

水热金刚石压腔结合拉曼光谱技术进行 Na_2SO_4 -水体系 溶解结晶动力学研究

王世霞¹, 杨 梦¹, 吴 嘉², 郑海飞³

1. 上海理工大学理学院, 上海 200093
2. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249
3. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

摘 要 成矿作用过程中, 温压条件改变导致矿物溶解重结晶, 溶液中溶质浓度发生变化。从溶液中析出晶体的粒度同时存在着时间和空间的分布, 是复杂的动力学过程。当前对矿物在流体中溶解重结晶动力学研究主要使用高压釜或活塞圆筒等封闭设备测定溶液溶质浓度的变化或固相矿物的形态变化, 降温淬灭反应会影响样品的真实组成。使用可进行原位观测的金刚石压腔结合拉曼光谱分析技术, 研究无水芒硝-饱和 Na_2SO_4 溶液随体系温度压力变化所出现的晶体溶解重结晶过程。通过原位观测无水芒硝溶解、结晶变化来探究硫酸钠晶体在不同温压条件下的溶解结晶动力学反应机制。结果表明常温条件下无水芒硝拉曼位移分别位于 449.9, 620.5, 632.9, 647.4, 993.3, 1101.8, 1132.2 和 1153.1 cm^{-1} 。随着体系温度的缓慢升高, 固相 Na_2SO_4 的晶形不断发生变化, 温度至 193 $^\circ\text{C}$ 时无水芒硝(Na_2SO_4)完全溶解, 降温重结晶出现了新的 1196.5 cm^{-1} 拉曼特征峰, 重结晶晶体为芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); 金刚石原位观测结果显示迅速升温过程中无水芒硝发生部分溶解重结晶, 重结晶区域拉曼特征峰显示依然为无水芒硝。拉曼光谱定量分析结果显示, 溶液中 SO_4^{2-} , H_2O 的拉曼谱峰面积比值参数更能反映 SO_4^{2-} 浓度的变化, 体系达到溶解重结晶平衡状态时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 峰面积比值 AR 为 (0.0166 ± 0.0004) , 误差为 2.4%。应用 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK)模型结合溶液中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 峰面积比值变化对体系中固相无水 Na_2SO_4 的溶解重结晶过程进行动力学拟合, 计算得出无水硫酸钠在 109 $^\circ\text{C}$ 条件下的溶解结晶反应的反应级数为 1.2667, 反应平衡常数为 0.00126。综上所述, 水热金刚石压腔装置实验步骤少, 过程简便, 可避免由于淬灭过程中退化交换作用等造成的误差, 应用水热金刚石压腔原位观测的装置优势结合拉曼光谱定量分析技术可实现高温高压条件下矿物在水溶液中溶解结晶动力学过程的原位观察和测定, 是一种高效的动力学研究手段。

关键词 HDAC; 高温高压; 拉曼光谱; Na_2SO_4 -水体系; 溶解重结晶; 动力学

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3698-07

引 言

矿物在水溶液中溶解结晶不仅引起溶液相溶质浓度发生变化, 从溶液中析出晶体的粒度同时存在着时间和空间的分布。对矿物在水溶液中溶解和结晶及其动力学研究的两种方法, 一是测定溶液中溶质浓度的变化^[1-2], 二是测定固相的变化^[3]。目前高温高压条件下的实验多采用高压釜或活塞圆筒等封闭设备来进行, 封闭设备不能进行原位观测, 降温淬灭过程中伴随反应的发生会对样品的真实组分产生影响, 而

固液两相在线实时变化信息的准确获取对于溶解结晶过程识别和参数计算具有较大的影响。相对于传统实验方法的局限性, 水热金刚石压腔可以进行镜下原位观察, 原位拉曼光谱可定量分析溶液中离子的浓度^[4-6]。

芒硝为干涸盐湖的化学沉积物, 它从含钠和硫酸根的过饱和盐湖中晶出, 与石膏、石盐、无水芒硝、泻利盐等共生。应用水热金刚石压腔结合拉曼光谱技术研究无水芒硝在饱和水溶液中的溶解结晶过程, 通过原位观测无水芒硝溶解, 结晶变化, 对该反应中溶液中 SO_4^{2-} 浓度变化进行测定, 来探究硫酸钠晶体在不同温度压力条件下的溶解结晶反应机制。

收稿日期: 2019-06-20, 修订日期: 2019-10-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41103002), 上海理工大学科技发展项目(16KJFZ080)资助

