

天青石形貌特征的水热晶体生长实验研究

王丽^{1,2}, 周丽^{1,3*}, 王春垚³, 周文戈³

1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550025; 3. 中国科学院 地球化学研究所, 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081

摘要: 为了更好地了解天青石晶体的形貌特征和沉淀机制, 本文利用硫酸钠溶液和氯化锶溶液, 采用室温混合-室温生长法、室温混合-高温熟化生长法及高温原位混合法, 开展了天青石的水热晶体生长实验。结果表明, 温度对天青石晶体的形貌具有重要影响。200 °C 条件下原位混合实验合成的天青石具有多种形貌, 包括粒状、X形、V形、片状、树枝状和菱形体, 而室温混合-室温生长与室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石晶体形貌差异不大, 主要为板状和双锥状。此外, 树枝状天青石仅出现在 200 °C 条件下 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 的摩尔比为 2:8 和 3:7 的高温原位合成实验中, 这与前人发现的树枝状重晶石仅出现在 Ba^{2+} 相对于 SO_4^{2-} 过量的高温原位混合实验的结果相似。可见树枝状形貌可能是重晶石-天青石类质同象固溶体系列矿物的重要形貌标型特征, 指示着高温下阳离子相对于阴离子过量的流体混合作用。

关键词: 天青石; 晶体形貌; 标型特征; 高温原位混合; 水热合成

中图分类号: P589 文章编号: 1007-2802(2023)01-0089-09 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.090

Experimental study on the morphological characteristics of celestite crystals by using hydrothermal synthesis methods

WANG Li^{1,2}, ZHOU Li^{1,3*}, WANG Chun-yao³, ZHOU Wen-ge³

1. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550025, China;

3. Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: In order to better understand the morphological features and precipitation mechanism of celestite crystals, in this paper, sodium sulfate solution and strontium chloride solution were used to conduct the hydrothermal synthesis experiments of celestite using various methods including the room temperature mixing-room temperature growth method, the room temperature mixing-high temperature ripening growth method, and the high temperature in-situ mixing method. Results show that the temperature has a significant impact on the morphology of celestite crystal. The celestite crystals synthesized by using the in-situ mixing experiments at 200 °C are characterized with various kinds of morphological crystals, including granular, X-shaped, V-shaped, flake-like, dendritic and rhombohedral ones, while the celestite crystals synthesized by using the room-temperature mixing-room-temperature growth and the room-temperature mixing-high-temperature ripening growth experiments, have mainly plate and bipyramid morphologies with little difference. In addition, dendritic celestite crystals were only appeared in the high-temperature in situ synthesis experiments under conditions of $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ molar concentration ratios of 2:8 and 3:7 at 200 °C. These results are similar to previous experimental results of barite, that is, the dendritic barite only formed in the high-temperature in situ mixing experiments with the mixed solution having excessive Ba^{2+} relative to SO_4^{2-} in terms of their molar concentrations. Taken together, dendritic morphology of crystal may be an important morphological feature for minerals of the barite-celestite-like isomorphous solid solution series. This reveals the fluid mixing of excessive cation relative to anion in terms of their molar concentrations at high temperature.

Key words: celestite; crystal morphology; typographic features; high temperature in situ mixing; hydrothermal synthesis

收稿编号: 2022-148, 2022-7-26 收到, 2022-9-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91962168)

第一作者简介: 王丽(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水-岩相互作用. E-mail: 1873851552@qq.com.

* 通信作者简介: 周丽(1980—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: zhouli@gznu.edu.cn.

0 引言

天青石(SrSO_4)是一种常见的硫酸盐矿物,是锶矿床的主要矿石矿物,是制取金属锶的主要矿物原料,工业上常用天青石加工锶的碳酸盐、硝酸盐等锶的化合物(薛天星, 1999; 曹焯等, 2015; 刘超等, 2016)。天青石也是一种具有优异摩擦性能和良好工业应用前景的高温固体润滑剂(Murakami et al., 2006)。此外,也可以利用天青石、镍和钼制备含有 SrMoO_4 和 $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ 的镍基复合耐高温、耐磨损的航空航天材料(任静姝, 2021)。

自然界的天青石主要产于沉积型、岩浆-热液型和沉积-热卤水改造型矿床(徐兴国, 1991)。沉积型天青石主要形成于干旱区盆地湖泊的长期蒸发沉积作用,其形成过程为富锶成矿流体在运移过程中与孔隙度较大的围岩发生渗滤、交代、充填等作用,形成了纤维状、钟乳状和纹层状等次生天青石矿脉及矿体(马顺清等, 2012; 孙艳等, 2013); 岩浆-热液型天青石由岩浆热液侵入蒸发岩盆地后,交代富锶矿物或富锶围岩形成(韩松昊等, 2018); 沉积-热卤水改造型天青石多形成于富锶流体交代石膏或硬石膏,或富锶流体与富硫酸盐流体混合(朱创业, 1998; 郭海丽, 2020)。如Abidi等(2012)对突尼斯Ain Allega和El Aguibia重晶石-天青石矿床的硫同位素和天青石流体包裹体研究[均一温度为 $(190 \pm 20)^\circ\text{C}$]表明,矿石矿物形成于盆地卤水与岩浆-大气流体的混合。由此可知,自然界天青石的形成与流体/热液作用密切相关。

目前有关天青石的合成实验主要在常温下进行,主要的方法有溶液沉淀法(刘虹志等, 2009; 钟继勇等, 2009)、扩散法(邱志惠等, 2008),合成的天青石形貌主要有块状、柱状、等轴粒状和放射状等。此外,Liu等(2005)在溶液沉淀法中使用添加剂控制晶体的成核与生长,获得了花生状和球粒状天青石。Sun等(2012)将氯化锶溶液和硫酸钠溶液在常温下混合,再转移到聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜,加热至 200°C 保温20小时后冷却,获得了微棒状天青石。

