



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113860320 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202111112213.X

(22) 申请日 2021.09.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113860320 A

(43) 申请公布日 2021.12.31

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 胡海英 代立东

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100
专利代理师 商小川

(51) Int. Cl.
C01B 33/26 (2006.01)
B01J 3/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101164754 A, 2008.04.23

CN 101570408 A, 2009.11.04

CN 107337426 A, 2017.11.10

CN 110082174 A, 2019.08.02

US 2011/0048286 A1, 2011.03.03

审查员 郑超

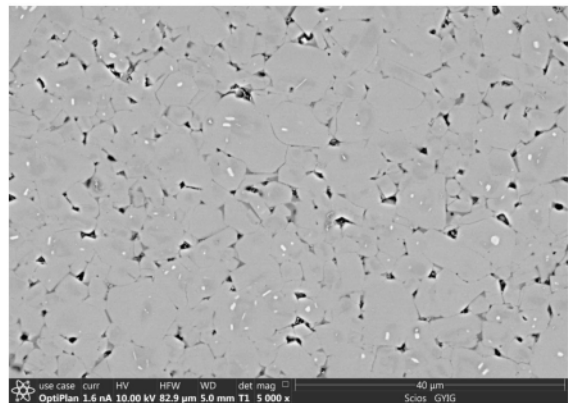
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,它包括:根据斜长石固溶体中钠长石和钙长石的摩尔比为4:1,分别称出钠长石和钙长石化学计量比对应重量的初始原料,并用玛瑙研钵在酒精中研磨混合均匀后在烘箱中干燥;高温下斜长石玻璃合成;将装有斜长石玻璃的铂金坩埚在压片机上把斜长石玻璃粉碎后,放入高频振动球磨机,研磨成颗粒均匀的粉末,之后放入烘箱中烘干;子母紫铜管制备;含水样品组装;高温高压合成组装;把组装块放置在六面顶压机上在高温高压条件下进行含水样品合成得到成品;解决了现有技术合成含水斜长石固溶体时合成技术样品尺寸受限,样品水含量控制不精,实验成本较高等技术问题。



1. 一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,它包括:

步骤1、根据斜长石固溶体中钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的摩尔比,分别称出钠长石和钙长石化学计量比对应重量的初始原料为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 的氧化物粉末,并用玛瑙研钵在酒精中研磨混合均匀,之后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥;

步骤2、高温下斜长石玻璃合成:将步骤1的混合物粉末压成 $\Phi 13 \times 2\text{mm}$ 圆柱形,将样品置于铂金坩埚中,放入高温炉子中进行去碳反应,得到高温下斜长石玻璃;

步骤3、将装有斜长石玻璃的铂金坩埚在压片机上把斜长石玻璃粉碎后,放入高频振动球磨机,研磨成颗粒均匀的粉末,之后放入烘箱中烘干;所述颗粒粒度为 $5-10\ \mu\text{m}$;

步骤4、子母紫铜管制备:制备内径为 $6\ \text{mm}$,壁厚为 $0.5\ \text{mm}$,高度 $12\ \text{mm}$,一端底厚为 0.5 的紫铜内管一;制备内径为 $7.05\ \text{mm}$,壁厚为 $0.5\ \text{mm}$,高度为 $12.5\ \text{mm}$,一端底厚为 $0.5\ \text{mm}$ 的紫铜外管二;

步骤5、含水样品组装:用 $0.05\ \text{mm}$ 厚的金箔卷成管放入紫铜内管一中,底部放入相同厚度的金箔圆片,将步骤3制备的斜长石玻璃粉末装入步骤4制备的紫铜内管中,用移液枪加入蒸馏水或去离子水之后压实样品粉末,并用金箔圆片封住;将步骤4制备的内径为 $7.05\ \text{mm}$ 的紫铜外管二与装好样品的紫铜内管一倒扣,并用激光焊接机把两个铜管的接口处密封;用移液枪加入蒸馏水或去离子水时,水的量为: $0.1-0.5\ \mu\text{L}$;

步骤6、高温高压合成组装:将步骤5中的密封紫铜管置于四周由h-BN管和h-BN堵头传压介质组成的高温高压组装块中;

