

金刚石压腔结合高速录像进行气-液体系中气相溶解、出溶动力学原位研究

赵 韬, 王世霞

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 利用水热金刚石压腔原位观测优势, 结合显微镜高速录像技术, 进行空气-H₂O 体系中气相溶解和出溶动力学实验研究。实验对金刚石压腔体系气泡生长、溶解过程进行原位实时记录, 根据录像文件分解的照片来精确确定反应时间和温度, 利用照片所记录的气泡半径随时间的变化来推算其体积生长参数和溶解程度。气-液相均一体系降温可促使气泡出溶, 降温速率不同, 观察到气泡出现的时间不同, 降温速率越大气泡出现越快, 气泡的生长受扩散作用控制。气-液平衡体系中, 气泡半径随温度的变化分为 3 个阶段: 初始升温阶段, 气泡半径随时间迅速减小; 中间阶段, 伴随温压降低导致的膨胀作用使气泡半径变化较小; 后期恒温阶段, 气泡继续溶解直至消失, 溶解速率低于初始阶段。多气泡体系溶解实验中: 初始升温阶段, 溶解速率与气泡半径不相关; 后期恒温阶段, 溶解速率与气泡半径负相关, 半径越小, 溶解速率越大。

关键词: 水热金刚石压腔; 高速录像; 气-液体系; 溶解出溶动力学

中图分类号: O 521.2 文献标志码: A

In-situ study of gas phase dissolution and exsolution kinetics by diamond anvil cell and high-speed video recording technique

ZHAO Tao, WANG Shixia

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The kinetics of gas phase dissolution and exsolution in air-liquid H₂O system was studied by in-situ observation of hydrothermal diamond anvil cell combined with high-speed video recording. The process of bubble growth and dissolution was recorded in situ. The reaction times and temperatures were determined accurately according to the photos decomposed from the video files. The volume growth parameters and dissolution degree of bubbles were calculated by the changes of bubble radii recorded with time. Cooling process of gas-liquid homogeneous system promoted bubble to dissolve, and the bigger cooling rate was, the faster bubble appeared. With temperature changes, the radius of bubbles which in the gas-liquid equilibrium system experienced three stages: the radii of bubbles decreased rapidly with time in the initial heating stage; the radii of bubbles varied slightly in the middle stage due to the expansion caused by the decrease of temperature and pressure; and then bubbles continued to

收稿日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (41403049)

第一作者: 赵 韬 (1995-), 男, 硕士。研究方向: 高压水化学及水处理技术。E-mail: 182692059@st.usst.edu.cn

通信作者: 王世霞 (1983-), 女, 讲师。研究方向: 水热金刚石压腔实验研究。E-mail: wangshixia@usst.edu.cn

dissolve until disappeared on the final stage which dissolution rate was smaller than that is in the initial stage. In the multi-bubbles system, the dissolution rates were not related to the radii of the bubbles at the initial heating stage, but negatively related to the radii of the bubbles at the final stage of dissolution to disappear: the smaller the radius, the larger the dissolution rate.

Keywords: *hydrothermal diamond anvil cell; high-speed video recording; gas-liquid system; kinetics of dissolution and exsolution*

火山喷发是岩浆水蒸气溶解出溶过程，其动力源自水蒸气从岩浆中出溶，溶蚀速率决定了火山喷发的力量和强度。气泡在液相体系中溶解出溶过程是相对简单的多相反应，气液相溶解和出溶动力学的研究对于爆发式火山喷发动力学追踪具有重要意义。气液两相体系中气相溶解和出溶的研究主要为水蒸气气泡从硅酸盐熔体中的出溶和生长^[1-2]，Liu 等^[1]建立了硅酸盐熔体中气泡的生长模型，结果表明，气泡的生长速率随温度、初始总 H₂O 量的增加而增加，随气泡尺寸的增加而略有增加。Martel 等^[2]利用光学显微镜和视频记录对硅熔体中的原位高压和高温气泡的生长进行了研究，并监测了气泡成核、气泡生长和玻璃化转变。当前研究较多集中于常温常压条件下气液体系中气相动力学反应、啤酒和香槟中气泡生长的化学动力学和物理动力学^[3-5]、海水内上升的 CO₂ 液滴的对流溶解^[6-10]、火山活动产生的 CO₂ 在熔岩湖中的溶解程度等^[11-17]。