作者简介: 王世霞, 女, 1983年生, 上海理工大学理学院讲师 e-mail: wangshixia@usst.edu.cn

1 实验部分

1.1 装置

高温高压实验采用类似于 Mao-Bell 金刚石压腔^[7-8], 实验体系的温度由温控器测得并校正, 压力根据石英压标确定^[9]。拉曼光谱应用北京大学地球与空间科学学院 Renishow100 型激光拉曼光谱仪进行原位测定。

1.2 Na₂SO₄ 拉曼光谱

Na₂SO₄ 是无水芒硝的主要成分, 无水芒硝为斜方晶系, 晶体结构由[SO₄²⁻]四面体和[NaO₆]八面体组成, 集合体为粒状、块状或粉末状, 易溶于水, 在潮湿空气中易水化, 逐渐变为粉末状的芒硝。芒硝为十水硫酸钠 (Na₂SO₄ · 10H₂O), 单斜晶系, 晶体结构中[Na(H₂O)₆]八面体联结成锯齿状链, 链间以[SO₄²⁻]和 2 个缓冲 H₂O 分子以氢氧—氢键相联结, 呈致密块状, 纤维状集合体。图 1 显示为常温不同压力调节下无水硫酸钠和含水硫酸钠拉曼光谱图。常温条件下无水硫酸钠拉曼位移分别为表征[SO₄²⁻]基团中 S—O 对称弯曲振动的 449.9 cm⁻¹, S—O 变形弯曲振动的 620.5, 632.9 和 647.4 cm⁻¹, S—O 对称伸缩振动的 993.3 cm⁻¹ 和 S—O 反对称伸缩振动 1 101.8, 1 132.2 和 1 153.1 cm⁻¹^[10]。其中 S—O 对称伸缩振动产生的 993.3 cm⁻¹ 拉曼谱峰峰型好, 强度大, 作为表征硫酸钠晶体的拉曼特征峰。雷咪等认为 1 150 cm⁻¹ 为芒硝 (Na₂SO₄ · H₂O) 拉曼特征峰, 本实验测试结果显示 1 150 cm⁻¹ 为无水芒硝 (Na₂SO₄) 拉曼峰, 1 187 cm⁻¹ 则为芒硝特征谱峰, 产生这一结果原因可能在于其测定样品为芒硝脱水后产物。图 1 对比可得含水硫酸钠在 3 396 和 3 519 cm⁻¹ 出现 O—H 振动峰, 以及在 1 187 cm⁻¹ 处 [SO₄²⁻] 基团出现新的 S—O 反对称伸缩振动峰, 据矿物中基团所呈现的拉曼位移可对硫酸钠固相的成分进行区分。

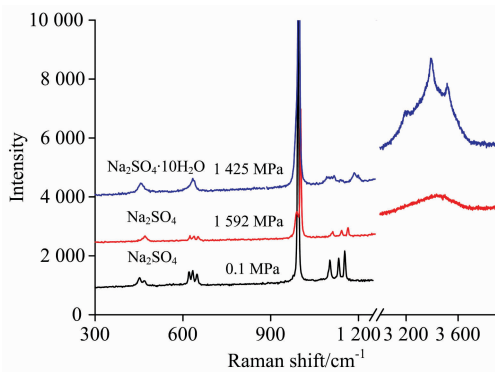


图 1 常温下无水硫酸钠和十水硫酸钠的拉曼光谱图
Fig. 1 Raman spectra of Na₂SO₄ and Na₂SO₄ · 10H₂O at room temperature

1.3 方法

选择无水 Na₂SO₄ 晶体和饱和 Na₂SO₄ 溶液共存态作为初始状态。体系 1 研究缓慢升温 Na₂SO₄ 晶体的溶解重结晶过程; 体系 2 研究快速升温 Na₂SO₄ 晶体的溶解重结晶过程。实验体系 1 缓慢升温使无水 Na₂SO₄ 晶体完全溶解在饱和

Na₂SO₄ 溶液中, 随后降温发生 Na₂SO₄ 晶体重新结晶; 实验体系 2 快速升至 109 °C, 随温度升高 Na₂SO₄ 溶解度降低导致 Na₂SO₄ 晶体发生重结晶。实验过程中应用拉曼光谱仪测定体系溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 拉曼谱峰强度和面积参数, 通过追踪体系溶液中 SO₄²⁻/H₂O 拉曼谱峰参数变化趋势, 来探究硫酸钠晶体的溶解结晶反应机制。

2 结果与讨论

2.1 缓慢升温过程中 Na₂SO₄ 晶体的溶解重结晶

首先在压腔中装入压标物质石英和样品无水硫酸钠晶体, 然后加入饱和 Na₂SO₄ 溶液迅速密封。常温条件下放置 12 h 后进行加热实验, 每次升温 10~20 °C, 升温之后等待 10~20 min 进行拉曼测试, 原位观测实验过程以及该过程中硫酸钠晶体的拉曼光谱图如图 2 和图 3 所示。

