的整个阶段都有  $\text{NaCl}$  析出的原因;  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KCl}$  的饱和度由低于饱和线随着蒸发结晶过程,达到饱和线,随后又低于饱和线,说明它们只在一定的蒸发阶段才能析出;  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等盐类的饱和度则随蒸发结晶和卤水的浓缩过程,由远离饱和线到逐渐接近和达到饱和线.这些不同的规律是由卤水组成,盐类本身及其在水溶液中的物理化学性质不同,以及溶液中物种之间的相互作用所决定的.

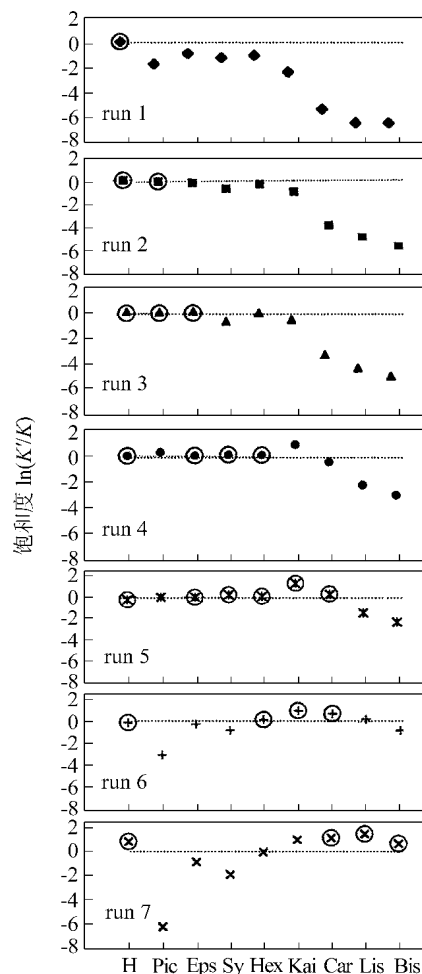


图 5 东台卤水 25 下不同蒸发阶段盐类饱和度的计算结果与实验析出盐类的比较

—阶段 1; —阶段 2; —阶段 3; —阶段 4; \* —阶段 5; + —阶段 6; × —阶段 7; .....—饱和线; —实验析出的盐类

Figure 5 Comparisons of the calculated results of saturation indices with the salts crystallized out from Dong Tai. brine in different evaporation runs at 25

.....—saturation line; —crystallized salts

本文用等压法研究了合成盐湖卤水中溶剂水的热力学性质,对东台和一里坪卤水的热力学性质进行了比较,揭示了其变化规律,及其天然卤水组份浓度的物理化学成因.从离子相互作用模型的计算结果与实验数据和观测结果的比较,证实了盐湖卤水体系离子作用模型对于描述和预测高盐度复杂的盐湖卤水体系的热力学性质和蒸发析盐顺序的适用性.同时给出了在卤水蒸发析盐过程中不同盐类矿物饱和度的变化规律.对于更精确的盐湖卤水体系模型,模型验证,及其应用,我们将做进一步的研究和报道.

表 5 东台晶间卤水中矿物的溶解平衡常数和饱和度计算结果

Table 5 Calculated mineral dissolution equilibrium constants and saturation indices for the interstitial brine system in Dong Tai.

矿物名称	缩写	分子式	平衡常数 (ln K)	饱和度 SI
石盐	H	NaCl	3.616	0.02254
软钾镁矾	Pic	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-9.965	-2.4836
泻利盐	Eps	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	-4.3315	-1.1494
钾石盐	Sy	KCl	2.072	-1.5079
六水泻盐	Hex	MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-3.765	-1.3774
钾盐镁矾	Kai	KCl·MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-0.4435	-3.1190
光卤石	Car	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9.971	-6.1148
一水硫酸锂	Lis	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.0252	-7.2438
水氯镁石	Bis	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10.259	-6.9670

References

1

Rush, R. M. ; Johnson, J. S. *J. Chem. Eng. Data* **1966**, *11*, 590.

2

Marcus, Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 1739.

3

Pitzer, K. S. In *Activity Coefficients in Electrolyte Solution*, 2nd Edn, CRC Press, Boca Raton, **1991**, Chap. 3, p. 75; Chap. 5, p. 226.

4

Harvie, C. E. ; Moller, N. ; Weare, J. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 723.

5

Felmy, A. R. ; Weare, J. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 2771.

6

Felmy, A. R. ; Onishi, L. M. ; Foster, N. S. ; Rustad, J. R. ; Rai, D. ; Mason, M. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 3615.

7

Song, P.-S. ; Yao, Y. ; Li, J. *Progress in Chemistry* **2000**, *12*, 255 (in Chinese).  
(宋彭生, 姚燕, 李军, 化学进展, **2000**, *12*, 255.)

8

Song, P.-S. ; Yao, Y. *Calphad* **2001**, *25*, 329.