值得注意的是,天青石和重晶石是完全类质同象矿物,其形成都与流体/热液相关。Wang等(2021)的重晶石水热晶体生长实验发现,重晶石晶体的形貌特征可以指示其形成条件和过程,例如,树枝状重晶石反映富 Ba^{2+} 热液与贫 SO_4^{2-} 热液的直接混合作用。然而,目前尚未见天青石的高温原位

混合晶体生长实验的报道,天青石是否与重晶石具有相同的形貌标型特征还需进一步研究。鉴于此,本研究在 200°C 下进行原位混合硫酸钠溶液和氯化锶溶液天青石的晶体生长实验,并与室温溶液混合实验结果进行对比。运用显微共聚焦拉曼光谱、粉末X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等方法对合成样品进行表征,系统研究温度和 SO_4^{2-} 溶液与 Sr^{2+} 溶液的比例对天青石形貌的影响,探讨天青石形貌的标型特征和形成机制。

1 实验材料与方法

1.1 材料

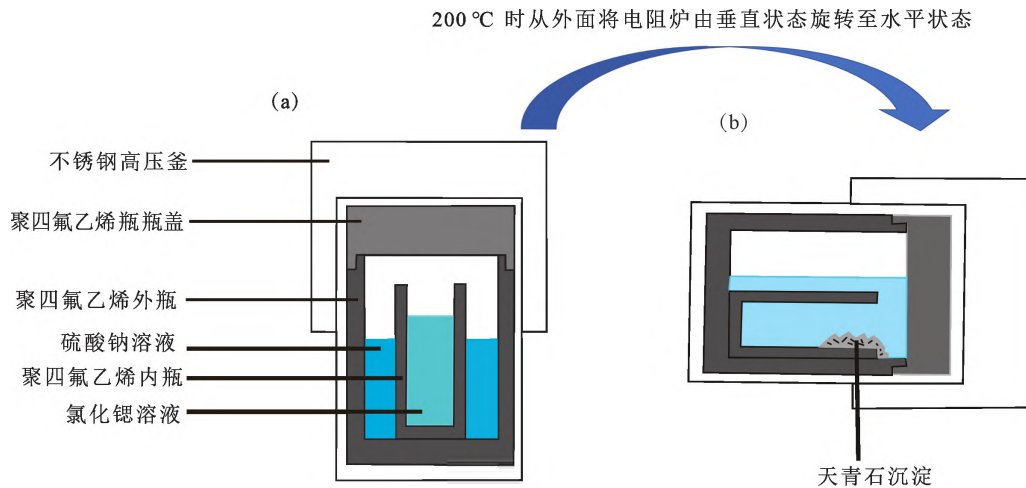
实验所用化学试剂为上海阿拉丁生化科技有限公司生产的硫酸钠(Na_2SO_4 , 99.99%, metals basis)和六水氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, metals basis)。精准称取所需试剂的质量,用超纯水分别配制100 mL的硫酸钠溶液和氯化锶溶液,两种溶液的浓度都设计为 $0.1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 。

1.2 实验方法

合成天青石所采用的室温混合-室温生长、室温混合-高温熟化生长和高温原位混合的实验方法与Wang等(2021)的方法相同,合成的实验装置、详细的实验合成过程以及实验产物处理过程详见其文献,在此仅简述如下:天青石合成的实验装置主要有管式电阻炉、内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜(含聚四氟乙烯内瓶,图1),不锈钢高压釜的高度为70 mm,直径为45 mm,外部聚四氟乙烯瓶和内部聚四氟乙烯瓶的高度分别为55 mm和30 mm,直径分别为32 mm和15 mm。

对于高温原位混合实验(图1),其主要流程为:首先把硫酸钠溶液添加到聚四氟乙烯外瓶中,再把氯化锶溶液添加至聚四氟乙烯内瓶,然后将聚四氟乙烯瓶密封在不锈钢高压釜里,在保持不锈钢高压釜垂直的状态下(图1a),将其转移至管式电阻炉进行加热,待加热至 200°C 后保持1 h,然后旋转电阻炉,使不锈钢高压釜倾倒(图1b),这时装有硫酸钠溶液的聚四氟乙烯外瓶和装有氯化锶溶液的聚四氟乙烯内瓶也随之倾倒,两种溶液在 200°C 的高温下原位混合,保温7天后淬火冷却。

对于室温混合-高温熟化生长合成实验,其主要流程为:在室温下把硫酸钠溶液和氯化锶溶液添加到聚四氟乙烯瓶,让两种溶液在室温下混合,然后把溶液转移至电阻炉中,加热至 200°C ,使溶液充分反应7天。对于室温混合-室温生长实验,其步



(a) 硫酸钠溶液与氯化锶溶液混合前;(b) 硫酸钠溶液与氯化锶溶液混合后。修改自 Wang 等(2021)

图 1 高温原位混合合成天青石的实验装置示意图

Fig. 1 Simple setup for synthesis experiments using the high temperature in-situ mixing method

骤为:在室温下将硫酸钠溶液和氯化锶溶液同时加入聚四氟乙烯瓶中,充分搅拌使溶液混合,然后放置于室温下,反应 7 天。各实验条件见表 1。

表 1 合成天青石晶体的实验条件

Table 1 Experimental conditions for synthesizing celestite crystals

样品 编号	溶液浓度 /(mol/kg)	摩尔比 [SO ₄ ²⁻]:[Sr ²⁺]	实验方法
GY-1	0.1	2:8	高温原位混合
GY-2		3:7	
GY-3		1:1	
GY-4		7:3	
GY-5		8:2	
GS-1	0.1	2:8	室温混合-高温熟化生长
GS-2		3:7	
GS-3		1:1	
GS-4		7:3	
GS-5		8:2	
SW-1	0.1	2:8	室温混合-室温生长
SW-2		3:7	
SW-3		1:1	
SW-4		7:3	
SW-5		8:2	

所有实验产物的处理方法均相同,即在实验结束后,将聚四氟乙烯瓶内的溶液与沉淀倒入离心管离心,提取沉淀物,用去离子水和无水乙醇交替洗涤沉淀物 3 次,然后把沉淀物置于 110 °C 的烘箱中干燥,最终得到合成的粉末样品。

