

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C热力学模型和溶解度预测

II: 四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{NO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的 Pitzer 混合参数及其应用

宋彭生¹, 黄雪莉²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008)

摘要: 在前文讨论并获得了用于该六元体系溶解度计算合理的单独电解质 Pitzer 参数后, 介绍 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系混合参数的获得及其在体系溶液热力学性质和溶解度预测中的应用。

关键词: 热力学; 溶解度; Pitzer 参数

中图分类号: O614.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)01-0029-05

0 前言

前文业已指出, 我国新疆蕴藏有含硝酸盐的固液相天然盐湖资源。第二作者针对其开发, 曾进行过工艺过程的相图分析和加工提取实验研究, 但工艺过程涉及到六元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡关系, 这是一个比海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 还要复杂的六组分体系, 即便在 NaCl 饱和时, 也难以在平面上清晰地表示其相邻相区的相关系。我们拟采用 Pitzer 电解质溶液理论对该六元体系的热力学和相平衡进行深入的研究。上一报告^[1]我们对六元体系中硝酸盐单独电解质的 Pitzer 参数进行了研究, 在接下来的论文中我们将介绍混合参数的获得, 体系的溶解度预测, 所获得的相平衡关系的应用内容。本文则主要报道 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- -$

H_2O 体系中有关的 Pitzer 混合参数的研究结果及其应用。

1 体系中的 Pitzer 混合参数

六元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 不含硝酸盐时则成为经典的海水体系 ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$)。描述这个体系溶液热力学所需的 Pitzer 混合参数, 都已经研究过, 在文献中可以得到^[2]。引入硝酸根 NO_3^- 离子后, 新增加的混合参数有 11 个: $\theta(\text{NO}_3\text{Cl}); \psi(\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Na}); \psi(\text{NO}_3, \text{Cl}, \text{K}); \psi(\text{NO}_3, \text{Cl}, \text{Mg})$
 $\theta(\text{NO}_3, \text{SO}_4); \psi(\text{NO}_2, \text{SO}_4, \text{Na}); \psi(\text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{K}); \psi(\text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{Mg});$
 $\psi(\text{Na}, \text{K}, \text{NO}_3); \psi(\text{Na}, \text{Mg}, \text{NO}_3); \psi(\text{K}, \text{Mg}, \text{NO}_3)$ 。在 Pitzer 的原始论文^[3]中曾给出过某些有关含 NO_3^- 的混合参数, 它们是: $\theta(\text{Cl}, \text{NO}_3) = 0.016$, $\psi(\text{Na}, \text{Cl}, \text{NO}_3) = -0.006$, 最大离子强度 5 mol/kg; $\psi(\text{K}, \text{Cl}, \text{NO}_3) =$

收稿日期: 2006-10-27

作者简介: 宋彭生(1937-), 男, 研究员。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

-0.006, 最大离子强度 4 mol/kg; $\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{NO}_3)} = -0.0012$, 最大离子强度 3.3 mol/kg; 他们所使用的原始热力学数据是 Bezboruah C. P. 等人^[4]在 1970 年发表的。此外, 还提供了 $\psi_{(\text{Li}, \text{Cl}, \text{NO}_3)} = -0.003$, 最大离子强度 6 mol/kg, 原始热力学数据文献为^[5]; $\psi_{(\text{Mg}, \text{Cl}, \text{NO}_3)} = 0.000$, 最大离子强度 4 mol/kg, 原始热力学数据文献为^[6]。此后在其它文章里, 又出现了一些含 NO_3^- 体系的混合参数, 例如: $\theta_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-)} = 0.0164$; $\psi_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{Na})} = -0.0076^{[7]}$; $\psi_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{K})} = -0.0047$; 最大离子强度 4 mol/kg^[8]。这两篇都是采用离子选择电极法测定的, 溶液浓度最大的离子强度也不算大。另外, Kim Hee-Talk 等还曾给出过含 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的混合参数^[9]: $\theta_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-)} = 0.0002$; $\psi_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{Mg})} = 0.0073$; $\psi_{(\text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{Ca})} = -0.0116$ 所使用的原始热力学数据为^[6], 是用等压法测定的, 离子强度达到 15 mol/kg 以上。

