



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114032608 B

(45) 授权公告日 2022.09.23

(21) 申请号 202111317919.X

C30B 29/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.09

C30B 1/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王晓燕

申请公布号 CN 114032608 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(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 代立东 胡海英

(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.

C30B 1/12 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法,以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的偏钒酸铵粉末、液态的正硅酸乙酯、液态的钛酸四丁酯、固态的天然蛇纹石粉末、固态的天然片水锰矿粉末和无水乙醇作为起始原料制备出高钒和高钛的锰橄榄石圆柱体样品;采用蛇纹石和片水锰矿放在压片机上压成两圆片依次安放在锰橄榄石圆柱体样品的两端,将锰橄榄石圆柱体样品和两水源片一起密封到金钯合金样品管内进行高温高压反应得到高钒的、高钛的和高含水的锰橄榄石单晶;解决了现有技术制备不含微量元素纯锰橄榄石,颗粒粒度都比较小且得到的样品均是不含水的,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求等技术问题。

1. 一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法,其特征在于:以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的偏钒酸铵粉末、液态的正硅酸乙酯、液态的钛酸四丁酯、固态的天然蛇纹石粉末、固态的天然片水锰矿粉末和无水乙醇作为起始原料,先制备出高钒和高钛的锰橄榄石圆柱体样品;采用重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿放在压片机上压成两圆片,依次安放在锰橄榄石圆柱体样品的两端,将锰橄榄石圆柱体样品和两水源片一起密封到金钼合金样品管内进行高温高压反应得到高钒的、高钛的和含水的锰橄榄石单晶;

所述锰橄榄石圆柱体样品的制备方法为:

步骤1、使用固态的纯度>99.99%的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的纯度>99.99%的偏钒酸铵粉末、液态的纯度>99.99%的正硅酸乙酯、液态的纯度>99.99%的钛酸四丁酯、纯度>99.99%的无水乙醇作为起始原料;

步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中,先放入90毫升的无水乙醇;

步骤3、按照锰橄榄石 $Mn_2(Si, V, Ti)O_4$ 化学计量比,称量出10克固体四水合硝酸锰(II)粉末和6毫克固体偏钒酸铵粉末,加入90毫升的无水乙醇溶液中;

步骤4、按照锰橄榄石化学计量比,用移液枪,分别将高纯度的4.665毫升的液体正硅酸乙酯和高纯度的30微升的液态的钛酸四丁酯,小心加入90毫升的无水乙醇中;

步骤5、加入磁力搅拌转子到广口瓶中,用厚度0.5毫米的塑料薄膜,对广口瓶瓶口进行封口密封;

步骤6、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上在室温和950转/分钟转速下搅拌20小时;

步骤7、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入35毫升浓度69-70%的硝酸溶液,再对广口瓶瓶口进行封口密封;

步骤8、在塑料薄膜表面扎无数0.1毫米直径的孔洞;

步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上调高热盘的温度至85 °C,使混合液在85 °C 和1050转/分钟的转速条件下搅拌23小时;

步骤10、移除广口瓶瓶口的塑料薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至135 °C,直至整个广口瓶内混合溶液全部蒸干;

步骤11、取出磁力搅拌转子,用药勺将广口瓶内全部混合粉末取出放在白金坩埚中;

步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚放在高温马弗炉里,以750 °C /小时的升温速率,升高温度至1050 °C,焙烧1.25小时,自然冷却至室温,取出混合物样品粉末;

步骤13、将煅烧后的混合物样品粉末,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.2 \text{ mm} \times 7.4 \text{ mm}$ 圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,用白金丝连接白金坩埚壁,悬挂在高温氧气氛炉的正中间,顶端充氢气、氩气和二氧化碳的混合气体;

步骤15、在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯二次去离子水,将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,以720 °C /小时的升温速率,升高温度至1400 °C,恒温焙烧30分钟;

步骤16、在温度1400 °C 下焙烧30分钟后,将连接白金坩埚壁上的白金丝剪断,使装有样品的白金坩埚从氧气氛炉膛坠落到二次去离子水中进行淬火,得到玻璃态的锰橄榄石样品;