1.3 分析方法

采用荷兰帕纳科公司生产的帕纳科锐影 (Empyrean) 粉末 X 射线衍射仪 XRD (Cu 靶,最大功率 2.2 kW,测角仪最小步长 0.0001°,工作电流 40

mA,扫描速度 10°/min,扫描范围 10°~70°对合成天青石样品进行粉末 X 射线衍射分析,并与 Jade 软件中的标准天青石的 XRD 衍射数据进行对比。

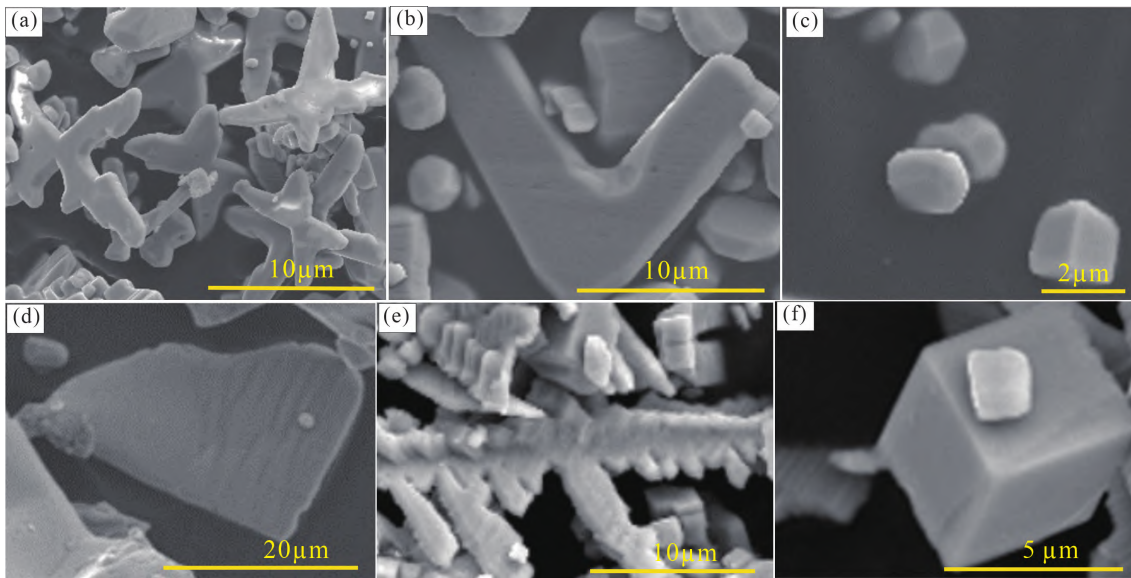
采用英国雷尼绍公司生产的显微共聚焦拉曼光谱仪对样品进行激光拉曼光谱分析,其中二极管泵浦固态激光器为样品提供功率为 5 mW 的 532 nm 激光能量,采用 1800 grooves/mm 光栅对光进行分离,光谱分辨率为 1.2 cm⁻¹。使用 10 s 的积分时间和 5 次的累积率收集拉曼光谱。在测量过程中,用放大 50 倍的徕卡显微镜物镜,将 1.6 μm 的激光光斑聚焦在样品上,得到样品的去偏振拉曼光谱。用 Origin 软件对获得的拉曼光谱数据进行作图分析,并与 RRUFF 数据库中 (RRUFID = R040007) 的标准天青石的拉曼光谱进行对比,根据文献 (Chen et al., 2010) 确定样品的拉曼振动模式。

采用日本电子株式会社公司生产的 JSM-7800 F 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM,加速电压 0.01~30 kV,束流强度 200 nA 或 15 kV) 对晶体形貌进行观察和拍照。

2 实验结果

2.1 实验合成的天青石晶体形貌特征

2.1.1 高温原位混合实验 实验合成了 6 种形貌的天青石,包括 X 形、V 形、粒状、片状、树枝状和菱形体 (图 2),各实验条件下合成的天青石形貌列于表 2。实验结果显示,粒状 (图 2c)、片状 (图 2d) 和菱形晶体 (图 2f) 出现在所有 [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] 摩尔比的合成实验中,而树枝状晶体 (图 2e) 仅在 [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] 摩尔比为 2:8 和 3:7 的实验中出现,



(a) X形;(b) V形;(c)粒状;(d)片状;(e)树枝状;(f)菱形体
图2 高温原位混合实验合成的天青石晶体 SEM 图像

Fig. 2 The SEM images of celestite crystals synthesized by using the in situ mixing of Na_2SO_4 and SrCl_2 solutions at 200 °C

表2 不同摩尔比的溶液在高温原位混合实验中合成的天青石晶体形貌

Table 2 Morphologies of celestite crystals synthesized from solutions with different molar concentration ratios in the high-temperature in-situ mixing experiments

溶液浓度 /(mol/kg)	溶液摩尔比 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{SrCl}_2$	天青石形貌					
		X状	V状	粒状	片状	树枝状	菱形体
0.1	2:8	+	+	+	+	+	+
	3:7	-	-	+	+	+	+
	1:1	+	+	+	+	-	+
	7:3	+	+	+	+	-	+
	8:2	+	+	+	+	-	+

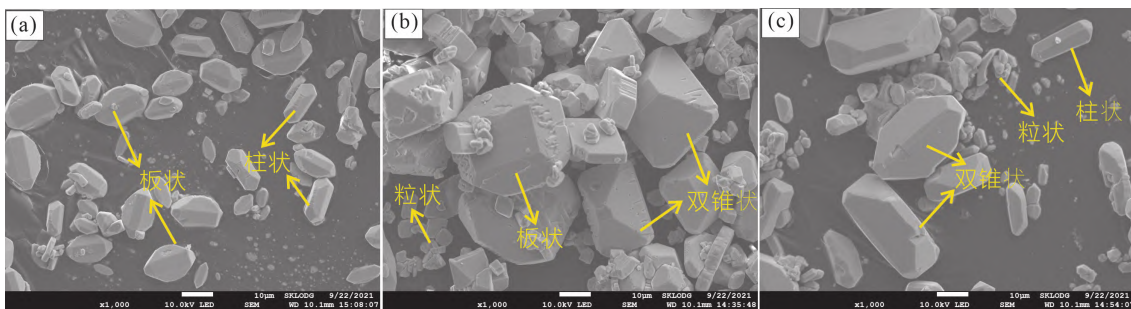
注:“+”表示存在,“-”表示不存在。

这与重晶石高温原位混合合成实验相同,即树枝状重晶石仅出现在 $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ 摩尔比大于1的