温度和压力是影响气液两相中气相溶解和出溶的重要因素，但高温高压下气相溶解、出溶动力学研究较少，因此本文应用水热金刚石压腔，结合气液两相压力-温度轨迹的均一温度，追踪体系中气相溶解、出溶过程，得到气相出溶过程中气泡体积生长参数和气泡溶解过程中气泡体积变化与反应时间之间的良好的线性关系。

1 实验方法

水热金刚石压腔实验装置^[18-21]如图 1 所示。压腔主体部分由一对金刚石压砧和铱垫片组成，相对其他金属片，铱片具有弹性好、惰性强、高温时不易和样品体系发生反应等特点。体系使用电阻丝外加热法，体系温度由温控器测得并校正。

金刚石压腔中气体样品装样难度较大。但是对于空气-H₂O 体系，在金刚石压腔中装入压标物

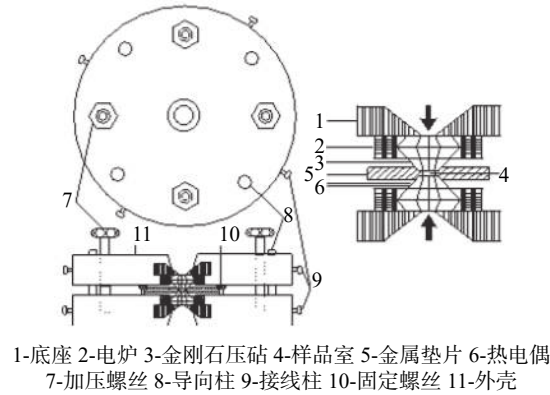


图 1 金刚石压腔实验装置

Fig. 1 Sketch of hydrothermal diamond anvil cell

质石英、蒸馏水，在密封过程中封入一定量的空气(主要成分为 78% 的 N₂ 和 21% 的 O₂)，即形成简单的多相体系，如图 2 所示。对装有气泡的液相实验体系进行升温降温调节，在重复升降温过程中，气泡消失的温度逐渐降低并趋于相同。重复升降温直至气泡消失的温度差在±1 ℃，记录此时的温度，即为该体系的均一温度 T_m ^[22]。

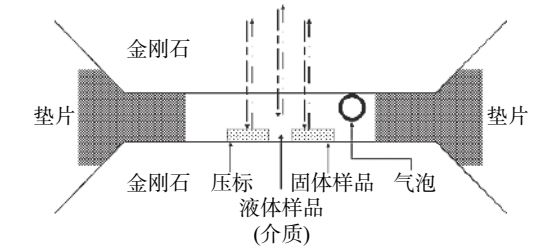


图 2 样品室

Fig.2 Sample chamber

高速录像技术是记录体系快速反应过程的唯一手段，本研究利用配置了摄像头的光学显微镜的高速录像技术对快速反应过程进行记录，如图 3 所示。高速录像设备分辨率为 33 帧/s，之后利用 GIF video gear 软件对录像文件进行分解，利用 Image-Pro Plus 软件对分解照片进行处理，如图 4 所示。应用 Image-Pro Plus 程序测得气泡面积 S ，进而推算出气泡半径 R 。同时也可以应用 Image-Pro Plus

程序测得气泡直径 D ，推算出气泡半径 R' 。表中显示 R 和 R' 之间的差值 ΔR 基本稳定在 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 左右，除最初气泡初生成时半径误差在 8%，其余结果显示半径误差均小于 5%。本研究选择应用测量气泡面积计算所得的气泡半径 R ，可进一步减小实验误差。