2 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 体系中的 Pitzer 混合参数和热力学描述

四元交互体系 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 中的 Pitzer 混合参数总共有如下 6 个: $\theta_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl})}$; $\psi_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl}, \text{Na})}$; $\psi_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl}, \text{K})}$; $\theta_{(\text{Na}, \text{K})}$; $\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{NO}_3^-)}$; $\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{Cl}_3^-)}$ 。其中 Na^+ 、 K^+ 二离子混合参数和 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 三离子混合参数 $\theta_{(\text{Na}, \text{K})}$; $\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{Cl}_3^-)}$ 在海水体系中都已经获得, 我们不必再加处理。这样我们实际只需要设法获得 4 个参数。为此, 我们取 $\text{KCl}-\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系等压研究的数据^[10]和 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 体系中的三元体系及四离子(对角线)体系^[4]的等压研究数据进行处理。为了同时获得 NaNO_3 和 KNO_3 的 Gibbs 标准生成能, 也使用了部分三元体系的溶解度数据一起拟合。各单独电解质的 Pitzer 参数, 就取第 1 报告中的结果。全部数据 203 个点, 拟合的总平均偏差为 0.012, 获得的全部参数如下: $\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{NO}_3^-)} = -0.003844$; $\theta_{(\text{Na}, \text{K})} = -0.0120$;

$\psi_{(\text{Na}, \text{K}, \text{Cl}_3^-)} = -0.0018$; $\theta_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl})} = 0.0043938$; $\psi_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl}, \text{Na})} = -0.002743$; $\psi_{(\text{NO}_3^-, \text{Cl}, \text{K})} = -0.002533$ 两种硝酸盐的化学位分别为 $\text{KNO}_3 \mu^0/\text{RT} = -159.1408$; $\text{NaNO}_3 \mu^0/\text{RT} = -148.1040$ 离子 NO_3^- 的 $\mu^0/\text{RT} = -44.9625$ (由 -111.458 kJ/mol 换算而来)。后者是由文献^[11]中引来的, 而其原始数据则为美国地质调查所 Robie, R. A. 的著名数据书^[12]。

有了上述的各混合参数, Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 体系中任意组成溶液的热力学性质都可以很容易地计算出来。有了两种硝酸盐的化学位则 298.15 K 时体系的水-盐溶解平衡组成, 即相图也很容易就可以计算出来。在下面的表 1 中我们列出 00 组不同组成的溶液的渗透系数, 最后一列则给出我们使用 Pitzer 对混合电解质溶液的公式计算获得的渗透系数, 以兹对比。由表中数据可以看出, 实验值和计算值的偏差很小, 完全处在实验误差范围之内。

3 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 体系中 298.15 K 时, 溶解度的预测结果及应用

含硝酸盐的水盐体系 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 相平衡关系曾经是上世纪 20~30 年代热门的研究课题。因为它可以用于指导由硝酸钠与氯化钾按照“转化法”生产硝酸钾。当时人们还没有发明出制造硝酸或硝酸盐的“合成法”, 而在自然界发现的含硝酸盐的矿物也只有智利的生硝矿(Caliche), 那是一种 NaNO_3 的质量百分数约 60%~70% 伴生有 NaCl 、 Na_2SO_4 等的盐类矿物沉积。当时以 E. Comec 等做了大量研究工作, 大多数论文都发表在生硝(Caliche)杂志上。

上一报告我们介绍了体系中单独电解质的合理的 Pitzer 参数, 现在我们又获得了描述 Na^+ , K^+/Cl^- , NO_3^- - H_2O 体系热力学所需要的全部混合参数, 再加上体系中各平衡固相在 298.15 K 时的化学位(或溶度积), 我们就可以进一步计算出体系在 298.15 K 时的液固溶解平衡组成, 即平衡相图, 结果如图 1 所示。

表 1 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系不同组成溶液的渗透系数计算值与测定值的比较

Table 1 Comparison of calculated and experimental osmotic coefficient at various solution compositions for the system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{NO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