实验中(Wang et al., 2021)。

2.1.2 室温混合-高温熟化生长实验 室温混合硫酸钠与氯化锶溶液并在200 °C条件下熟化生长实验合成了板状、柱状和粒状天青石(图3)。当 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为2:8时,主要为柱状和板状形貌的天青石,晶体的粒径相对较小、晶体之间相对分散(图3a);当 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为1:1时,粒状形貌天青石较多,板状晶体的粒径较大(图3b);当 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为8:2时,主要为双锥状和柱状天青石(图3c)。

2.1.3 室温混合-室温生长实验 室温混合硫酸钠与氯化锶溶液并在室温生长的实验合成的天青石形貌如图4所示,其形貌特征与室温混合-高温熟化生长的天青石晶体基本一致。在 $[\text{SO}_4^{2-}]:$



(a) $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}] = 2:8$; (b) $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}] = 1:1$; (c) $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}] = 8:2$

图3 室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石晶体 SEM 图像

Fig. 3 The SEM images of celestite crystals synthesized by the room temperature mixing-high temperature ripening growth experiment

[Sr²⁺] 摩尔比为 2:8 的实验中,板状和柱状晶体的尺寸相对较小(图 4a);当 [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] 摩尔比为 1:1 时,主要出现了双锥状和板状天青石(图 4b),当 [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] 摩尔比为 8:2 时,出现了双锥状和柱状天青石(图 4c),但相比于室温混合-高温熟化生长实验,晶体的“双锥”特征更加突出。

2.2 拉曼光谱分析

天青石与重晶石同属斜方晶系矿物,空间群为 *Pnma*,每个硫原子与 4 个氧原子配位形成 SO₄ 四面体,而每个锶原子与 12 个氧原子配位,形成 SrO₁₂ 多面体,SO₄ 和 SrO₁₂ 多面体共边(耿爱辉等,2009)。不同实验方法合成的天青石样品的拉曼光谱特征(图 5)表明,各特征峰出现的位置与标准天青石样品拉曼光谱特征峰一致(Chen et al.,2010),基本没有其他杂峰和未知峰,表明实验均合成了纯度较高的天青石。

2.3 XRD 分析

实验合成的天青石样品的 XRD 谱图及标准谱图(PDF3#73-0529,Garcia and Hellebrand,2020)如图 6 所示。除个别较弱的衍射峰没有出现以外,合成的天青石样品的 XRD 谱图与标准谱图一致,其衍射峰的位置与标准谱图相同。XRD 分析结果结合上述激光拉曼光谱分析结果表明,高温原位混合实验、室温混合-高温熟化生长实验和室温混合-室温生长实验均合成了高纯度的天青石。

3 讨论

3.1 温度对天青石晶体形貌的影响

本实验显示,室温混合实验合成的天青石晶体的形貌比较单一,而高温原位混合实验合成的晶体形貌较为丰富。Sun 等(2012)的天青石水热合成实验也发现,室温下合成的粒状天青石较少,当把溶

液加热至 120 °C 时,粒径较小的柱状晶体开始出现,当加热至 160 °C 时,短箭头状晶体出现,说明温度广泛影响着天青石的形貌。此外,冯怡等(2009)研究发现,当溶液的过饱和度超过某一临界值时,晶体形貌就会发生变化,如重晶石晶体形貌源于不同过饱和度下晶体成核与生长的竞争(Li et al.,2007),而温度则是影响过饱和度的重要因素(Brown et al.,2015)。

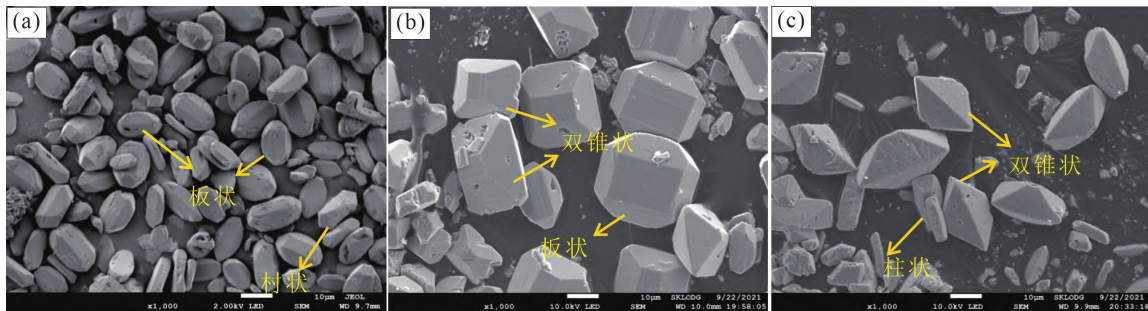
天青石的过饱和度(*S*)可表示为(Nafi et al.,2020):

$$S = \frac{\alpha(\text{Sr}^{2+})\alpha(\text{SO}_4^{2-})}{K_{sp}}$$

式中, $\alpha(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\alpha(\text{Sr}^{2+})$ 分别表示溶液中 SO₄²⁻和 Sr²⁺的活度; K_{sp} 表示天青石的溶度积。前人研究结果表明,天青石的溶解度随着温度的升高具有降低趋势(Krumgalz,2018),25 °C 和 200 °C 天青石的 K_{sp} 分别为 2.4×10^{-7} 和 1.8×10^{-9} (Brown et al.,2015),因此在初始浓度相同的条件下,高温原位混合实验比室温混合实验具有更高的过饱和度。此外,由于 Sr²⁺溶液和 SO₄²⁻溶液在 200 °C 时才开始混合,因此晶体的成核和生长几乎同时进行,没有足够时间产生高质量晶核,且晶核周围环境过饱和度相对于室温混合更高,因此晶核往往会随机生长,容易形成多种形貌的天青石晶体。