步骤17、将锰橄榄石玻璃从白金坩埚中取出,在玛瑙研钵中研磨成均匀的样品粉末,将样品粉末压成 $\Phi 3.8 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm}$ 的圆柱体;

将锰橄榄石圆柱体样品和两水源片一起密封到金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的方法包括：

步骤18、将提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿，放在压片机上，将其压成 Φ 3.8 mm \times 0.2 mm的两圆片；

步骤19、将两水源片分别放置在样品两端，然后将样品和两水源片密封在 Φ 3.8 mm \times 4.0 mm和壁厚为0.1 mm的金钽合金样品管内；

步骤20、将金钽合金管放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上，设定升压速率和升温速率分别为1.8 GPa/小时和50 °C /分钟，将压力和温度分别升至6.0 GPa和1200 °C 条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压22小时；

步骤21、恒温恒压22小时后，以8 °C /分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从1200 °C 降低至室温；

步骤22、待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.60 GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从6.0 GPa降低至常压；

步骤23、高温高压反应完成后，将得到的样品从样品腔中取出，打开金钽合金样品管，在奥林巴斯显微镜下挑选出锰橄榄石单晶。

一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高温高压条件下矿物单晶样品合成的技术领域,尤其涉及一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法。

背景技术

[0002] 橄榄石是地球上地幔(深度从80km到410km,对应的压力和温度:4.0GPa-14.0GPa和800-1450℃)、月球上地幔(通常指月球内部深度从40km到280km,对应的压力和温度:2.0GPa-10.0GPa和400-825℃)、火星地幔(指火星内部深度从60km到1596km,对应的压力和温度:0.6GPa-19GPa和366K-1880K)的主要造岩矿物,主要以铁镁硅酸盐为主,而且含有锰、镍、钴等金属元素的类质同象替代,因此我们再自然界中发现了镁橄榄石、铁橄榄石、锰橄榄石、镍橄榄石、钴橄榄石等不同成分的橄榄石。锰橄榄石(化学组成分子式: Mn_2SiO_4)是橄榄石类矿物中的一种重要的端元组分,除了可能产自上地幔深度来源,也常见于铁锰矿床、高温热液交代的矽卡岩矿床以及锰沉积物形成的变质岩中。

[0003] 钒和钛是橄榄石矿物中广泛存在的两种过渡族金属元素,元素周期表中相邻,且均属于变价元素。金属钒的常见化合价有+5、+4、+3和+2,金属钛的常见化合价有+4、+3、+2、0和-1。来自幔源深度的地幔橄榄岩包体中,通常出现含钛的钛铁矿和含钒钛的钒钛磁铁矿的主要副矿物,譬如在中国大陆科学钻探(CCSZ)岩心取样的石榴石异剥橄榄岩橄榄石中,发现了大量的杆状钛铁矿和含铬钛磁铁矿的出溶体;峨眉山大火成岩省苦橄岩及含钒钛磁铁矿。水是地球科学家关注地球与行星物质组成的最重要的挥发份之一,水是生命之源,生命体的诞生和赖以生存往往离不开水,没有液态水的存在就意味着不具备人类赖以生存的基本条件,因此当科学家们在探索浩瀚的宇宙寻找宜居星球时,特别关注是否存在水。美国航天局火星环球探测者航天器新发现,证明了火星上很可能有水,意味着火星上可能有生命体存在。为探究天然橄榄石的锰元素迁移与富集的地球化学行为及其在高压下矿物物理学性质,获得理想的可控的含变价元素钒和钛的以及含水的锰橄榄石实验样品是至关重要的。为此,一部分研究者采用天然的锰橄榄石作为初始实验样品,由于天然样品存在的钒、钛等变价元素含量和水含量在锰橄榄石的分布具有不均一性,不同源区的锰橄榄石中变价元素含量和水含量具有很大的不确定性,因此采用天然锰橄榄石的实验样品去进行地球深部物质物理化学性质模拟,很难取得一致性的研究成果;另一部分研究者采用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法去制备不含微量元素纯锰橄榄石,并且的纯锰橄榄石的颗粒粒度都比较小(一般是纳米数量级)且得到的样品均是不含水的。因此,有效地合成出一种大颗粒的含高钒的、高钛的和含水的锰橄榄石单晶满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究,变得尤为迫切。