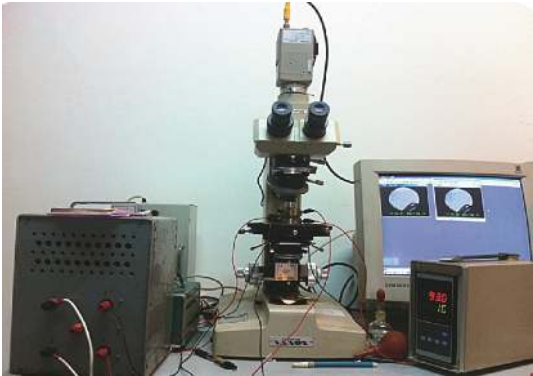


图3 光学显微镜高速录像装置
Fig.3 Apparatus of high-speed video with optical microscope

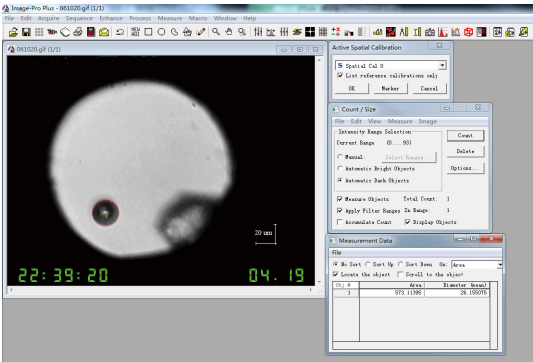


图4 Image-Pro Plus 程序分析气泡面积
Fig.4 Analysis of bubble area using Image-Pro Plus program

实验高速录像的分辨率为 33 帧/s，设置温度发生变化时即温度升高和降低的初始时刻 t_0 ，此时的照片号为 N_0 ，则对录像进行分解得到的照片 N 所经历的反应时间为

$$t = (N - N_0) / 33$$

研究根据高速录像得到的照片确定气泡出现和消失的时间，实验将达到均一温度的气-液相体系进行快速降温，并将降温过程中气泡出现的时间作为反应初始时间 $t=0\text{ s}$ 。利用 Image-Pro Plus 软件对照片中气泡面积和直径进行测量（如图 4 所示），通过计算得到气泡体积生长参数 $F=(V-V_0)/(V_e-V_0)$ 。式中： V_0 为初始气泡体积； V_e 为气泡生长达到平衡时的体积。

2 实验结果及讨论

达到均一温度的气-液相体系在降温过程中会重新生成气泡，气泡从液相中的出溶过程分为成核过程和生长过程。相同密度条件下的体系，降温速率不同，气泡出现的时间不同。表 1 实验结果显示，均一温度状态下降温速率越大，气泡出现所需的时间越短，因此气泡出溶实验中要控制降温速率和降温幅度。

表 1 不同冷却速率下气泡出现的时间
Tab.1 Appearance time of bubble with different cooling rates

初始均一 温度/℃	最低温 度/℃	达到最低温 度时间/s	冷却速率/ (℃·s ⁻¹)	气泡出现 时间/s
193.5	169.6	13.94	2.45	9.27
193.1	169.1	14.00	2.56	8.24
192.7	169.3	14.36	1.88	9.97
192.8	168.7	16.55	1.62	10.24
189.8	165.8	14.27	1.59	10.73
193.1	145.4	16.52	5.09	5.09
193.5	130.2	16.52	7.24	3.82

2.1 气-液体系中气相的出溶

图 5 为均一温度 $275.6\text{ }^\circ\text{C}$ 气-液体系下降温至气泡出溶的实验过程。初始均一温度 $275.6\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $1.6\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的降温速率降至过冷温度 $259.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，之后温度缓慢升高至 $259.7\text{ }^\circ\text{C}$ ，随后 18.85 s 时气泡出现并逐渐变大，气泡出溶增大过程释放热量使体系温度继续升高，至 $260.3\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持恒温，变化幅度 $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

气泡生长中各参数如表 2 所示。根据气泡出溶达到平衡之后的数据，计算平衡时体积 V_e 为 $10\,315\text{ }\mu\text{m}^3$ ，将气泡出现的时间作为初始时间 $t=0\text{ s}$ ，此时气泡的体积 V_0 为 $1\,251\text{ }\mu\text{m}^3$ （见表 2），可计算出气泡生长参数 $F=(V-V_0)/(V_e-V_0)$ 。应用 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 模型按照一级反应速率方程进行拟合^[23-25]，利用 $\ln[-\ln(1-F)]$ 对 $\ln t$ 作图，可得到气泡体积生长参数 F 与生长时间之间的关系，并进行线性拟合，结果如图 6 所示。