3.2 Na₂SO₄与 SrCl₂摩尔比对天青石晶体形貌的影响

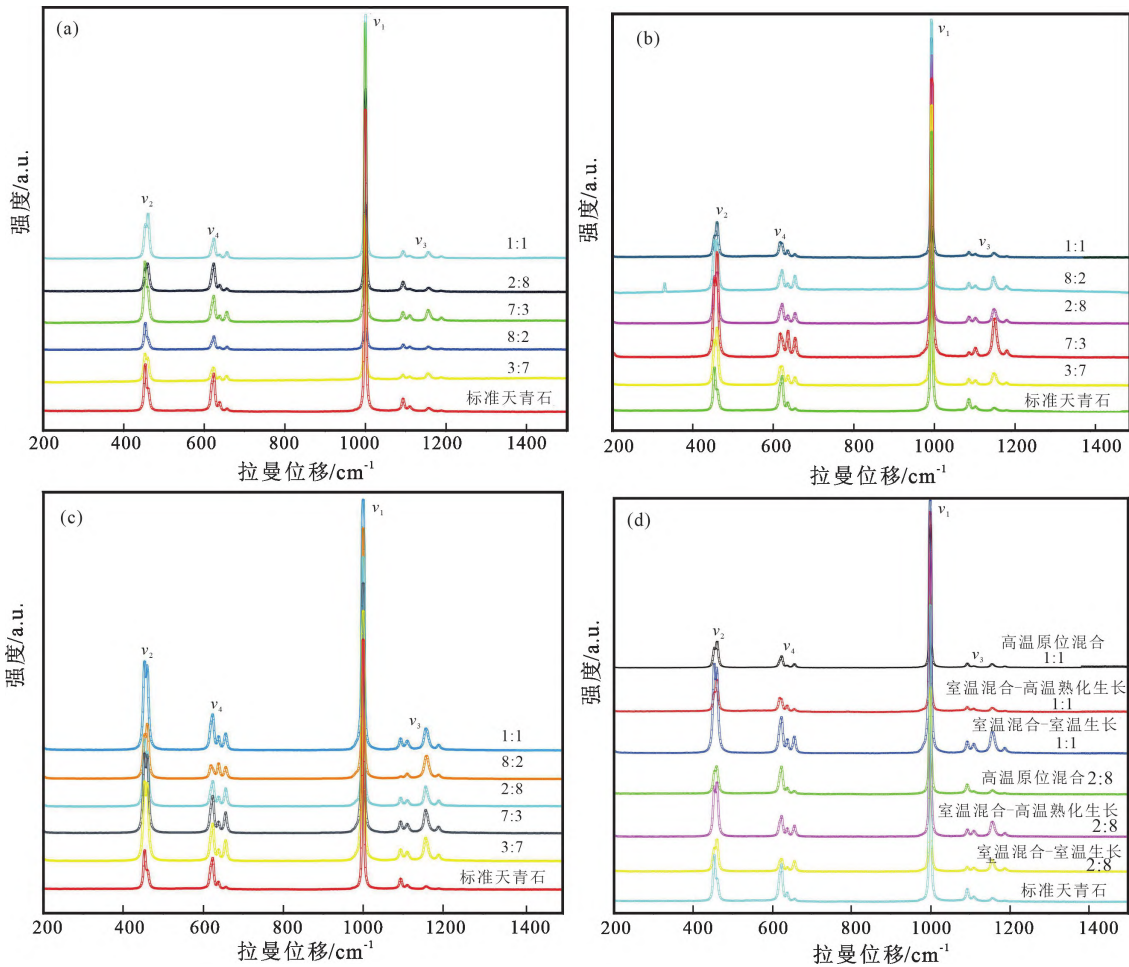
尽管用于混合的 Na₂SO₄溶液与 SrCl₂溶液的摩尔比对室温混合-室温生长和室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石形貌影响不大,合成的天青石主要为板状和双锥状,但对于高温原位混合实验合成的天青石却有较大影响。在高温原位混合实验产物中出现了粒状、X 形、V 形、片状、树枝状和菱



(a) [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] = 2:8; (b) [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] = 1:1; (c) [SO₄²⁻]:[Sr²⁺] = 8:2

图 4 室温混合-室温生长实验合成的天青石晶体 SEM 图像

Fig. 4 The SEM images of celestite crystals synthesized by the room temperature mixing-room temperature growth experiment



(a) 高温原位混合实验合成的天青石; (b) 室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石; (c) 室温混合-室温生长实验合成的天青石; (d) $[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为 1:1 和 2:8 时 3 种方法合成的天青石拉曼光谱比较
 (图中 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 分别表示天青石 $[\text{SO}_4]$ 基团的对称伸缩振动、对称弯曲振动、反对称伸缩振动和反对称弯曲振动模式)

图 5 实验合成的天青石和标准天青石 (RRUFID=R040007) 拉曼光谱对比

Fig. 5 Comparison of Raman spectra of experimentally synthesized celestites and standard celestite (RRUFID=R040007)