发明内容:

[0004] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制

备方法,以解决现有技术用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法去制备不含微量元素纯锰橄榄石,并且的纯锰橄榄石的颗粒粒度都比较小且得到的样品均是不含水的,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究等技术问题。

[0005] 本发明技术方案是:

[0006] 一种高钒、高钛和高含水的锰橄榄石单晶的制备方法,以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的偏钒酸铵粉末、液态的正硅酸乙酯、液态的钛酸四丁酯、固态的天然蛇纹石粉末、固态的天然片水锰矿粉末和无水乙醇作为起始原料,先制备出高钒和高钛的锰橄榄石圆柱体样品;采用重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿放在压片机上压成两圆片,依次安放在锰橄榄石圆柱体样品的两端,将锰橄榄石圆柱体样品和两水源片一起密封到金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高钒的、高钛的和高含水的锰橄榄石单晶。

[0007] 所述锰橄榄石圆柱体样品的制备方法为:

[0008] 步骤1、使用固态的四水合硝酸锰(II)粉末,纯度>99.99%、固体的偏钒酸铵粉末,纯度>99.99%、液态的正硅酸乙酯,纯度>99.99%、液态的钛酸四丁酯,纯度>99.99%,无水乙醇浓度,浓度>99.9%作为起始原料;

[0009] 步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中,先放入90毫升的无水乙醇;

[0010] 步骤3、按照锰橄榄石($Mn_2(Si,V,Ti)O_4$)化学计量学,称量出10克固体四水合硝酸锰(II)粉末和6毫克固体偏钒酸铵粉末,加入90毫升的无水乙醇溶液中;

[0011] 步骤4、按照锰橄榄石化学计量学,用移液枪,分别将高纯度的4.665毫升的液体正硅酸乙酯和高纯度的30微升的液态的钛酸四丁酯,小心加入90毫升的无水乙醇中;

[0012] 步骤5、加入磁力搅拌转子到广口瓶中,用厚度0.5毫米的塑料薄膜,对广口瓶瓶口进行封口密封;

[0013] 步骤6、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上在室温和950转/分钟转速下搅拌20小时;

[0014] 步骤7、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入35毫升浓度69-70%的硝酸溶液,再对广口瓶瓶口进行封口密封;

[0015] 步骤8、在塑料薄膜表面扎无数0.1毫米直径的孔洞;

[0016] 步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上调高热盘的温度至85℃,使混合液在85℃和1050转/分钟的转速条件下搅拌23小时;

[0017] 步骤10、移除广口瓶瓶口的塑料薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至135℃,直至整个广口瓶内混合溶液全部蒸干;

[0018] 步骤11、取出磁力搅拌转子,用药勺将广口瓶内全部混合粉末取出放在白金坩埚中;

[0019] 步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚放在高温马弗炉里,以750℃/小时的升温速率,升高温度至1050℃,焙烧1.25小时,自然冷却至室温,取出混合物样品粉末

[0020] 步骤13、将煅烧后的混合物样品粉末,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.2\text{mm} \times 7.4\text{mm}$ 圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

[0021] 步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,用白金丝连接白金坩埚壁,悬挂在高温氧气氛炉的正中间,顶端充氢气、氩气和二氧化碳的混合气体;

[0022] 步骤15、在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯二次去离子水,将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,以720℃/小时的升温速率,升高温度至1400℃,恒温焙烧30分钟;

[0023] 步骤16、在温度1400℃下焙烧30分钟后,将连接白金坩埚壁上的白金丝剪断,使装有样品的白金坩埚从氧气氛炉膛坠落到二次去离子水中进行淬火,得到玻璃态的锰橄榄石样品;

[0024] 步骤17、将锰橄榄石玻璃从白金坩埚中取出,在玛瑙研钵中研磨成均匀的样品粉末,将样品粉末压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.4\text{mm}$ 的圆柱体。