步骤7、把组装块放置在六面顶大压机上,在高温高压条件下进行含水样品合成;在高温高压条件下进行含水样品合成的方法为:在温度为 $1100-1200\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 $1-2\ \text{GPa}$ 条件下进行含水样品合成;反应时间为 $6-10\ \text{h}$;

步骤8、步骤7完成后,关掉加热电流淬火降温,之后缓慢降压至常温,得到成品。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,其特征在于:高温炉子中进行去碳反应的方法为:在 $1000-1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下去碳反应 $10-12\text{h}$,之后把温度升到 $1600\text{ }^\circ\text{C}$,让混合物熔融成玻璃态之后温度降低至室温;所述高温炉子为密闭的高温炉。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,其特征在于:步骤3所述在烘箱中烘干的方法为:在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,烘干时间两个小时;烘干后一直放在烘箱中干燥直到样品组装时才取出。

4. 根据权利要求1所述的一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,其特征在于:步骤6所述高温高压合成组装的方法为:

步骤6.1、h-BN管的制作:把直径为 $11\ \text{mm}$ 的h-BN棒在车床上加工成内径为 $\Phi 8\ \text{mm}$,外径为 $\Phi 11\ \text{mm}$ 的h-BN管,之后用砂纸打磨内径,将装有样品的密封紫铜放入h-BN管中,两端用 $\Phi 11\ \text{mm}$ 、厚度为 $2\ \text{mm}$ 的h-BN圆片封堵;

步骤6.2、加热器的制作:在车床上加工出内径为 $\Phi 11\ \text{mm}$ 、外径为 $13\ \text{mm}$ 、高度为 $32.5\ \text{mm}$ 的石墨加热炉;

步骤6.3、叶腊石的加工:选取一块边长为 $32.5\ \text{mm}$ 的立方叶腊石块,在中心打一个 $\Phi 13\ \text{mm}$ 的圆形通孔;

步骤6.4、组装:石墨加热炉置于叶腊石块中,之后把装有样品的紫铜密封管放入碳化硼管中,并一起置于石墨加热炉中,两头分别依次用氮化硼堵头和叶腊石堵头密封;

步骤6.5、在叶腊石块的棱中间钻一小孔,放置可直接接触样品铜管的热电偶,用来准确控制实验温度。

5.根据权利要求1所述的一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,其特征在于:还包括:

步骤9、将步骤8中的样品取出,用金刚石线切割机切开紫铜管,取出样品后,表面打磨后成圆柱形,用于相关的物理性质测量;

步骤10、步骤9获得的样品进行粉末XRD测量,获得结果经分析对比,确定样品为斜长石晶体,为三斜晶系,空间群为C- $\bar{1}$;获得的样品切一薄片,双面打磨后厚度为300 μm ,之后用傅里叶红外光谱仪器测量样品的水含量和分布,结果显示样品出现了结构水的特征峰且分布均匀。

一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高温高压实验地球化学研究领域,尤其涉及一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法。

背景技术

[0002] 斜长石为地壳主要的名义无水矿物,通常含有少量的以OH和H₂O形式存在的结构水,其含量从几十到上千ppm。水的存在不但影响着斜长石的物理和化学性质,比如机械、弹性性质、电导率、热导率、元素的扩散、Al/Si的有序/无序等,含水的斜长石对研究中下地壳水的循环、地壳的形成和演变、岩石圈的稳定性和流变结果具有重要的意义。