NO.	KCl	KNO ₃	NaCl	NaNO ₃	测定的 Φ	计算的 Φ	偏差
2	1. 582 17	0. 632 83	0. 000 00	0. 000 00	0. 843 021 3	0. 841 952 07	−0. 001 1
4	1. 058 97	1. 411 23	0. 000 00	0. 000 00	0. 755 927 6	0. 757 063 94	0. 001 1
9	1. 386 81	0. 554 69	0. 000 00	0. 000 00	0. 844 799 4	0. 844 029 06	−0. 000 8
10	1. 165 49	0. 867 11	0. 000 00	0. 000 00	0. 806 936 0	0. 807 990 24	0. 001 1
32	0. 257 61	0. 631 97	0. 000 00	0. 000 00	0. 808 076 9	0. 806 167 01	−0. 001 9
35	0. 569 89	0. 069 72	0. 000 00	0. 000 00	0. 889 502 4	0. 887 960 71	−0. 001 5
37	0. 381 35	0. 283 71	0. 000 00	0. 000 00	0. 855 463 6	0. 855 493 73	0. 000 03
42	0. 364 78	0. 044 62	0. 000 00	0. 000 00	0. 893 789 5	0. 894 971 43	0. 001 2
43	0. 296 56	0. 118 61	0. 000 00	0. 000 00	0. 881 367 8	0. 882 726 01	0. 001 4
44	0. 240 05	0. 178 59	0. 000 00	0. 000 00	0. 874 062 3	0. 872 612 73	−0. 001 4
49	0. 042 84	0. 060 57	0. 000 00	0. 000 00	0. 911 841 8	0. 913 062 14	0. 001 2
54	0. 784 64	0. 287 86	0. 000 00	0. 000 00	0. 860 330 0	0. 859 788 86	−0. 000 5
55	0. 592 73	0. 522 27	0. 000 00	0. 000 00	0. 827 540 0	0. 827 911 75	0. 000 4
57	0. 197 19	1. 017 81	0. 000 00	0. 000 00	0. 759 430 0	0. 760 251 57	0. 000 8
60	0. 628 32	0. 588 18	0. 000 00	0. 000 00	0. 820 020 0	0. 821 155 16	0. 001 1
62	0. 982 77	0. 979 63	0. 000 00	0. 000 00	0. 792 070 0	0. 791 756 21	−0. 000 3
64	1. 312 41	0. 686 99	0. 000 00	0. 000 00	0. 828 790 0	0. 829 264 31	0. 000 5
65	0. 907 13	1. 260 97	0. 000 00	0. 000 00	0. 764 300 0	0. 763 998 36	−0. 000 3
66	0. 559 24	1. 780 66	0. 000 00	0. 000 00	0. 708 180 0	0. 707 471 62	−0. 000 7
70	1. 139 94	1. 129 96	0. 000 00	0. 000 00	0. 782 860 0	0. 783 582 77	−0. 000 7
72	1. 604 23	1. 604 87	0. 000 00	0. 000 00	0. 762 640 0	0. 762 661 72	0. 000 02
76	1. 860 73	1. 861 47	0. 000 00	0. 000 00	0. 753 920 0	0. 754 520 84	0. 000 6
78	0. 000 00	0. 000 00	0. 529 75	0. 491 15	0. 898 310 0	0. 898 231 39	−0. 000 1
80	0. 000 00	0. 000 00	0. 540 28	0. 497 92	0. 899 560 0	0. 898 444 15	−0. 001 1
87	0. 000 00	0. 000 00	1. 711 50	0. 550 30	0. 958 490 0	0. 957 144 72	−0. 001 3
89	0. 000 00	0. 000 00	0. 842 20	1. 601 80	0. 887 040 0	0. 885 411 45	−0. 001 6
90	0. 000 00	0. 000 00	0. 429 09	2. 114 41	0. 852 340 0	0. 850 932 74	−0. 001 4
100	0. 000 00	0. 000 00	2. 437 61	2. 527 99	0. 968 000 0	0. 968 194 51	0. 000 2
101	0. 000 00	0. 000 00	1. 928 64	3. 264 26	0. 925 630 0	0. 924 478 55	−0. 001 2
104	0. 000 00	0. 625 52	0. 000 00	0. 654 98	0. 781 650 0	0. 781 238 84	−0. 000 4
111	0. 000 00	0. 947 17	0. 000 00	0. 955 63	0. 743 680 0	0. 743 379 41	−0. 000 3
115	0. 000 00	1. 349 53	0. 000 00	1. 308 07	0. 706 670 0	0. 705 468 75	−0. 001 2
116	0. 000 00	2. 171 19	0. 000 00	0. 719 11	0. 649 780 0	0. 648 208 51	−0. 001 6
118	0. 000 00	0. 744 69	0. 000 00	2. 037 11	0. 750 870 0	0. 750 996 42	0. 000 1
119	0. 000 00	1. 561 85	0. 000 00	1. 471 45	0. 688 620 0	0. 688 522 66	−0. 000 1
121	0. 000 00	1. 881 75	0. 000 00	1. 835 65	0. 665 190 0	0. 665 985 62	0. 000 8
123	0. 548 56	0. 000 00	0. 000 00	0. 194 74	0. 876 980 0	0. 878 641 18	0. 001 7
126	0. 114 32	0. 000 00	0. 000 00	0. 643 78	0. 859 860 0	0. 860 576 92	0. 000 7
129	1. 294 99	0. 000 00	0. 000 00	0. 351 11	0. 873 650 0	0. 874 611 27	0. 001 0
130	0. 988 37	0. 000 00	0. 000 00	0. 699 13	0. 852 220 0	0. 852 412 68	0. 000 2
131	0. 655 95	0. 000 00	0. 000 00	1. 058 05	0. 839 040 0	0. 837 616 38	−0. 001 4
135	1. 048 32	0. 000 00	0. 000 00	1. 069 08	0. 838 510 0	0. 839 750 53	0. 001 2
140	0. 431 72	0. 000 00	0. 000 00	1. 890 58	0. 819 130 0	0. 819 872 71	0. 000 7
143	2. 895 07	0. 000 00	0. 000 00	0. 837 13	0. 890 720 0	0. 889 171 29	−0. 001 5