拟合结果显示，反应级数 n 为 0.455，与 Zhang 等^[26] ($n=0.551$) 在几个相同尺寸过氧化氢气泡生长过程中的拟合结果相近，进一步证明了气泡的生长很大程度上受扩散控制。

2.2 气-液体系中气相的溶解

对上述出溶并在 $260.3\text{ }^\circ\text{C}$ 达到气-液相平衡体



图 5 气相出溶过程中气泡随时间的变化

Fig.5 Changes of bubble with time during exsolution of gas phase

表 2 气泡生长过程中各参数

Tab.2 Data during the process of bubble growth

t/s	$\ln t$	$S/\mu\text{m}^2$	$R/\mu\text{m}$	$R'/\mu\text{m}$	$\Delta R/\mu\text{m}$	$V/\mu\text{m}^3$	F	$\ln[-\ln(1-F)]$
0		140.35	6.12	6.68	0.56	1 251	0	
0.03	-3.50	279.73	9.02	9.44	0.41	3 520	0.249 0	-1.250 7
0.09	-2.40	329.44	9.76	10.24	0.48	4 498	0.356 4	-0.819 6
0.15	-1.89	355.76	10.18	10.64	0.46	5 048	0.416 7	-0.618 0
0.21	-1.55	380.13	10.57	11	0.43	5 575	0.474 5	-0.440 8
0.27	-1.30	396.7	10.81	11.24	0.43	5 944	0.515 0	-0.323 6
0.33	-1.10	412.29	10.98	11.46	0.47	6 298	0.553 8	-0.214 4
0.39	-0.93	423.01	11.15	11.6	0.46	6 545	0.580 9	-0.139 5

续表 2

t/s	$\ln t$	$S/\mu\text{m}^2$	$R/\mu\text{m}$	$R'/\mu\text{m}$	$\Delta R/\mu\text{m}$	$V/\mu\text{m}^3$	F	$\ln[-\ln(1-F)]$
0.45	-0.79	434.71	11.34	11.76	0.43	6 818	0.610 9	-0.057 6
0.52	-0.66	438.61	11.37	11.82	0.45	6 910	0.621 0	-0.030 2
0.58	-0.55	441.53	11.40	11.86	0.45	6 979	0.628 6	-0.009 5
0.64	-0.45	445.43	11.46	11.91	0.45	7 072	0.638 8	0.018 1
0.70	-0.36	454.2	11.57	12.02	0.46	7 282	0.661 8	0.080 8
0.76	-0.28	460.05	11.63	12.1	0.47	7 423	0.677 3	0.123 2
0.82	-0.20	470.77	11.79	12.24	0.45	7 684	0.706 0	0.202 1
0.88	-0.13	480.52	11.92	12.37	0.45	7 924	0.732 3	0.276 0
0.94	-0.06	481.49	11.92	12.38	0.46	7 948	0.734 9	0.283 5
1.00	0	488.32	12.01	12.47	0.46	8 117	0.753 5	0.336 8
1.33	0.29	496.11	12.11	12.57	0.45	8 313	0.774 9	0.399 7
1.67	0.51	513.66	12.33	12.79	0.46	8 757	0.823 8	0.551 5
2.00	0.69	515.61	12.35	12.81	0.46	8 807	0.829 2	0.569 6
2.33	0.85	520.48	12.41	12.87	0.46	8 932	0.843 0	0.615 9
2.67	0.98	528.28	12.51	12.97	0.45	9 134	0.865 1	0.694 7
3.00	1.10	529.25	12.53	12.98	0.45	9 159	0.867 9	0.705 0
5.00	1.61	553.62	12.83	13.27	0.45	9 799	0.938 1	1.023 1
6.00	1.79	562.39	12.92	13.38	0.45	10 033	0.963 7	1.198 9
7.00	1.95	573.11	13.08	13.51	0.43	10 321	—	—
8.00	2.08	566.29	12.99	13.43	0.43	10 137	—	—
9.00	2.20	575.06	13.1	13.53	0.43	10 374	—	—
10.00	2.30	577.01	13.12	13.55	0.43	10 427	—	—