[0003] 天然斜长石中的水含量范围有限,水含量的变化常与温度、压力、氧逸度等因素有关。如采用天然样品开展水含量与斜长石的物理性质和化学行为相关性的研究,将可能会受到天然样品中有限水含量变化的限制,很难保证开展此类研究工作的准确性和可信性。实验合成不同水含量的斜长石是解决此问题的有效方法。目前,名义无水矿物的含水合成实验主要采用以下两种方式:(1)滑石和氢氧镁石为水源;这两种含水矿物加入到样品的两端,在高温高压下他们发生脱水反应释放出的水流体通过扩散进入到样品里,以此来合成含水样品。通过调节滑石和氢氧镁石重量比,来控制它们脱水发生后释放的水流体含量,从而实现合成样品中的水含量变化。(2)蒸馏水或去离子水为水源;加一定量的蒸馏水到装有样品的金属管中,之后焊接密封金属管,在高温高压下,让自由水扩散到样品的晶格中。方法(1)由于样品中水的进入是通过滑石和氢氧镁石高温脱水扩散,直接接触滑石和氢氧镁石的样品两端的水含量可能高于样品中间,会导致样品纵截面上水含量的不均匀。因此,该方法限于较小的含水样品合成,意味着含水样品的尺寸会受到限制。方法(2)用的是水流体为水源,在样品组装过程加入的水量也容易精确计算,且加入的水会均匀的分布到样品颗粒周围,合成后样品中的水含量会均匀分布,且合成样品尺寸不受限制。该方法采用单囊或双囊金属管(金管或铂金管)来封装样品,其金属管壁通常比较薄,在样品管焊接过程中容易密封不严,样品中的水在高温高压合成过程中发生泄露。同时,在激光焊接密封过程中也可能会焊穿金属管,导致样品中的水高温蒸发丢失,很难保证合成后样品中的水含量为目标值。此外,金管或铂金管成本较高,尺寸需要定制,加工周期长等缺点。

[0004] 综上所述,目前现有的人工合成含水样品方法都各自存在一定的缺点,如合成尺寸太小、合成样品中水含量控制不准、实验成本较高等。

发明内容:

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,以解决现有技术合成含水斜长石固溶体时合成技术样品尺寸受限,样品水含量控制不精,实验成本较高等技术问题。本发明技术方案是:

[0006] 一种高温高压下合成含水斜长石固溶体的方法,它包括:

[0007] 步骤1、根据斜长石固溶体中钠长石(NaAlSi₃O₈)和钙长石(CaAl₂Si₂O₈)的摩尔比,

分别称出钠长石和钙长石化学计量比对应重量的初始原料为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 的氧化物粉末,并用玛瑙研钵在酒精中研磨混合均匀,之后在 200°C 烘箱中干燥;

[0008] 步骤2、高温下斜长石玻璃合成:将步骤1的混合物粉末压成 $\Phi 13 \times 2\text{mm}$ 圆柱形,将样品置于铂金坩锅中,放入高温炉子中进行去碳反应,得到高温下斜长石玻璃;

[0009] 步骤3、将装有斜长石玻璃的铂金坩锅在压片机上把斜长石玻璃粉碎后,放入高频振动球磨机,研磨成颗粒均匀的粉末,之后放入烘箱中烘干;所述颗粒粒度为 $5-10\mu\text{m}$;

[0010] 步骤4、子母紫铜管制备:制备内径为 6mm ,壁厚为 0.5mm ,高度 12mm ,一端底厚为 0.5 的紫铜内管一;制备内径为 7.05mm ,壁厚为 0.5mm ,高度为 12.5mm ,一端底厚为 0.5mm 的紫铜外管二;

[0011] 步骤5、含水样品组装:用 0.05mm 厚的金箔卷成管放入紫铜内管一中,底部放入相同厚度的金箔圆片,将步骤3制备的斜长石玻璃粉末装入步骤4制备的紫铜内管中,用移液枪加入蒸馏水或去离子水之后压实样品粉末,并用金箔圆片封住;将步骤4制备的内径为 7.05mm 的紫铜外管二与装好样品的紫铜内管一倒扣,并用激光焊接机把两个铜管的接口处密封;

[0012] 步骤6、高温高压合成组装:将步骤5中的密封紫铜管置于四周由h-BN管和h-BN堵头传压介质组成的高温高压组装块中;

[0013] 步骤7、把组装块放置在六面顶大压机上,在高温高压条件下进行含水样品合成;

[0014] 步骤8、步骤7完成后,关掉加热电流淬火降温,之后缓慢降压至常温,得到成品。

[0015] 高温炉子中进行去碳反应的方法为:在 $1000-1200^\circ\text{C}$ 下去碳反应 $10-12\text{h}$,之后把温度升到 1600°C ,让混合物熔融成玻璃态之后温度降低至室温;所述高温炉子为密闭的高温炉。