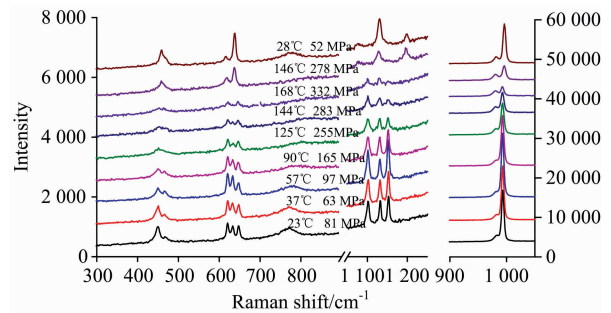


图 2 不同温度压力下固相 Na₂SO₄ 的拉曼光谱图
Fig. 2 Raman spectra of Na₂SO₄ at different temperature and pressure

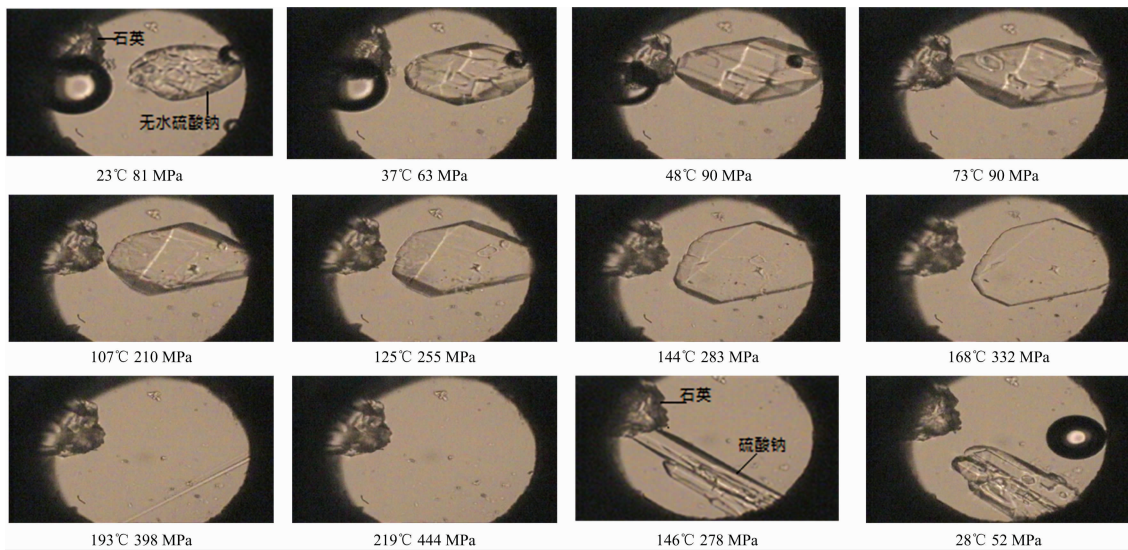
硫酸钠溶液体系中 SO₄²⁻ 和 H₂O 的拉曼特征峰位置在 980 和 3 430 cm⁻¹ 附近, 随温度压力变化, 发生定向移动^[6]。表 1 所示为实验体系缓慢升温无水 Na₂SO₄ 溶解降温重结晶过程溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 的拉曼峰强度和面积参数。

将溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 的拉曼峰强度、面积及其比值与温度之间的关系作图, 如图 4 所示。溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 各自的拉曼峰强度及面积和温度压力之间没有很好的规律性, 但是两者的强度比值 IR(I_{SO₄²⁻}/I_{H₂O}) 在 107 °C 之前随着温度的升高而逐渐降低, 在 107~168 °C 之间随着温度的升高逐渐升高, 在 168 °C 之后随温度升高 IR 值又逐渐降低, 241 °C 时的 IR=0.594 8, 比初始 IR 比值 0.648 4 低。溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 的拉曼峰面积比值 AR(A_{SO₄²⁻}/A_{H₂O}) 在 73 °C 之前随着温度的升高而逐渐降低, 之后随温度升高 AR 值逐渐升高, 241 °C 时的 AR=2.65×10⁻², 大于初始 AR 值 1.93×10⁻²。

通过和图 3 中的溶解现象对比, 无水 Na₂SO₄ 溶解过程中溶液中 SO₄²⁻ 和 H₂O 的拉曼峰面积比值更能反映溶液中 SO₄²⁻ 浓度的变化, 可作为追踪体系溶解结晶反应的参数进行定量研究。