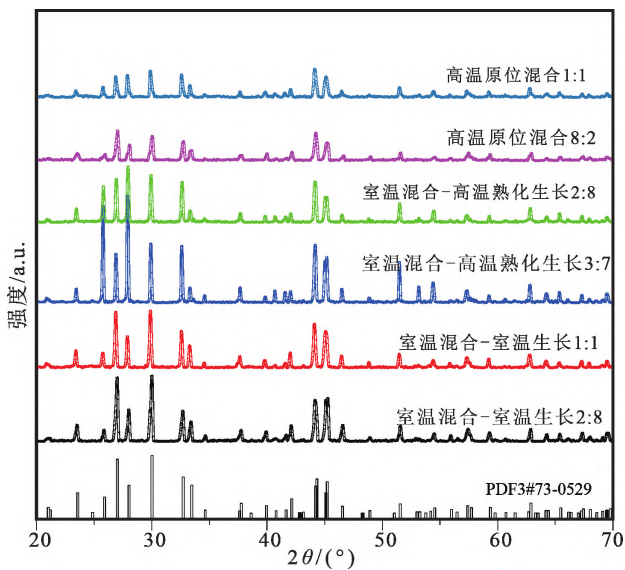


图 6 实验合成天青石样品的代表性 XRD 谱图

Fig. 6 Representative XRD patterns of synthesized celestite samples

形体等形貌, 并且树枝状仅出现在 $[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{Sr}^{2+}]$ 的摩尔比为 2:8 和 3:7 的实验中, 即 Sr^{2+} 浓度相对过量的条件; 而对于两者摩尔比相同以及 SO_4^{2-} 相对过量的实验, 却没有形成树枝状晶体。此外, 前人利用 Na_2SO_4 溶液与 SrCl_2 溶液, 采用室温混合-高温熟化生长法合成天青石实验时, 当 Sr^{2+} 离子过量时, 合成了箭头状天青石; 当 SO_4^{2-} 离子过量时, 合成了柱状天青石晶体 (Sun et al., 2014), 表明 $[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{Sr}^{2+}]$ 的摩尔比对天青石的形貌具有重要的影响。

3.3 天青石晶体形貌的形成机制

晶体形貌主要取决于矿物晶体生长过程中的动力学因素, 晶体成核与生长是结晶过程中最重要的两个阶段 (Wong et al., 2001)。在本研究中室温混合-室温生长实验和室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石晶体形貌基本一致, 除了在 $[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为 1:1 的实验中合成的晶体

粒径变化不大外,室温混合-高温熟化生长合成的晶体尺寸均比室温混合-室温生长实验合成的大,这基本符合 Ostwald 熟化过程原理 (Voorhees, 1985)。而高温原位混合实验之所以合成了多种形貌的天青石,主要是因为是在高温原位混合过程中,天青石晶体的成核和生长几乎同时进行,且成核时间短,导致晶核质量低(王立明等, 2002)、晶核周围的环境过饱和度高,因此晶核容易随机生长,在较高温度下,热液流体的状态极不稳定,原子热振动强烈, Sr^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子能够获得足够的能量克服流体阻力,快速迁移到新位置,因此容易形成多种形貌的晶体。

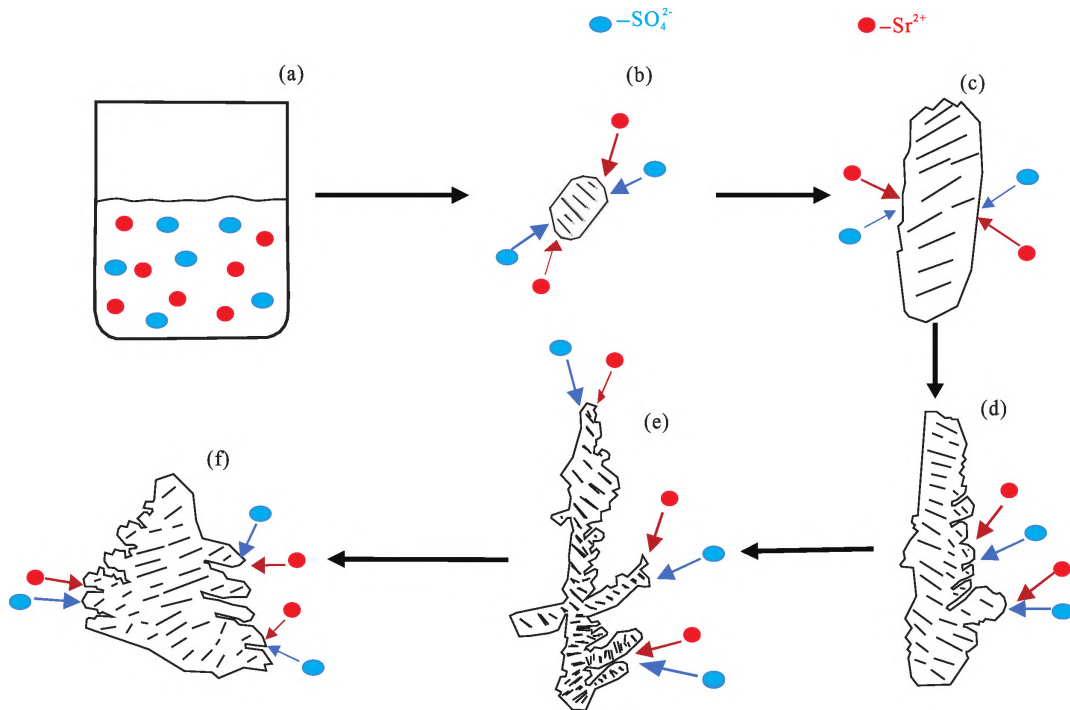
此外,本研究获得的树枝状天青石晶体仅在 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为 3:7 和 2:8 的高温原位混合实验中出现,其形成过程可用扩散限制聚集模型来解释 (Meakin, 1983)。该模型的核心思想是晶体生长主要受扩散限制,在晶体生长过程中,晶核周围的生长点向中心扩散,并“粘附”到生长中心,所有可以扩散到晶核的粒子可以连续生长,从而形成分支外延和树枝状晶体 (黄琼和赵珊茸, 2002)。根据扩散限制聚集模型,树枝状天青石的形成过程描述如下(图 7):