[0016] 步骤3所述在烘箱中烘干的方法为:在 100°C 烘箱中烘干,烘干时间两个小时;烘干后一直放在烘箱中干燥直到样品组装时才取出。

[0017] 步骤7所述在高温高压条件下进行含水样品合成的方法为:在温度为 $1100-1200^\circ\text{C}$,压力为 $1-2\text{GPa}$ 条件下进行含水样品合成;反应时间为 $6-10\text{h}$ 。

[0018] 步骤6所述高温高压合成组装的方法为:

[0019] 步骤6.1、h-BN管的制作:把直径为 11mm 的h-BN棒在车床上加工成内径为 $\Phi 8\text{mm}$,外径为 $\Phi 11\text{mm}$ 的h-BN管,之后用砂纸打磨内径,将装有样品的密封紫铜放入h-BN管中,两端用 $\Phi 11\text{mm}$ 、厚度为 2mm 的h-BN圆片封堵;

[0020] 步骤6.2、加热器的制作:在车床上加工出内径为 $\Phi 11\text{mm}$ 、外径为 13mm 、高度为 32.5mm 的石墨加热炉;

[0021] 步骤6.3、叶腊石的加工:选取一块边长为 32.5mm 的立方叶腊石块,在中心打一个 $\Phi 13\text{mm}$ 的圆形通孔;

[0022] 步骤6.4、组装:石墨加热炉置于叶腊石块中,之后把装有样品的紫铜密封管放入碳化硼管中,并一起置于石墨加热炉中,两头分别依次用氮化硼堵头和叶腊石堵头密封;

[0023] 步骤6.5、在叶腊石块的棱中间钻一小孔,放置可直接接触样品铜管的热电偶,用来准确控制实验温度。

[0024] 它还包括:

[0025] 步骤9、将步骤8中的样品取出,用金刚石线切割机切开紫铜管,取出样品后,表面

打磨后成圆柱形,用于相关的物理性质测量;

[0026] 步骤10、步骤9获得的样品进行粉末XRD测量,获得结果经分析对比,确定样品为斜长石晶体,为三斜晶系,空间群为C-1;

[0027] 步骤10、获得的样品切一薄片,双面打磨后厚度为300 μm ,之后用傅里叶红外光谱仪器测量样品的水含量和分布,结果显示样品出现了结构水的特征峰且分布均匀。

[0028] 步骤5所述用移液枪加入蒸馏水或去离子水时,水的量为:0.1-0.5 μl 。

[0029] 本发明的有益效果:

[0030] 本发明采用了金箔卷成直筒作为直接接触样品的内管,替代了常用的金管或铂金管,降低了成本且制作简单,不受制定贵金属管的尺寸限制,可随意卷成不同尺寸的样品管;同时,金箔管外面的紫铜管加工方便,成本非常低,且一定厚度带底的子母铜管套在一起并焊接,可完全密封住样品中的水,避免焊接过程和高温高压合成过程中水的丢失导致的样品水含量控制精确;合成出的样品尺寸较大,根据测量需求可打磨成多种尺寸,用于各种分析测试。合成的含水斜长石样品有样品尺寸大、颗粒大小均匀、纯度高、水分布均匀等特点,为实验研究其物理性质、地球化学行为及中下地壳水的循环提供重要的样品支撑。

[0031] 解决了现有技术合成含水斜长石固溶体时合成技术样品尺寸受限,样品水含量控制不精,实验成本较高等技术问题。

附图说明:

[0032] 图1为制备出来的含水斜长石扫描电镜图。

具体实施方式:

[0033] 实施例:一种在高温高压合成含水斜长石固溶体 ($\text{An}_{20}, \text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_8$) 的方法,包括以下步骤:

[0034] 步骤1、根据斜长石固溶体中钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 和钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 的摩尔比为4:1,分别称出钠长石和钙长石化学计量比对应重量的初始原料为 Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2CO_3 和 CaCO_3 高纯的氧化物粉末,并用玛瑙研钵在酒精中研磨混合均匀,之后在200 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥4h;