2.2 快速升温至 109 °C 过程中 Na₂SO₄ 晶体的溶解重结晶

升温过程中, 无水硫酸钠的溶解度减小, 促使固相生长。本实验常温条件下快速升温至 109 °C, 研究该升温过程中无水硫酸钠的生长速率。实验过程如图 5 所示, 固相样品

图 3 Na_2SO_4 溶解结晶过程中固相的变化Fig. 3 The change of solid phase in the process of dissolution and recrystallized of Na_2SO_4 表 1 Na_2SO_4 溶解重结晶过程中溶液 SO_4^{2-} 和 H_2O 的拉曼峰强度和面积参数
Table 1 Raman Intensity and area of SO_4^{2-} and H_2O during the dissolution of Na_2SO_4

T /°C	P /MPa	拉曼强度 I		拉曼面积 A		强度比值 IR ($I_{\text{SO}_4^{2-}}/I_{\text{H}_2\text{O}}$)	面积比值 AR ($A_{\text{SO}_4^{2-}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$)	SO_4^{2-} 浓度 /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
		SO_4^{2-}	H_2O	SO_4^{2-}	H_2O			
23	81	2 017.03	3 110.99	2.16×10^4	1.12×10^6	0.648 4	0.019 29	3.15
30	82	1 877.15	2 953.88	2.02×10^4	1.06×10^6	0.635 5	0.019 06	3.09
37	62	1 802.40	2 855.26	1.96×10^4	1.03×10^6	0.631 3	0.019 03	3.07
48	90	1 838.93	2 958.78	1.91×10^4	1.07×10^6	0.621 5	0.017 85	3.05
57	97	1 763.71	2 956.23	1.85×10^4	1.07×10^6	0.596 6	0.017 29	2.94
73	90	1 665.60	2 774.25	1.75×10^4	1.01×10^6	0.600 4	0.017 33	2.96
90	165	1 647.17	2 825.64	1.79×10^4	1.00×10^6	0.582 9	0.017 90	2.94
107	209	1 442.20	2 599.02	1.63×10^4	9.14×10^5	0.554 9	0.017 83	2.85
125	255	1 505.35	2 611.74	1.73×10^4	9.04×10^5	0.576 4	0.019 14	2.99
144	283	1 528.12	2 471.46	1.78×10^4	8.41×10^5	0.618 3	0.021 17	3.22
168	331	1 763.45	2 831.44	2.22×10^4	9.34×10^5	0.622 8	0.023 77	3.29
193	398	1 661.84	2 707.54	2.19×10^4	8.80×10^5	0.613 8	0.024 89	3.31
219	444	1 482.47	2 466.06	2.05×10^4	7.82×10^5	0.601 1	0.026 21	3.30
241	539	1 541.94	2 592.39	2.14×10^4	8.08×10^5	0.594 8	0.026 49	3.34
146	276	1 517.81	2 434.19	1.86×10^4	8.05×10^5	0.623 5	0.023 11	3.24

为无水硫酸钠。图 6 所示整个实验过程中拉曼光谱未发生突变, 无水硫酸钠无相变。

由图 6 可以看出溶液中 SO_4^{2-} 的拉曼峰位置随着时间逐渐降低, H_2O 的拉曼峰位置随着时间逐渐升高, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 峰面积比值随着时间呈现出逐渐降低的趋势, 这是由于压腔中的硫酸钠固相逐渐生长造成的。反应时间 1 800 s 时溶液中 SO_4^{2-} 和 H_2O 的拉曼峰强度随着时间降低趋势变缓, 反应时间 2 400 s 时趋于稳定, 体系反应达到平衡, 故对体系中固相无水 Na_2SO_4 的溶解结晶过程的动力学计算仅采用 2 400 s 前的数据。平衡时的峰面积比值 AR 取 2 400 s 之后平衡数据平均值(表 2 所示), 为 $(0.016 6 \pm 0.000 4)$, 误差为 2.4%。

研究对体系中固相无水 Na_2SO_4 的溶解结晶过程选取

Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK)^[11-13] 模型进行拟合

$$\ln[-\ln(1-F)] = n \ln k + n \ln t$$

其中, F 为反应进度; t 为反应时间; n 为反应级数; k 为反应速率常数。利用 $\ln[-\ln(1-F)]$ 和 $\ln t$ 作图, 根据最小二乘法拟合得到的线性关系的斜率 n 和截距 $n \ln k$ 可得到反应的级数和反应速率。