热水溶液中晶体生长受表面反应控制 (李彩虹

等, 2005),在非平衡条件下,首先形成的晶面其表面能不一定最小,并不一定是最稳定的形态,这时常发生树枝状生长的情况 (Chernov and Lewis, 1967)。当硫酸钠溶液和氯化锶溶液在 200 °C 下原位混合时(图 7a),由于 Sr^{2+} 离子浓度高,晶核环境温度高,流体状态不稳定,原子热振动强, Sr^{2+} 离子和 SO_4^{2-} 离子混合后首先形成粒状天青石晶体(图 7b)。一些晶核可能优先生长,形成柱状天青石(图 7c)。随着晶体生长的进行,一方面晶体继续沿着柱状晶体的长轴方向生长,另一方面在柱体表面的某些位置会形成局部浓度较高的团聚点 (Angerhöfer, 1995),导致纳米晶粒在柱状晶体的两侧逐渐隆起,形成了树突状(图 7d)。当纳米晶粒继续聚集和生长时,“树枝”开始成形。这与树木的生长模式类似,树枝在某一点发生过度生长,导致树枝状天青石的形成(图 7e、7f)。

3.4 地质意义

Abidi 等 (2012) 对突尼斯 Ain Allega 和 El Agui-ba 重晶石-天青石矿床的研究发现,矿石矿物存在热液蚀变、溶解和角砾岩化作用。结合天青石流体包裹体研究,本文认为两个矿床中的天青石都可能形成于盆地卤水与岩浆-大气流体的混合,并且在这两个矿体中都出现了树枝状天青石(图 8a),这与

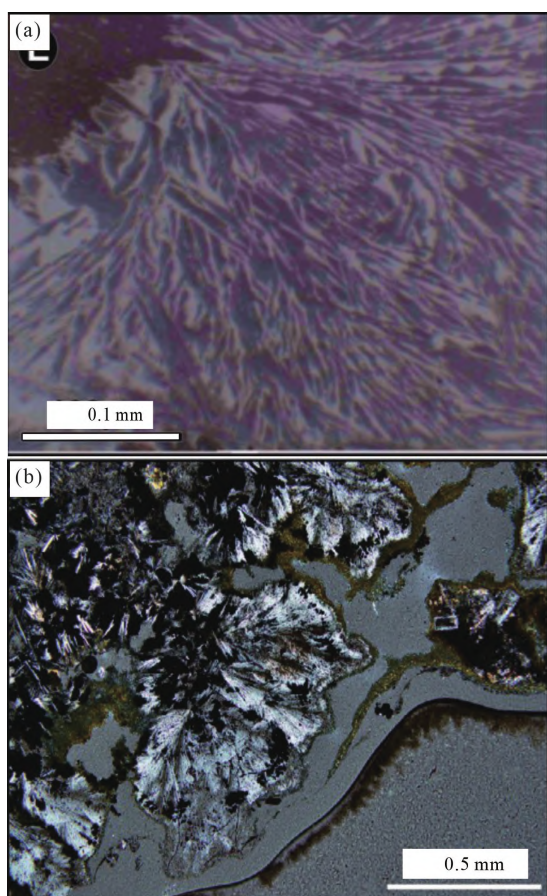


(a) 高温下 Na_2SO_4 与 SrCl_2 溶液的混合; (b) 粒状天青石晶体; (c) 柱状天青石晶体; (d) 晶体的树突开始发育; (e) 树枝开始生长; (f) 树枝状天青石发育完成

图 7 树枝状天青石晶体形貌形成过程的示意图

Fig. 7 A schematic diagram for the formation process of dendritic morphology of celestite crystal

本研究在 $[\text{SO}_4^{2-}]:[\text{Sr}^{2+}]$ 摩尔比为 2:8 和 3:7 的高温原位混合实验中合成的树枝状天青石相似(图 2e)。此外,Wang 等(2021)采用相同的实验方法对重晶石的形貌特征进行了水热晶体生长实验研究,结果显示树枝状重晶石仅出现在 Ba^{2+} 相对于 SO_4^{2-} 过量($[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ 摩尔比大于 1)的高温原位混合实验中,且与 Juan de Fuca Ridge 热液喷口流体混合形成的树枝状重晶石的形貌特征相似(图 8b)(Jamieson et al., 2016)。天青石和重晶石是完全类质同象矿物,因此树枝状可能是重晶石-天青石固溶体系列矿物的重要形貌标型特征,指示着高温下阳离子相对于阴离子过量的流体混合作用。



(a)天然树枝状天青石(Abidi et al., 2012);

(b)天然树枝状重晶石(Jamieson et al., 2016)

图 8 天然树枝状天青石(a)和重晶石(b)的显微镜照片

Fig. 8 Micrographs of the natural dendritic celestite (a) and barite(b)

4 结论

本研究利用硫酸钠和氯化铯溶液,采用高温原位混合实验法、室温混合-室温生长实验法和室温混合-高温熟化生长实验法进行了合成天青石的实验。运用 SEM、XRD 和激光拉曼光谱对合成样品进

行了表征,研究结果表明:

(1)温度对天青石晶体的形貌具有重要影响。200 °C 条件下原位混合实验合成的天青石具有多种形貌,包括粒状、X 形、V 形、片状、树枝状和菱形晶体,而室温混合-室温生长与室温混合-高温熟化生长实验合成的天青石晶体形貌差异不大,主要为板状和双锥状晶体。

(2)对于 200 °C 条件下的原位混合实验,反应物配比对天青石的形貌具有重要影响,树枝状天青石仅出现在 Sr^{2+} 溶液相对于 SO_4^{2-} 溶液过量的条件,与树枝状重晶石形成的条件相同,表明树枝状晶形可能是重晶石-天青石类质同象固溶体系列矿物的重要形貌标型特征,指示着高温下阳离子相对于阴离子过量的流体混合作用。

参考文献 (References):