[0035] 本发明上述氧化物原料的选取,是基于这些原料成分比较简单,而且不会参入一些杂质元素,而且价格便宜;同时确保不具有腐蚀性,保证安全;不像一些酸碱试剂,在制备过程中会产生腐蚀性。

[0036] 步骤2、高温下斜长石玻璃合成:为了获得纯净的玻璃样品,避免初始原料残余,先用压片机将步骤1的混合物粉末压成 $\Phi 13 \times 2\text{mm}$ 圆柱形,使得原料接触更紧密,在高温下反应更充分,生成纯玻璃相;有助于各初始原料紧密接触后高温反应更充分,之后将样品置于铂金坩锅中,放入高温炉子中,在1000-1200 $^\circ\text{C}$ 下去碳反应10-12h,之后把温度升到1600 $^\circ\text{C}$,让混合物熔融成玻璃态,之后温度降低为室温;由于本发明在密闭的高温炉中进行去碳反应,确保降温过程中不会有杂质、水分的引入;确保了透明、无气泡和无残余反应物的均匀玻璃的制备。

[0037] 步骤3、斜长石玻璃粉末制备:步骤2后得到了透明、无气泡和无残余反应物的均匀玻璃,将装有透明斜长石玻璃的铂金坩锅在压片机上把玻璃粉碎后,放入高频振动球磨机,

研磨成颗粒均匀的粉末,颗粒粒度为5-10 μm ;之后放入100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,一般烘两个小时左右就干燥了,本发明一直放在烘箱干燥直到样品组装时才取出。

[0038] 步骤4、子母紫铜管制备:制备内径为6mm,壁厚为0.5mm,高度12mm,一端底厚为0.5的紫铜内管一;制备内径为7.05mm,壁厚为0.5mm,高度为12.5mm,一端底厚为0.5mm的紫铜外管二;根据样品尺寸的大小需要设置不同尺寸大小的子母紫铜管来匹配样品尺寸。

[0039] 步骤5、含水样品组装:用0.05mm厚的金箔卷成管放入步骤4加工好的紫铜内管一中,底部放入相同厚度的金箔圆片,将步骤3制备的斜长石玻璃粉末装入步骤4制备的紫铜内管中,为了合成不同水含量的斜长石,用移液枪加入0.1-0.5 μl 的蒸馏水或去离子水;根据加入水的量的不同,可以得到不同含水率的斜长石固溶体。

[0040] 组装时水分布在样品粉末颗粒表面,形成吸附水,之后压实样品粉末,水具有流动性,压实样品粉末后吸附水在会均匀存在样品颗粒之间;并用金箔圆片封住;将步骤4制备的内径为7.05mm的紫铜外管二与装好样品的紫铜内管一倒扣,并用激光焊接机把两个铜管的接口处密封;

[0041] 步骤6、高温高压合成组装:将步骤5中的密封紫铜管置于四周由h-BN管和h-BN堵头传压介质组成的高温高压组装块中,h-BN是六方氮化硼;之后把组装块放置在六面顶大压机上,在温度为1100-1200 $^{\circ}\text{C}$,压力为1-2GPa条件下进行含水样品合成,其反应时间为6-10h;吸附水的斜长石玻璃转变成含水的斜长石晶体需要在本发明上述高温高压条件下才能合成出来。在高温高压合成过程中,使得吸附水会进入样品晶格中,形成结构水,占据晶格位置。本发明所列的温度、压力和时间即为合成条件,这些条件是合成成功的关键参数。

[0042] 步骤6所述高温高压合成装置中涉及h-BN管、加热器、传介质叶腊石块加工以及这些材料的组装,具体操作包括:

[0043] 步骤6.1、h-BN管的制作:把直径为11mm的h-BN棒在车床上加工成内径为 Φ 8mm,外径为 Φ 11mm的h-BN管,之后用砂纸稍稍打磨内径,将装有样品的密封紫铜放入h-BN管中,两端用 Φ 11mm、厚度为2mm的h-BN圆片;

[0044] 步骤6.2、加热器的制作:在车床上加工出内径为 Φ 11mm、外径为13mm、高度为32.5mm的石墨加热炉;

[0045] 步骤6.3、叶腊石的加工:选取一块边长为32.5mm的立方叶腊石块,在中心打一个 Φ 13mm的圆形通孔;