根据 $F_A = (AR - AR_0)/(AR_{\infty} - AR_0)$ 计算得到反应进度 F , 由初始反应的 0.126 6 到反应平衡的 1.113 9(表 1 所示)。

根据 JMAK 方程 $\ln[-\ln(1-F)] = n \ln k + n \ln t$, 结合表 2 数据利用 $\ln[-\ln(1-F)]$ 对 $\ln t$ 作图(图 7 所示), 由 AR ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$) 值得到的线性关系分别为

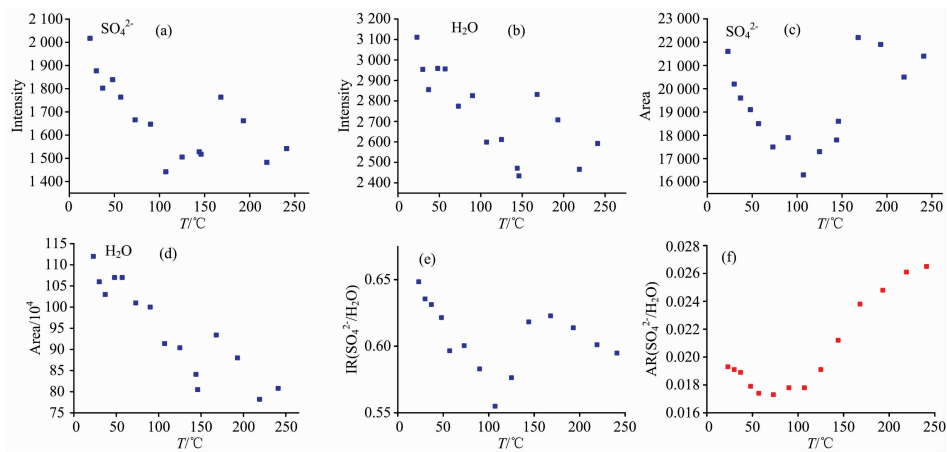


图 4 溶液中 SO_4^{2-} 和 H_2O 的拉曼峰强度、面积及其比值随温度变化图

(a): SO_4^{2-} 拉曼峰强度随温度变化趋势图; (b): H_2O 拉曼峰强度随温度变化趋势图;

(c): SO_4^{2-} 拉曼峰面积随温度变化趋势图; (d): H_2O 拉曼峰面积随温度变化趋势图;

(e): $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 拉曼峰强度比值随温度变化趋势图; (f): $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ 拉曼峰面积比值随温度变化趋势图

Fig. 4 The intensity and area of SO_4^{2-} and H_2O in the aqueous solution at different temperature and their ratios

(a): The intensity trend chart of SO_4^{2-} ; (b): The intensity trend chart of H_2O ; (c): The area trend chart of SO_4^{2-} ; (d): The area trend chart of H_2O ; (e): The intensity trend chart of $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$; (f): The area trend chart of $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$

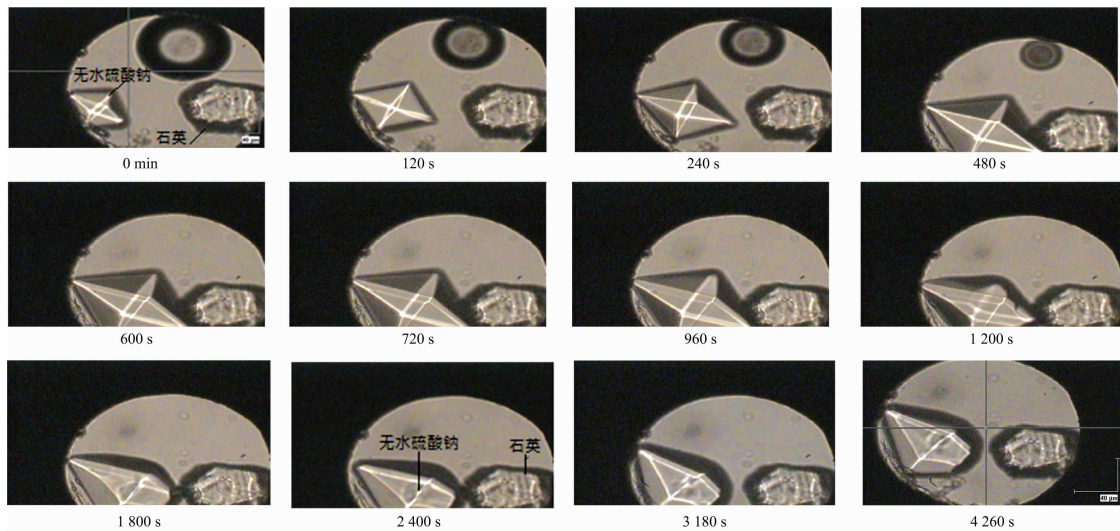


图 5 109 °C 条件下水溶液中固相 Na_2SO_4 随时间的变化

Fig. 5 The change of solid phase of Na_2SO_4 in the aqueous solution with time at 109 °C