9

Liu, Z.-T. ; Fu, T.-J. ; Zhang, B.-Q. ; Zhang, J. ; Li, Y.-H. ; Wang, P. *The Tests for the Routes of Vaporation* *Crystallization of Dong Tai. Salt Lake Brine*, Research Report, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, **1993** (in Chinese).  
(刘铸唐, 符廷进, 张宝全, 张军, 李永华, 王萍, 东台盐湖卤水蒸发结晶路线试验, 研究报告, 中国科学院青海盐湖研究所, **1993**.)

10

Yao, Y. ; Sun, B. ; Song, P.-S. ; Zhang, Z. ; Wang, R.-L. ; Chen, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1992**, *50*, 839 (in Chinese).  
(姚燕, 孙柏, 宋彭生, 张忠, 王瑞陵, 陈敬清, 化学学报, **1992**, *50*, 839.)

11

Ananthaswamy, J. ; Atkinson, G. J. *Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 120.

12

Zhang, P.-X. , *et al.* In *Salt Lakes in Chaidamu Basin*, Science Press, Beijing, **1987**, p. 214 (in Chinese).  
(张彭熹等, 柴达木盆地盐湖, 科学出版社, 北京, **1987**, p. 214.)

13

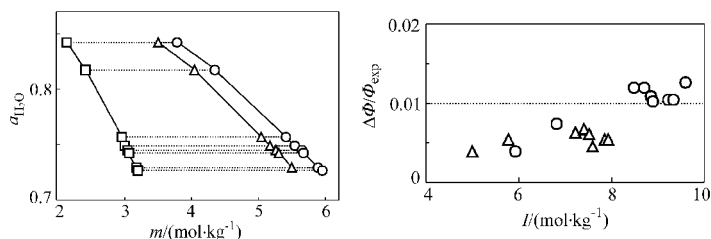
Pitzer, K. S. In *Activity Coefficients in Electrolyte Solution*, 2nd Edn, CRC Press, Boca Raton, **1991**, Chap. 7, p. 437.

14

Yao, Y. ; Song, P.-S. ; Zhang, J. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, **1999**, *30*, 6 (in Chinese).  
(姚燕, 宋彭生, 张契, 海洋与湖沼, **1999**, *30*, 6.)

(A0202088 PAN, B. F. ; DONG, H. Z.)

### Isopiestic Studies of Synthetic Salt Lake Brine System Li-Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25 °C and Applications of Ion-Interaction Model

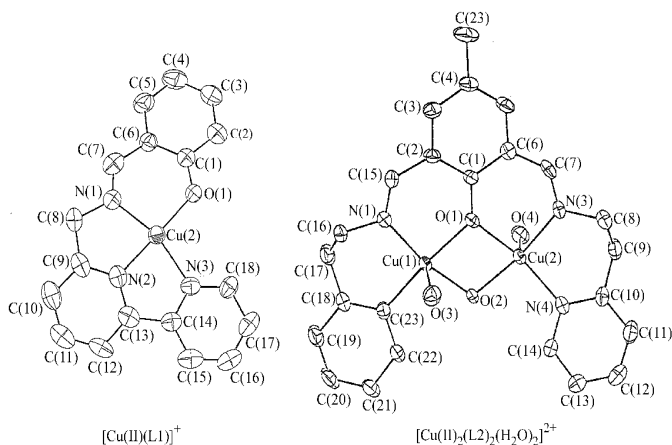


The water activities and osmotic coefficients were determined for the synthetic interstitial brine systems of Yi Li Ping and Dong Tai. salt lakes from diluted to saturated concentrations at 25 °C. The thermodynamic properties were compared between the two brines, a cause of formation of the differences in concentrations was indicated. The calculated osmotic coefficients and the saturation indices  $[\ln(k/k^*)]$  using the extended ion-interaction model agree with the experimental data in this work and with the results from the field observation and the evaporation-crystallization experiment reported.

YAO, Yan; SONG, Peng-Sheng; WANG, Rui-Ling; LONG, Guang-Ming

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 2004

### Crystal Structures and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Schiff Base Cu(II) Complexes

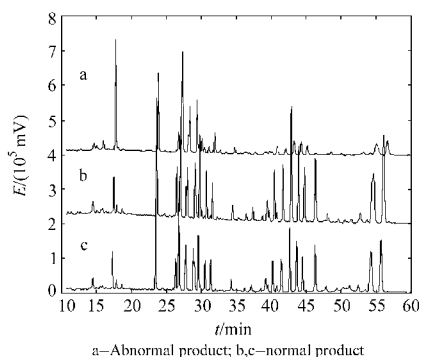


Two Schiff base Cu(II) complexes,  $[\text{Cu}(\text{L1})]\text{ClO}_4$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (**2**), were prepared and their structure were determined by X-ray diffraction.

YIN, Ye-Gao; LI, Dan; WU, Tao

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 2011

### Measures for Determining the Similarity of Chemical Fingerprint and a Method of Evaluating the Measures



The measures for determining similarity of chemical fingerprint were presented and a method including three indexes was proposed to evaluate their performance. From the results of simulation experiment and the investigation of the actual chemical fingerprint, it could be concluded that the proposed method could be used for selecting the similarity measures.

CHENG, Yi-Yu; CHEN, Min-Jun; WU, Yong-Jiang

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(11), 2017