[0046] 步骤6.4、组装:石墨加热器置于叶腊石块中,之后把装有样品的紫铜密封管放入碳化硼管中,并一起置于石墨管中,两头分布依次用氮化硼堵头和叶腊石堵头密封。

[0047] 步骤6.5、在叶腊石块的棱中间钻一小孔,放置可直接接触样品铜管的热电偶,用来准确控制实验温度;

[0048] 步骤7、步骤6完成后,关掉加热电流淬火降温,之后缓慢降压;

[0049] 步骤8、将步骤7中的样品取出,用金刚石线切割机切开紫铜管,取出后的样品表面打磨后成圆柱形,可用于相关的物理性质测量,如电性、弹性和热力学性质的测量;

[0050] 步骤9、步骤8获得的样品进行粉末XRD测量,获得结果经分析对比,确定样品为斜长石晶体,其为三斜晶系,空间群为C- $\bar{1}$;

[0051] 步骤10、步骤8获得的样品切一块小薄片,双面打磨后厚度为300 μm 左右,之后用傅里叶红外光谱仪器测量样品的水含量和分布,结果显示样品出现了结构水的特征峰且分布

均匀。

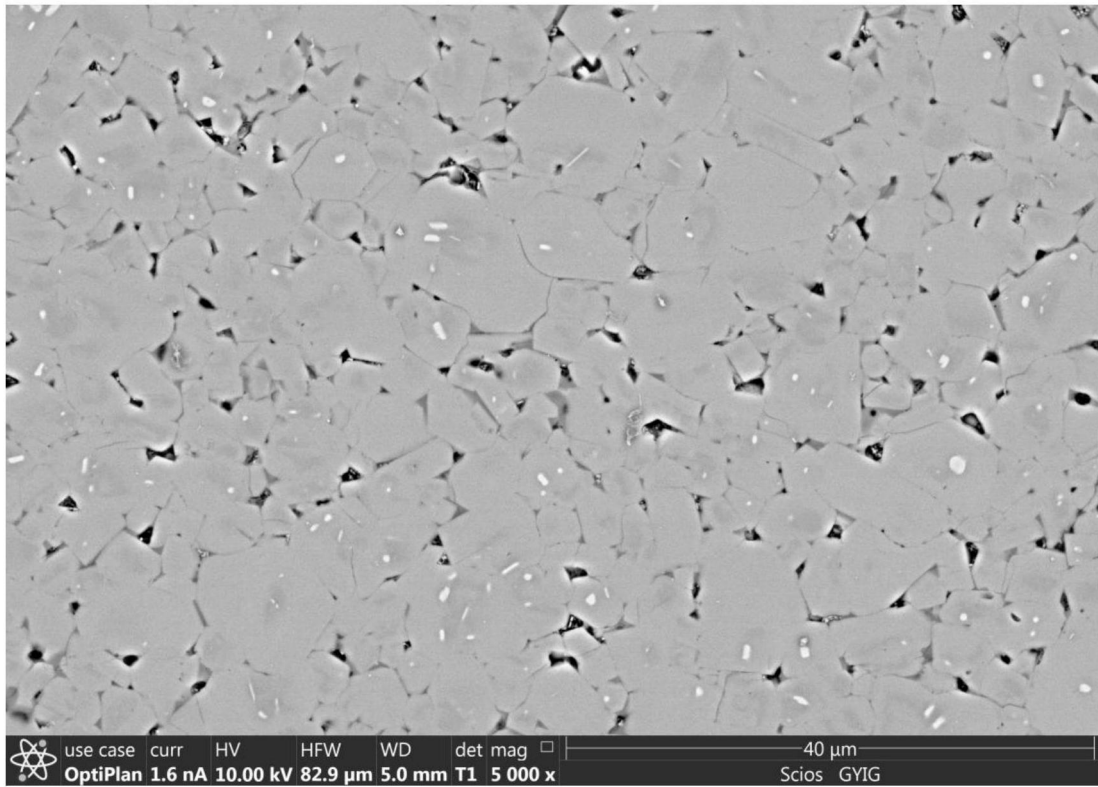


图1