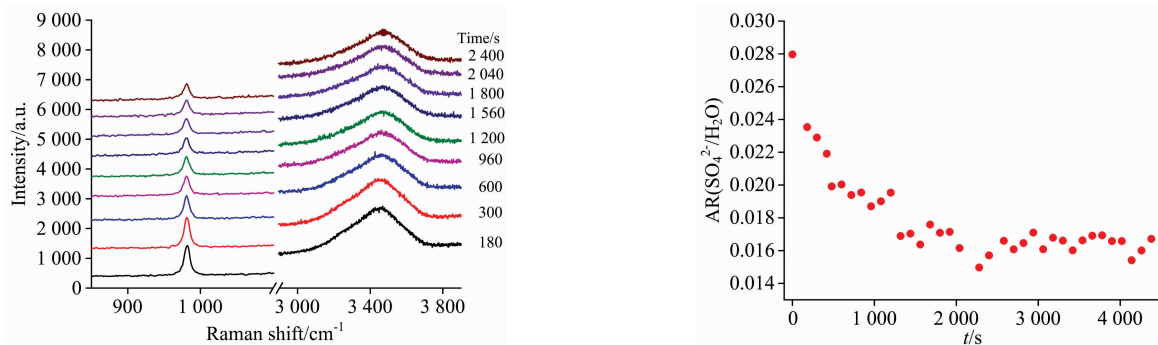
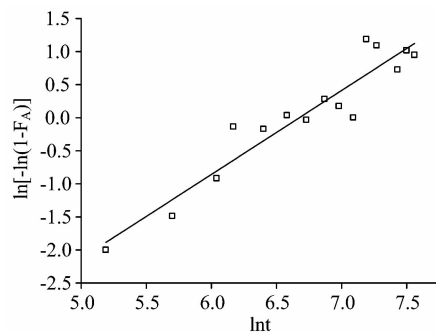


图 6 109 °C 溶液中 SO_4^{2-} 和 H_2O 的拉曼峰参数随时间的变化

Fig. 6 Raman spectra of SO_4^{2-} and H_2O in the aqueous solution at 109 °C with time

表 2 109 °C 溶液中 SO_4^{2-} 和 H_2O 的拉曼峰面积和强度参数随时间的变化Table 2 The intensity and area of Raman shifts of SO_4^{2-} and H_2O in the aqueous solution at 109 °C with time