[0025] 将锰橄榄石圆柱体样品和两水源片一起密封到金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的方法包括:

[0026] 步骤18、将提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿,放在压片机上,将其压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的两圆片;

[0027] 步骤19、将两水源片分别放置在样品两端,然后将样品和两水源片密封在 $\Phi 3.8\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ 和壁厚为0.1mm的金钽合金样品管内;

[0028] 步骤20、将金钽合金管放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上,设定升压速率和升温速率分别为1.8GPa/小时和50℃/分钟,将压力和温度分别升至6.0GPa和1200℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压22小时;

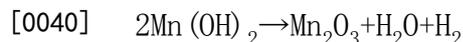
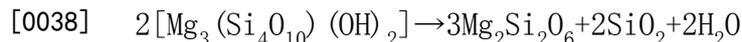
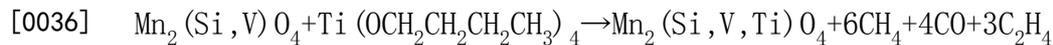
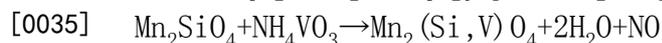
[0029] 步骤21、恒温恒压22小时后,以8℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1200℃降低至室温;

[0030] 步骤22、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.60GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从6.0GPa降低至常压;

[0031] 步骤23、高温高压反应完成后,将得到的样品从样品腔中取出,打开金钽合金样品管,在奥林巴斯显微镜下挑选出锰橄榄石单晶。

[0032] 本发明的有益效果:

[0033] 本发明有机结合地球与行星物质科学、高压实验岩石学、微量元素地球化学、稀土元素地球化学、矿床地质学、矿物学、点缺陷化学、陨石学、实验地球化学、行星地质学、固体地球物理学等相关学科背景,即在地球上地幔氧化还原条件下缓慢形成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石的原理。采用实验室Kawai-1000t多面顶大腔体高温高压实验设备,在高温高压条件下模拟高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:



[0041] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的四水合硝酸锰(II)[分子式: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$],提供了合成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶必不可少的锰元素。初始原料正硅酸乙酯(分子式: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$),提供了合成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单

晶必不可少的硅元素。初始原料偏钒酸铵(分子式: NH_4VO_3),提供了合成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶必不可少的钒元素。初始原料钛酸四丁酯(分子式: $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$),提供了合成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶必不可少的钛元素。所选的初始原料蛇纹石[分子式: $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$],在本发明设定的压力6.0GPa条件下,当温度升高至607℃时,蛇纹石会发生第一次脱水反应,脱水产物-镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和滑石[分子式: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$];在6.0GPa条件下,当温度升高至749℃时,第一次脱水产物滑石会发生第二次脱水反应,脱水产物-顽火辉石(分子式: MgSiO_3)和石英(分子式: SiO_2)可很好控制高压样品腔体内的硅活度,同时释放出大量的水。所选的初始原料片水锰矿[分子式: $\text{Mn}(\text{OH})_2$,又称为羟锰矿],也属于典型的含锰的含水矿物,片水锰矿在温度300℃时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿(MnO);当温度升高至560℃时,会发生第二次脱水反应,生成 Mn_2O_3 ,同时释放出大量的水。在高压样品腔体内,放置按照一定配比含水矿物的蛇纹石和片水锰矿,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶提供很好的水源。在反应产物中,加入浓硝酸,产生的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CO 、 NO 、 CH_4 、 C_2H_4 和 H_2 均是易挥发物质。

[0042] 本发明需要合成含较高的钒含量(2000-3000ppm wt%)、较高的钛含量(4000-5000ppm wt%)和较高的水含量(3000-4000ppm wt%)的锰橄榄石单晶,合成出的样品中含有与类地行星地幔相匹配的钒含量、钛含量和水含量的锰橄榄石单晶,并将其广泛应用于高温高压条件下类地行星地幔物质的物理化学性质实验模拟的高温高压研究中。相比天然陨石样品可能存在一些类质同象的钒离子和钛离子的杂质替代,本发明高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的制备过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶为纯净物,化学稳定性好,为高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的物理性质参数测量,尤其探究高压下单晶矿物的晶轴各向异性和晶格优选方位研究提供了重要的实验样品保障。