续表

NO.	KCl	KNO ₃	NaCl	NaNO ₃	测定的 Φ	计算的 Φ	偏差
144	2 242 56	0 000 00	0 000 00	1 701 44	0 842 890 0	0 844 026 73	0 001 1
145	1 508 47	0 000 00	0 000 00	2 578 43	0 813 420 0	0 813 392 98	-0 000 03
146	0 753 81	0 000 00	0 000 00	3 408 59	0 798 660 0	0 798 061 21	-0 000 6
149	3 492 15	0 000 00	0 000 00	1 124 65	0 896 620 0	0 895 203 19	-0 001 4
164	0 000 00	0 514 00	0 663 00	0 000 00	0 867 000 0	0 867 603 77	0 000 6
169	0 000 00	0 441 18	1 190 42	0 000 00	0 904 510 0	0 904 770 04	0 000 3
170	0 000 00	0 862 68	0 882 22	0 000 00	0 845 790 0	0 846 169 70	0 000 4
171	0 000 00	1 297 67	0 589 03	0 000 00	0 782 210 0	0 782 969 44	0 000 8
172	0 000 00	1 761 59	0 297 71	0 000 00	0 715 960 0	0 715 460 01	-0 000 5
175	0 000 00	0 487 73	1 259 17	0 000 00	0 903 750 0	0 904 398 81	0 000 6
176	0 000 00	0 962 08	0 919 92	0 000 00	0 838 880 0	0 839 374 88	0 000 5
177	0 000 00	1 436 47	0 608 03	0 000 00	0 772 200 0	0 772 078 39	-0 000 1
178	0 000 00	1 936 57	0 308 73	0 000 00	0 703 140 0	0 702 513 66	-0 000 6
181	0 000 00	0 646 43	1 668 87	0 000 00	0 915 440 0	0 914 814 30	-0 000 6
182	0 000 00	1 300 08	1 243 12	0 000 00	0 833 400 0	0 832 292 57	-0 001 1
187	0 000 00	1 862 29	1 854 11	0 000 00	0 831 510 0	0 831 628 27	0 000 1

注: 溶液组成溶度单位为质量摩尔浓度 mol/ kg

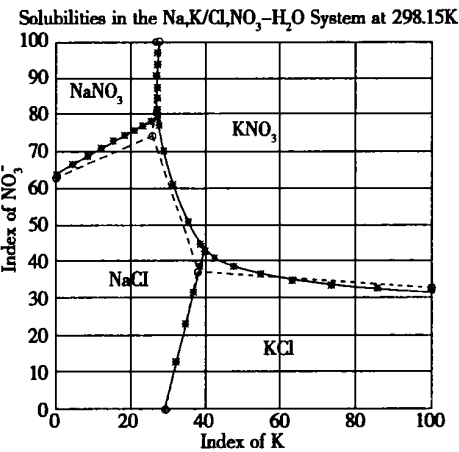


图 1 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 体系 298.15 K 计算的溶解度与实测值的对比
虚线…文献中的实验数据; 黑星线…计算值。
Fig 1 Comparison of calculated and experimental solubilities for the system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K

图 1 是四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 298.15 K 相图的耶涅克投影图。正方形边界的投影点来自相应三元体系的共饱点, Na^+/Cl^- , $\text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 两个三元次级体系的相图绘于图 2、图 3 中。

文献中有人使用 Pitzer 原始论文中的各相应参数, 计算 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 298.15 K