Time /s	SO_4^{2-}				H_2O				AR ($A_{\text{SO}_4^{2-}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$)	$\ln t$	AR	F_A	$\ln[-\ln(1-F_A)]$
	Center / cm^{-1}	Intensity /a. u.	Area /a. u.	Width / cm^{-1}	Center / cm^{-1}	Intensity /a. u.	Area /a. u.	Width / cm^{-1}					
180	981.5	939	10 760	10.8	3 430.3	1 290	457 200	333.1	0.023 5	5.19	0.023 5	0.126 6	-2.000 0
300	981.3	938	10 530	10.5	3 434.4	1 296	459 900	333.4	0.022 9	5.7	0.022 9	0.202 5	-1.485 8
420	981.2	832	9 624	10.9	3 437.2	1 235	439 200	334.0	0.021 9	6.04	0.021 9	0.329 1	-0.918 4
480	981.1	740	8 311	10.6	3 439.2	1 160	417 300	338.1	0.019 9	6.17	0.019 9	0.582 3	-0.135 9
600	980.9	701	7 963	10.7	3 441.3	1 095	397 500	341.1	0.020 0	6.40	0.020 0	0.569 6	-0.170 7
720	980.8	654	7 266	10.4	3 443.4	1 047	374 700	336.1	0.019 4	6.58	0.019 4	0.645 6	0.036 6
840	980.8	602	7 087	11.1	3 444.9	1 003	362 600	339.5	0.019 6	6.73	0.019 6	0.620 3	-0.032 3
960	980.7	571	6 604	10.9	3 446.4	981	353 100	338.3	0.018 7	6.87	0.018 7	0.734 2	0.281 4
1 080	980.6	577	6 637	10.8	3 447.7	981	349 100	334.1	0.019 0	6.98	0.019 0	0.696 2	0.175 1
1 200	980.8	549	6 657	11.4	3 448.6	965	340 800	331.7	0.019 5	7.09	0.019 5	0.632 9	0.002 1
1 320	980.4	511	5 699	10.5	3 448.6	948	337 400	334.3	0.016 9	7.19	0.016 9	0.962 0	1.185 0
1 440	980.8	506	5 738	10.6	3 450.3	943	336 800	335.4	0.017 0	7.27	0.017 0	0.949 4	1.093 0
1 560	980.5	493	5 647	10.8	3 448.9	956	345 000	338.9	0.016 4	7.35	0.016 4	1.025 3	-
1 680	980.6	484	5 787	11.2	3 451.5	928	329 000	333.0	0.017 6	7.43	0.017 6	0.873 4	0.726 0
1 800	980.6	468	5 602	11.2	3 450.1	913	327 800	337.3	0.017 1	7.5	0.017 1	0.936 7	1.015 2
1 920	980.4	443	5 533	11.7	3 451.3	907	322 700	334.1	0.017 2	7.56	0.017 2	0.924 1	0.946 9
2 040	980.8	443	5 132	10.9	3 452.1	900	317 700	331.7	0.016 2	7.62	0.016 2	1.050 6	-
2 280	980.6	426	4 862	10.7	3 450.9	918	324 800	332.5	0.015 0	7.73	0.015 0	1.202 5	-
2 400	980.5	431	5 163	11.3	3 453.0	932	328 700	331.3	0.015 7	7.78	0.015 7	1.113 9	-
2 580	980.5	464	5 419	11.0	3 452.2	919	326 500	333.9	0.016 6				
2 700	980.6	476	5 300	10.5	3 454.6	936	329 600	330.8	0.016 1				
2 820	980.4	458	5 443	11.2	3 453.6	935	330 700	332.5	0.016 5				
2 940	980.5	414	5 511	12.5	3 454.4	914	322 300	331.3	0.017 1				
3 060	980.4	426	5 164	11.4	3 454.3	910	321 100	331.4	0.016 1				
3 180	980.3	416	5 338	12.1	3 455.3	926	318 000	322.5	0.016 8				
3 300	980.5	430	5 220	11.4	3 454.6	911	314 300	324.2	0.016 6				
3 420	980.4	443	5 122	10.9	3 454.3	902	319 800	333.3	0.016 0				
3 540	980.5	434	5 205	11.3	3 454.5	889	313 100	330.8	0.016 6			0.016 6±0.000 4	
3 660	980.3	401	5 243	12.3	3 454.9	881	310 100	330.8	0.016 9				
3 780	980.7	453	5 353	11.1	3 455.9	910	316 200	326.6	0.016 9				
3 900	980.6	411	5 077	11.6	3 455.1	882	306 200	326.1	0.016 6				
4 020	980.6	383	4 583	11.3	3 453.2	781	276 400	332.4	0.016 6				
4 140	980.4	509	6 444	11.9	3 455.3	1 202	418 100	326.8	0.015 4				
4 260	980.3	517	6 654	12.1	3 454.6	1 203	415 700	324.7	0.016 0				
4 380	980.4	564	7 124	11.9	3 454.2	1 217	426 100	328.9	0.016 7				

图 7 表 2 中数据利用 $\ln[-\ln(1-F)]-\ln t$ 作图
Fig. 7 Plot of $\ln[-\ln(1-F)]$ vs $\ln t$ in Table 2

$$\ln[-\ln(1-F_A)] = 1.269 \ln t - 8.474 3 \quad R^2 = 0.89$$

可得到反应级数 n 为 1.269, $n \ln k$ 为 -8.474 3, 反应速率常数 k 为 0.0012 6。

3 结 论

(1) 硫酸钠晶体在饱和溶液中重结晶受溶解过程控制。逐步升温过程中无水硫酸钠晶体完全溶解, 降温结晶十水硫酸钠。快速升温并保持恒温过程中, 无水硫酸钠晶体部分溶解至过饱和, 再结晶为无水硫酸钠。