- Abidi R, Slim-Shimi N, Marignac C, Hatira N, Gasquet D, Renac C, Soumarin A, Gleeson S. 2012. The origin of sulfate mineralization and the nature of the BaSO_4 - SrSO_4 solid-solution series in the Ain Allega and El Aguiba ore deposits, Northern Tunisia. *Ore Geology Reviews*, 48: 165-179
- Angerhöfer M. 1995. Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat. Doctoral Thesis. Munich, Germany: Technical University of Munich
- Brown P L, Ekberg C, Ramebäck H, Hedström H, Matyskin A V. 2015. Solubility of radium and strontium sulfate across the temperature range of 0 to 300 °C. In: Merkel B J, Arab A (eds.). *Uranium-Past and Future Challenges*. Berlin: Springer, 553-564
- Chen Y H, Yu S C, Huang E, Lee P L. 2010. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies on celestite. *Physica B: Condensed Matter*, 405(20): 4386-4388
- Chernov A A, Lewis J. 1967. Computer model of crystallization of binary systems; Kinetic phase transitions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(11): 2185-2198
- Garcia M O, Hellebrand E. 2020. Celestine discovered in Hawaiian basalts. *American Mineralogist*, 105(1): 52-57
- Jamieson J W, Hannington M D, Tivey M K, Hansteen T, Williamson N M B, Stewart M, Fietzke J, Butterfield D, Frische M, Allen L, Cousens B, Langer J. 2016. Precipitation and growth of barite within hydrothermal vent deposits from the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173: 64-85
- Krumgalz B S. 2018. Temperature dependence of mineral solubility in water. Part 3. Alkaline and alkaline earth sulfates. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 47(2): 023101
- Li S W, Xu J H, Luo G S. 2007. Control of crystal morphology through supersaturation ratio and mixing conditions. *Journal of Crystal Growth*, 304(1): 219-224
- Liu S W, Yu J G, Cheng B, Zhao L, Zhang Q J. 2005. Facile fabrication of monodispersed mesoporous celestine particles with peanut-shaped morphology. *Journal of Crystal Growth*, 279(3-4): 461

-465

- Meakin P. 1983. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51(13): 1119-1122
- Murakami T, Umeda K, Sasaki S, Ouyang J H. 2006. High-temperature tribological properties of strontium sulfate films formed on zirconia-alumina, alumina and silicon nitride substrates. *Tribology International*, 39(12): 1576-1583
- Nafi A W, Taseidifar M, Pashley R M, Ninham B W. 2020. Controlled growth of strontium sulfate particles in aqueous solution: Inhibition effects of a bubble column evaporator. *Substantia*, 4(2S1): 95-107
- Sun J Y, Sun R D, Du H Y. 2012. Template-free hydrothermal synthesis of $\text{SrSO}_4:\text{Sm}^{3+}$ microrods and its electron trapping luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 516: 201-206
- Sun J Y, Di Q M, Han L, Xu Q G, Ma C L. 2014. Hydrothermal synthesis of $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ microcrystals with different morphologies and its luminescence properties. *Applied Mechanics and Materials*, 633-634: 341-344
- Voorhees P W. 1985. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1): 231-252
- Wang C Y, Zhou L, Zhang S, Wang L, Wei C W, Song W L, Xu L P, Zhou W G. 2021. Morphology of barite synthesized by in-situ mixing of Na_2SO_4 and BaCl_2 solutions at 200 °C. *Crystals*, 11(8): 962
- Wong D C Y, Jaworski Z, Nienow A W. 2001. Effect of ion excess on particle size and morphology during barium sulphate precipitation: An experimental study. *Chemical Engineering Science*, 56(3): 727-734
- 曹焯, 孙小虹, 唐尧, 王莹, 郑厚义, 宋崇宇. 2015. 中国锶(天青石)矿成矿规律概要. *地质论评*, 61(S1): 804-805
- 冯怡, 马天翼, 刘蕾, 袁忠勇. 2009. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究. *中国科学: 化学*, 39(9): 864-886
- 耿爱辉, 马艳梅, 李敏, 李芳菲, 崔启良. 2009. 天青石的等温状态方程和拉曼光谱研究. *原子与分子物理学报*, 26(4): 753-756
- 郭海丽. 2020. 新疆乌恰县帕恰布拉克天青石矿床热水沉积岩相特征及成因. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 韩松昊, 税鹏, 余超, 邱智垠. 2018. 中国锶资源现状及可持续发展建议. *科技通报*, 34(1): 1-5
- 黄琼, 赵珊茸. 2002. 枝晶研究的发展现状. *人工晶体学报*, 31(5): 486-489
- 李彩虹, 刘进荣, 袁希钢. 2005. 硫酸锶晶体生长动力学研究. *无机盐工业*, 37(3): 14-16
- 刘超, 赵汀, 王登红, 李建康. 2016. 中国锶矿产业发展现状与未来发展战略思考. *桂林理工大学学报*, 36(1): 29-35
- 刘虹志, 欧阳家虎, 李玉峰, 钟继勇. 2009. 多形性 SrSO_4 纳米粉体的制备与生长机制. *稀有金属材料与工程*, 38(S2): 1010-1013
- 马顺清, 李善平, 谢智勇, 潘彤, 白宗海, 陈静, 任华. 2012. 青海大风山天青石矿床地质特征及成因分析. *西北地质*, 45(3): 130-140
- 邱志惠, 阮青锋, 赵珊茸. 2008. 天青石晶体的生长工艺与特征研究. 见: 2008 全国功能材料科技与产业高层论坛论文集. 天津: 中国仪器仪表学会, 180-183
- 任静姝. 2021. 硫酸锶对镍基复合材料摩擦学性能的影响机制. 硕士学位论文. 西安: 西安石油大学
- 孙艳, 刘喜方, 王瑞江, 陈振宇, 李建康, 李善平, 赵芝. 2013. 青海大风山锶矿床中天青石的成分特征. *矿床地质*, 32(1): 148-156
- 王立明, 韦志仁, 吴峰. 2002. 水热条件下影响晶体生长的因素. *河北大学学报(自然科学版)*, 22(4): 345-350
- 徐兴国. 1991. 我国锶矿的成因类型及找矿方向. *化工地质*, (Z1): 20-28
- 薛天星. 1999. 中国(天青石)锶矿床概述. *化工矿产地质*, 21(3): 141-148
- 钟继勇, 欧阳家虎, 李玉峰. 2009. 化学沉淀法制备纳米片状 SrSO_4 粉体的工艺参数. *金属热处理*, 34(7): 1-4
- 朱创业. 1998. 重庆玉峡锶矿床中分散元素锶的超常富集机制. *矿物岩石地球化学通报*, 17(4): 255-257

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)