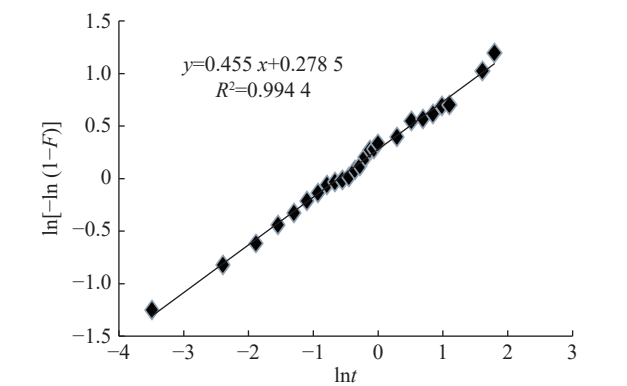


图 6 气相出溶过程中 $\ln[-\ln(1-F)]$ 与 $\ln t$ 的关系
Fig. 6 Relation of $\ln[-\ln(1-F)]$ and $\ln t$ during exsolution of gas phase

系的气泡进行气泡溶解过程实验。实验伊始以 1~2 ℃/s 升温速率使体系温度升高, 反应至 16 s 时, 体系温度升至 277.1 ℃, 此升温过程中气泡发生一定程度的溶解。随后以 0.05 ℃/s 速率降温, 反应至 30 s 时, 体系温度波动降至 276.2 ℃, 之后

保持体系恒温状态, 变化幅度±0.2 ℃, 直至气泡在 66 s 时消失。

气泡溶解过程中半径随时间的变化趋势如图 7 和表 3 所示。可见, 气泡半径随时间的变化规律在 16 s 前后有明显不同。16 s 之前, 气泡半径随

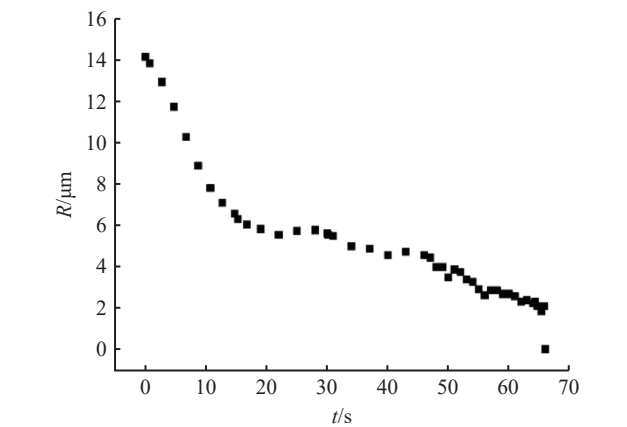


图 7 气泡溶解过程中半径随时间的变化
Fig. 7 Change of radius with time during bubble dissolution

表 3 气泡溶解过程中的半径变化

Tab.3 Changes of radius during bubble dissolution

<i>t</i> /s	瞬时温度/℃	<i>R</i> /μm	<i>t</i> /s	瞬时温度/℃	<i>R</i> /μm
0	260.3	14.16	48	276.5	3.98
0.7	261.4	13.85	49	276.6	3.98
2.7	264.6	12.94	50	276.6	3.48
4.7	268.3	11.74	51	276.6	3.86
6.7	271.8	10.27	52	276.6	3.74
8.7	274.8	8.88	53	276.6	3.39
10.7	276.2	7.80	54	276.6	3.25
12.7	276.8	7.09	55	276.6	2.89
14.7	277.0	6.57	56	276.6	2.61
15.27	277.1	6.3	57	276.6	2.84
16.7	277.0	6.02	58	276.6	2.84
19.0	276.8	5.82	59	276.5	2.67
22.0	277.0	5.54	60	276.5	2.67
25.0	276.6	5.73	61	276.5	2.55
28.0	276.5	5.76	62	276.3	2.30
30.0	276.2	5.6	63	276.3	2.36
30.18	276.4	5.54	64	276.3	2.23
31.0	276.3	5.49	64.33	276.3	2.30
34.0	276.6	4.98	64.67	276.3	2.08
37.0	276.5	4.86	65	276.3	2.08
40	276.6	4.56	65.33	276.3	1.85
43	276.3	4.73	65.67	276.3	2.08
46	276.2	4.56	65.82	276.3	2.08
47	276.3	4.42	66	276.3	0