(2) 根据拉曼光谱定量分析结果, 溶液中 SO_4^{2-} 和 H_2O 的面积比值更能反映溶液中 SO_4^{2-} 浓度的变化, 硫酸钠在

109 °C 条件下溶解重结晶过程实验中反应级数为 1.269, 反应平衡常数为 0.001 26。

(3) 利用金刚石压腔结合拉曼光谱技术可以实现高温高

压条件下矿物在水溶液中溶解结晶动力学过程的原位观察和测量, 对于研究快速相变具有重要意义。

References

- [1] Bennett P C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1781.
- [2] Davis M C, Wesolowski D J, Rosenqvist J, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 401.
- [3] Wang H M, Henderson G S, Brenan J M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 5197.
- [4] LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei(刘川江, 郑海飞). *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, 2012, 19(4): 141.
- [5] Liu C J, Zheng H F, Du J G, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 410: 39.
- [6] TIAN Feng, ZHENG Hai-fei, SUN Qiang(田 锋, 郑海飞, 孙 楠). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(4): 924.
- [7] Mao H K, Bell P M. *Carnegie Institute Washington Yearbook*, 1978, 77: 904.
- [8] Bassett W A. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15: 773.
- [9] Schmidt C, Ziemann M A. *American Mineralogist*, 2000, 85: 1725.
- [10] LEI Mi, CHEN Long, HUANG Bi-sheng, et al(雷 咪, 陈 龙, 黄必胜, 等). *China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy(中华中医药杂志)*, 2016, 31(7): 2811.
- [11] Barmak K. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41A: 2711.
- [12] Khanna Y P, Taylor T J. *Polymer Engineering and Science*, 1988, 28: 1042.
- [13] Fournier J, Regnier E, Faure F, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 489: 77.

Research on Dissolution Crystallization Kinetics of Na₂SO₄-H₂O System Study Using Hydrothermal Diamond Anvil Cell and Raman Spectra

WANG Shi-xia¹, YANG Meng¹, WU Jia², ZHENG Hai-fei³

1. School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting-College of Geoscience, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

3. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract During the mineralization process, the dissolution of primary mineral and the formation of secondary mineral could happen on the conditions of changing temperature and pressure. The dissolution and recrystallization of the minerals would cause the changing concentration of the solute, and the crystal which is from recrystallization depends on the reaction process. The process of dissolution and recrystallization is a complex dynamic process. At present, high-pressure autoclave and piston-cylinder are mainly used for the study of the kinetics on the dissolution and recrystallization of the minerals, whereas the cooling quenching reaction will affect the true composition of the sample. In this experiment, the process of the crystal recrystallization of the thenardite saturated Na₂SO₄ solution with the change of temperature and pressure was traced by using the in-situ observation of diamond anvil cell with Raman spectroscopy. The dissolution and recrystallization kinetics of sodium sulfate crystals during different temperature and pressure conditions were investigated by in situ observation and spectrometry. The results showed that the Raman spectroscopy of thenardite at room temperature were 449.9, 620.5, 632.9, 647.4, 993.3, 1 101.8, 1 132.2 and 1 153.1 cm⁻¹ respectively. The crystal shape of solid thenardite changed continuously with the slow increase of temperature, and thenardite was dissolved completely when system temperature reached to 193 °C. The recrystallized crystal appeared with decreasing temperature rapidly, and the new 1 196.5 cm⁻¹ Raman characteristic peak of recrystallized crystal showed the appeared crystal was mirabilite (Na₂SO₄ · 10H₂O). In-situ observation of diamond showed that thenardite partially dissolved and recrystallized during the rapid heating process, and the Raman characteristic peak of the recrystallized region was still thenardite. The process of dissolution and crystallization was controlled by diffusion. The Raman spectroscopy improved can be used for quantitative analysis. Compared with the parameter of peak intensity, area and SO₄²⁻/H₂O intensity ratio in the system solution, the area ratio of SO₄²⁻/H₂O in the solution reflected the change of SO₄²⁻ concentration precisely in the solution during the reaction. The SO₄²⁻/H₂O peak area ratio (AR) is (0.016 6 ± 0.000 4), and the error is 2.4% when solution reaches the dissolved recrystalli-

zation equilibrium state. Based on Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) model and the $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ peak area ratio in the solution, the kinetics fitting of dissolution and recrystallization can be simulated. The results showed that the reaction order of dissolution and crystallization of anhydrous sodium sulfate is 1.266 7 and the equilibrium constant of the reaction is 0.001 26 at the temperature of 109 °C. In summary, the device of hydrothermal diamond anvil cell is simple to operate, and can also avoid errors caused by degeneration and exchange in the quenching process. The advantage of in-situ observation of hydrothermal diamond anvil cell combined with Raman spectroscopy quantitative analysis can be applied to the kinetics of dissolution and crystallization of minerals in aqueous solution under high temperature and high pressure conditions. It is an efficient kinetic research method and is of great significance for studying rapid phase transition.

Keywords HDAC; High pressure and high temperature; Raman spectroscopy; Dissolution and recrystallization; Kinetics researches

(Received Jun. 20, 2019; accepted Oct. 9, 2019)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2020年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行，大16开本，332页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价95元，全年1140元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CSCD，SCI，AA，CA，Ei，AJ，MEDLINE，Scopus等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字20170260号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com