时的相图^[13-14], 据称结果相当一致。但我们使用这些参数复证的结果还是有较大差别的。由图 4 三元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 计算结果的对比即可看出。而我们计算的图 1~图 4 的溶解度与实验测定结果还是相当吻合的。

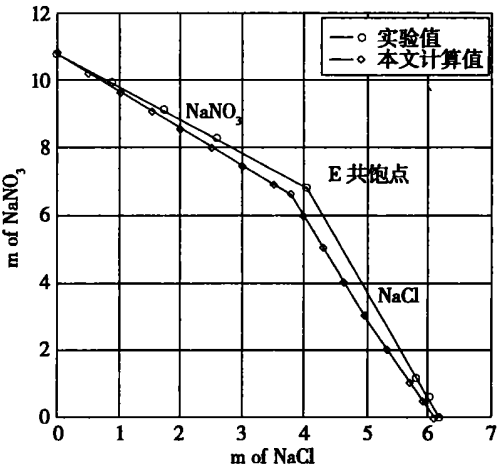


图 2 $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 三元体系相图

Fig 2 Phase diagram for the ternary system $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

我们还可以像计算获得 298.15 K 时 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图一样做许多有关工艺过程的条件计算, 例如转化过程物料配

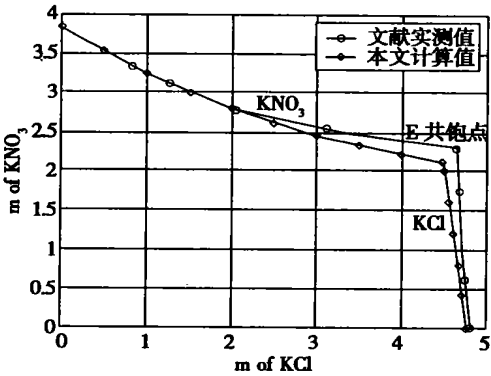


图 3 KNO₃-KCl-H₂O 三元体系相图
Fig 3 Phase diagram for the ternary system
KNO₃-KCl-H₂O

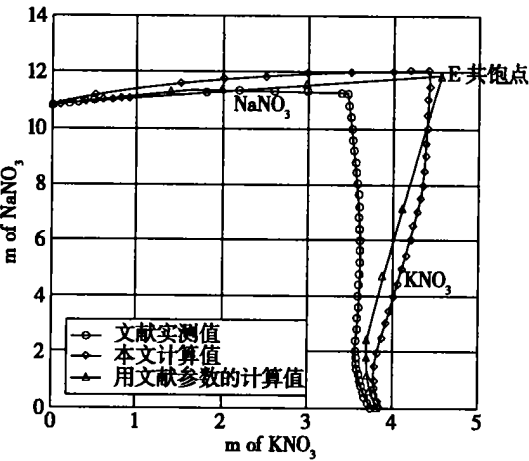


图 4 NaNO₃-KNO₃-H₂O 体系计算结果对比
Fig 4 Comparison of solubilities obtained from calculation
and literature for the system NaNO₃-KNO₃-H₂O at 298.15 K

比量、加水量等等的计算。限于篇幅,这里我们不做进一步介绍。我们曾于 1990 年首次提出水盐体系相图中等水线的计算^[14],并给出了四元同离子体系 Na⁺,K⁺,Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 和四元交互体系 Na⁺,Mg²⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 的等水线数据,还举例说明了等水线数据的具体应用,等水线的这些应用当然在本文中都可采纳,但限于篇幅,不再举例介绍。

参考文献:

[1] 黄雪莉,宋彭生. Na⁺,K⁺,Mg²⁺/NO₃⁻,Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 体系 25℃热力学模型和溶解度预测 I. 六元体系所需的 Pitzer 参数[J]. 盐湖研究,2005 13(4): 21~28

[2] C. E. Harvie, N. Moller, J. H. Weare. The prediction of mineral solubilities in natural waters; The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25℃ [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48(4): 723-751.

[3] K. S. Pitzer and J. J. Kim. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. [J]. J. A. C. S., 1974, 96(18): 5701-5707.

[4] Bezhonuah, A. K. Covington, and R. A. Robinson. Excess Gibbs energies of aqueous mixtures of alkali metal chlorides and nitrates [J]. J. Chem. Thermodynamics 1970(2): 431-437

[5] R. A. Robinson and C. K. Lim [J]. Trans. Faraday Soc., 1953 (49): 1144.