时间迅速减小, 由初始的 14.16 μm 降至 6.02 μm; 16~31 s 之间, 气泡半径变化较小, 由 6.02 μm 降至 5.54 μm; 31 s 之后, 气泡半径随着时间继续降低, 但是变化速率明显低于 16 s 之前的速率, 直至 66 s 时气泡完全溶解。结合表 3 升温过程可知: 在 16 s 之前, 温度由 260.9 ℃ 升高至 277.1 ℃, 温度的升高伴随压力的升高, 使液相体系空气溶解度增加(体系中空气的不饱和度增加), 气泡溶解趋势增大, 气泡半径随时间快速降低, 溶解速率为 0.509 μm/s; 16~31 s 过程中, 体系温度降至 276.2 ℃, 温度降低了 0.9 ℃, 气泡的溶解伴随由于温度压力降低所造成的膨胀作用, 半径随时间变化不大; 31 s 之后, 体系温度(压力)保持恒定, 体系中空气溶解度不再发生变化, 气泡继续溶解, 但是溶

解速率明显低于 16 s 之前的, 为 0.157 μm/s。实验过程中气泡经历了 0~16 s 和 16~31 s 两个溶解过程, 结合 $F=(V-V_0)/(V_e-V_0)$, 利用 JMAK 方程对体积随时间的变化数据进行 $\ln[-\ln(1-F)]$ 对 $\ln t$ 作图, 分别得到两个溶解阶段 F 与 t 之间的关系, 并进行线性拟合, 结果如图 8 所示。

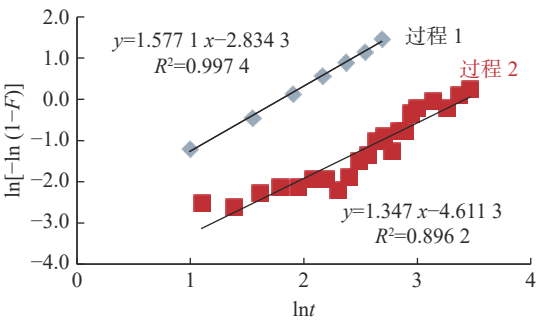


图 8 气相溶解过程中 $\ln[-\ln(1-F)]$ 与 $\ln t$ 的关系
Fig.8 Relation of $\ln[-\ln(1-F)]$ and $\ln t$ during dissolution of gas phase

拟合方程得到 16 s 之前的反应速率常数 k_1 为 0.215 s^{-1} , 31 s 之后的反应速率常数 k_2 为 0.0599 s^{-1} , 前者为后者的 3.6 倍。根据半径计算得到 16 s 前和 31 s 后的溶解速率分别为 0.509 μm/s 和 0.157 μm/s, 前者为后者的 3.24 倍。两种计算结果基本一致, 这表明随着体系温度变化的不同, 溶解阶段不同, 溶解反应速率不同。

2.3 多气泡体系溶解

对于单气泡体系, 不同温度变化阶段, 气泡溶解反应速率不同。对于多气泡体系来说, 除温度变化影响气泡溶解反应速率外, 气泡半径不同, 对其反应速率的影响也不同。本文就气泡半径对气泡溶解速率的影响进行了进一步研究。图 9 为含有不同初始半径的 3 个气泡的水溶液体系。气泡 1, 2, 3 的初始半径分别为 7.70, 6.95, 6.30 μm。实验伊始, 体系缓慢升温至 226 ℃, 3 个不同半径的气泡均发生了一定程度的溶解; 随后, 体系缓