[6] Platford R. F. Thermodynamics of mixed salts solutions; Excess Gibbs energies of mixing for the six ternary systems formed from aqueous MgCl₂, Mg(NO₃)₂, CaCl₂ and Ca(NO₃)₂ at 25℃ [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1971(3): 319-324.

[7] Manohar, S., Ananthaswamy, J.. J. Electrochem. Soc., India, 1988(37):299.

[8] Manohar, S., Ananthaswamy, J.. Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions; An EMF Study of the Activity Coefficients of KCl in the System KCl-KNO₃-H₂O at 25, 35 and 45℃ [J]. J. Solution Chem., 1990, 19(11): 1125-1135.

[9] Kim Hee-Talk, Frederick W. J. Jr., Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25℃, 2. Ternary Mixing Parameters [J]. J. Chem. Eng. Data, 1988, 38(3): 278-283.

[10] S. M. Andrus, J. I. Padova, A. M. Schwarz. isopiestic study of the system potassium chloride-potassium nitrate-water at 25℃ [J]. J. Chem. Eng. Data, 1970, 15(3): 417-418

[11] 林传仙,白正华,张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社,1985.

[12] Robie, R. A., and Waldbaum, D. R. Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0℃) and atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures [J]. Geol. Sur. Bull., 1968(1259).

[13] 王建华,高瑞华. NaCl-KCl-NaNO₃-KNO₃-H₂O 四元体系相平衡的计算[J]. 山东工业大学学报,1989 19(4): 46-52.

[14] 苑庆忠. Na⁺,K⁺//Cl⁻,NO₃⁻-H₂O 体系 25℃相图数据的预测及应用[J]. 山东轻工业学院学报,1994 8(4): 30-35.

[15] 宋彭生. 多组份水盐体系相图中等水线的理论计算及其应用[J]. 化工学报,1989(1): 104-112. (下转 72 页)

- 及环境变迁 [J]. 微体古生物学报, 1997, 14 (3): 239—254.
- [92] 孙镇城, 曹丽, 张海泉等. 柴达木盆地全球末次冰期介形类动物群的演变 [J]. 古地理学报, 2003, 5 (3): 365—377.
- [93] 彭金兰. 湖泊沉积介形类丰度、分异度是环境的敏感指标 [J]. 第四纪研究, 2000, 20 (3): 296.
- [94] 尹宇, 李万春, 羊向东, 等. 特异湖浪介对水化学环境因子的形态学响应 [J]. 中国科学 (D), 2001, 31 (增刊): 252—257.
- [95] 羊向东, 王苏民, C. Kamenik, 等. 藏南沉钻钻孔硅藻组合与湖水古盐度定量恢复 [J]. 中国科学 (D), 2003, 33 (2): 163—169.
- [96] Gasse F. Diatom-inferred salinity and carbonate oxygen isotopes in Holocene waterbodies of the western Sahara and Sahel (Africa) [J]. Quaternary Science Reviews, 2002, 21 (7): 737—767.
- [97] 李升峰, 王富葆, 张捷, 等. 西藏昂仁湖全新世硅藻记录与环境演变 [J]. 科学通报, 1999, 44 (3): 320—323.
- [98] Leng M., Barker P. Greenwood. Oxygen isotope analysis of diatom silica and authigenic calcite from Lake Pinarasi, Turkey [J]. Journal of Paleolimnology, 2001, 25 (3): 343—349.

Responses of Lake Sediments to Paleoenvironmental and Paleoclimatic Changes in Tibetan Plateau

LI Ming-hui, KANG Shi-chang

(Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: As high-resolution recorders of paleoenvironmental and paleoclimatic changes, lake sediments have great significance in climatic and environmental reconstruction of late Quaternary in Tibet. Much qualitative and quantitative progress has been made in minerals, isotopes, geochemistry, ostracoda, pollen, etc. The present paper gives a tentative review on such progress.

Key words: Review; Paleoenvironmental and paleoclimatic; Lake sediment; Tibet

(上接第 33 页)

Thermodynamic Model and Prediction of Solubilities for the System

Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$, Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K

II. Pitzer Mixing Parameters for the System Na^+ , K^+/NO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ and Their Applications

SONG Peng-sheng¹, HUANG Xue-li²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumchi, 830046, China)

Abstract: We have obtained Pitzer parameters for the single electrolytes in the system Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$, Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298.15K, which can be used to describe thermodynamic properties and predict solubilities of the system in the previous paper. Pitzer mixing parameters for the reciprocal quaternary system Na^+ , K^+/NO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 198.15K and their applications are given in this paper.

Key words: Thermodynamics; Solubility; Pitzer parameter