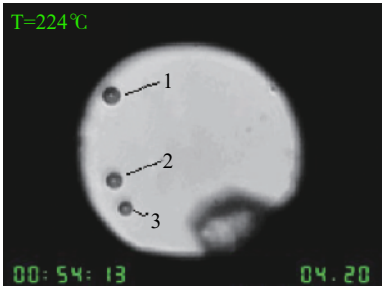


图 9 3 个气泡的多气泡体系
Fig. 9 Multi-bubble system with three bubbles

慢降至 224 ℃，并保持恒温状态，直至气泡完全溶解。

图 10 为初始半径不同的 3 个气泡的半径随反应时间的变化趋势。可以看出，0~10 s 反应过程中，随着体系温度的缓慢升高，3 个气泡的半径均随时间变化线性减小，对前 10 s 的半径大小随时间变化的数据进行拟合，得到结果如下：

$$R_1=-0.015\ 2t+7.70$$
$$R_2=-0.014\ 5t+6.95$$
$$R_3=-0.018\ 4t+6.30$$

结果显示，在 0~10 s 升温过程中，气泡快速溶解，半径大小对气泡溶解速率影响较小，不同半径气泡的半径随时间的减小速率为 0.15~0.18 μm/s，变化速率相近。经过 0~10 s 的快速溶解后，气泡 1，2，3 的半径分别为 6.60，5.60，4.50 μm。在随后的 10~36 s 过程中，体系经过缓慢降温直至恒温 224 ℃，半径随反应时间呈现非线性关系，伴随着体系温度压力降低造成的膨胀作用，气泡半径随时间变化不大。在之后的 36 s 至气泡消失过程中，通过利用 JMAK 模型对体积随时间的变化进行拟合，结果如表 4 所示。可见，随着气泡半径的减小，气泡溶解速率常数 k 逐渐变大，即气泡半径越小，溶解速率越大。

综上结果表明，对多气泡溶解体系，在初始

升温快速溶解阶段，气泡溶解速率基本一致，半径对溶解速率的影响较小。后期恒温气泡缓慢溶解消失阶段，气泡半径对溶解速率的影响较大。

3 结 论

将金刚石压砧和高速摄像技术相结合，进行气液体系中的气相溶解和出溶动力学过程的原位研究，建立了气相溶解和出溶动力学模型。气泡从液相中的出溶过程分为成核过程和生长过程。空气-H₂O 体系溶解和出溶动力学实验结果表明：在不同冷却速率下，气泡出溶所需的时间不同，冷却速率越大，气泡出溶所需时间越短。气液体系中，气泡溶解经历快速溶解、稳定溶解和缓慢溶解消失 3 个阶段，快速溶解和缓慢溶解消失过程可用气泡出溶动力学模型标定。此外，对多气泡体系进行升温溶解实验，结果表明：快速溶解阶段，半径对溶解速率影响较小，不同半径气泡的溶解速率相近；缓慢溶解消失阶段，气泡的半径和溶解速率之间存在相关性，半径越小，溶解速率越大。

参考文献：

[1] LIU Y, ZHANG Y X. Bubble growth in rhyolitic melt[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 181(1/2): 251–264.

[2] MARTEL C, BUREAU H. In situ high-pressure and high-temperature bubble growth in silicic melts[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 191(1/2): 115–127.

[3] SHAFER N E, ZARE R N. Through a beer glass darkly[J]. Physics Today, 1991, 44(10): 48–52.

[4] LIGER-BELAIR G. Uncorked: the science of champagne[M]. Princeton: Princeton University Press, 2004: 1–152.

[5] ZHANG Y X, XU Z J. "Fizzics" of bubble growth in beer and champagne[J]. Elements, 2008, 4(1): 47–49.

[6] BREWER P G, PELTZER E T, FRIEDERICH G, et al. Experimental determination of the fate of rising CO₂ droplets in seawater[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(24): 5441–5446.

[7] DUNK R M, PELTZER E T, WALZ P M, et al. Seeing a deep ocean CO₂ enrichment experiment in a new light: laser Raman detection of dissolved CO₂ in seawater[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(24): 9630–9636.

[8] RIESTENBERG D E, TSOURIS C, BREWER P G, et al. Field studies on the formation of sinking CO₂ particles for

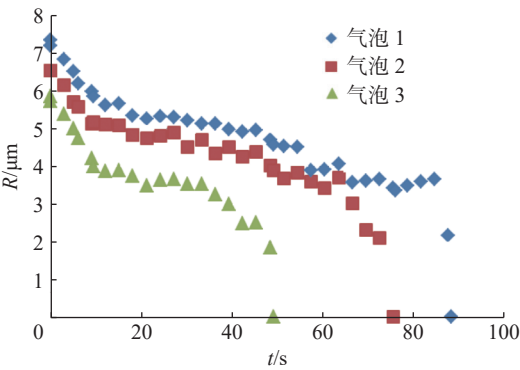


图 10 3 个气泡在不同溶解阶段的半径变化
Fig. 10 Radius change of three bubbles in different dissolution stages

表 4 在最终溶解阶段不同半径气泡的溶解速率
Tab.4 Dissolution rates of bubbles with different radius in final dissolution stage

$R/\mu\text{m}$	n	$n\ln k$	$\ln k$	k/s^{-1}
6.30	1.33	-5.156 3	-3.871 1	0.020 8
5.60	1.34	-4.755	-3.551 2	0.028 7
4.50	1.40	-4.390	-3.133 5	0.043 5

- ocean carbon sequestration: effects of injector geometry on particle density and dissolution rate and model simulation of plume behavior[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7287–7293.
- [9] ZHANG Y X. Fate of rising CO₂ droplets in seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7719–7724.
- [10] WHITE S N, BREWER P G, PELTZER E T. Determination of gas bubble fractionation rates in the deep ocean by laser Raman spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 99(1/4): 12–23.
- [11] FUJIOKA M, KOTA T, MATOBA M, et al. Effective *ex-situ* fabrication of f-doped SmFeAsO wire for high transport critical current density[J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(6): 063102.
- [12] CAUDRON C, MAZOT A, BERNARD A. Carbon dioxide dynamics in Kelud volcanic lake[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2012, 117(B5): B05102.
- [13] TAMBURELLO G, AGUSTO M, CASELLI A, et al. Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013–2014[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2015, 120(9): 6071–6084.
- [14] ANDRA D, VIVEIROS F, VIRGILIO C, et al. Estimation of the CO₂ flux from Furnas volcanic Lake (São Miguel, Azores)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, 315: 51–64.
- [15] ANDRADE C, VIVEIROS F, CRUZ J V, et al. CO₂ fluxes of two lakes in volcanic caves in the Azores, Portugal[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 102: 218–228.
- [16] HASSELLE N, ROUWET D, AIUPPA A, et al. Sulfur degassing from steam-heated Crater lakes: El Chichón (Chiapas, Mexico) and Viti (Iceland)[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(15): 7504–7513.
- [17] SUN Y T, GUO Z F, LIU J Q, et al. CO₂ diffuse emission from maar lake: an example in Changbai volcanic field, NE China[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2018, 349: 146–162.
- [18] MAO H K, BELL P M. Carnegie institute Washington yearbook[M]. Washington DC: Carnegie Institute of Washington, 1975, 74: 402–405.
- [19] MAO H K, BELL P M. Carnegie institute Washington yearbook[M]. Washington DC: Carnegie Institute of Washington, 1978, 77: 904–908.
- [20] BASSETT W A, SHEN A H, BUCKNUM M, et al. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200°C[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64(8): 2340–2345.
- [21] BASSETT W A. The birth and development of laser heating in diamond anvil cells[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(2): 1270–1272.
- [22] SCHMIDT C, ZIEMANN M A. In-situ Raman spectroscopy of quartz: a pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(11/12): 1725–1734.
- [23] BARMAK K. A Commentary on: "reaction kinetics in processes of nucleation and growth"[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41(11): 2711–2775.
- [24] KHANNA Y P, TAYLOR T J. Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1988, 28(16): 1042–1045.
- [25] WANG S X, LU K J, WANG T, et al. A method for isotope exchange kinetics in mineral-water system—an in-situ study on oxygen isotope exchange in Na₂CO₃-H₂O system[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 241: 118648.
- [26] 张有学. 地球化学动力学 [M]. 倪怀玮, 王皓越, 刘洋, 等译. 北京: 高等教育出版社, 2010.

(编辑: 董 伟)