[0043] 相比前人可见到的人工合成的纯锰橄榄石单晶,采用的高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法,本发明的制备方法具有操作过程简单、反应时间短等明显优势,获得的锰橄榄石单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要是,钒含量、钛含量和水含量高且可控。锰橄榄石单晶颗粒尺寸大,完全可以满足金刚石压腔高温高压条件下电导率、介电常数、布里渊散射弹性波速、红外光谱、拉曼光谱等的高温高压实验模拟的样品需求,该方法为高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的物理性质参数测量,尤其探究在高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品保障,突破了现有锰橄榄石单晶合成的技术瓶颈。

[0044] 解决了现有技术用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法去制备不含微量元素纯锰橄榄石,并且的纯锰橄榄石的颗粒粒度都比较小且得到的样品均是不含水的,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究等技术问题。

具体实施方式:

[0045] 一种高温高压下高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶的制备方法,它包括:

[0046] 步骤1、使用固态的四水合硝酸锰(II)粉末(纯度:>99.99%)、固态的偏钒酸铵粉

末(纯度:>99.99%)、液态的正硅酸乙酯(纯度:>99.99%)、液态的钛酸四丁酯(纯度:>99.99%)、固态的天然蛇纹石粉末(纯度:>99%)、固态的天然片水锰矿粉末(纯度:>99%)和无水乙醇浓度(浓度:>99.9%)作为起始原料。

[0047] 步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中,先放入90毫升的无水乙醇。

[0048] 步骤3、按照锰橄榄石($Mn_2(Si,V,Ti)O_4$)化学计量学,在高精度的分析天平上,准确称量出高纯度的10克固体四水合硝酸锰(II)粉末和6毫克固体偏钒酸铵粉末,将其小心加入90毫升的无水乙醇溶液中。

[0049] 步骤4、按照锰橄榄石化学计量学,用移液枪,分别将高纯度的4.665毫升的液体正硅酸乙酯和高纯度的30微升的液态的钛酸四丁酯,小心加入90毫升的无水乙醇中。

[0050] 步骤5、将含有固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的偏钒酸铵粉末、液态的正硅酸乙酯和液态的钛酸四丁酯的无水乙醇混合液的广口瓶中,加入磁力搅拌转子,用厚度0.5毫米的厚塑料薄膜,对广口瓶瓶口进行封口密封,以避免广口瓶内初始溶液在高速搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0051] 步骤6、将装有密封的初始混合液和磁力搅拌转子的广口瓶,放在高温磁力搅拌热盘上,为了使初始物料的四水合硝酸锰(II)、偏钒酸铵、正硅酸乙酯和钛酸四丁酯溶解在无水乙醇溶液中,使高温磁力搅拌热盘在室温和950转/分钟转速下搅拌20小时,以实现物料之间充分溶解和无残留。

[0052] 步骤7、打开广口瓶的塑料薄膜封口,为加速锰橄榄石制备反应发生,在混合液中加入35毫升浓度69-70%的浓硝酸溶液,再进行塑料薄膜的封口密封,以避免广口瓶内初始溶液在高温搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0053] 步骤8、用尖口的镊子在薄膜表面扎一些0.1毫米的小孔洞,为了使反应产生的 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 CO 、 NO 、 CH_4 和 C_2H_4 等挥发物质更容易挥发掉,同时还可以避免广口瓶内浓硝酸在高速搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0054] 步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,调高热盘的温度至85℃,使混合液在85℃和1050转/分钟的转速条件下,高温高速搅拌23小时,使得所有初始试剂全部充分溶解在无水乙醇和浓硝酸的混合溶液中。

[0055] 步骤10、移除密封口的密封薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度,调高至135℃,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干。

[0056] 步骤11、取出磁力搅拌转子,用药勺将广口瓶内全部混合粉末,小心全部取出,放在白金坩埚中。

[0057] 步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚,放在高温马弗炉里,以750℃/小时的升温速率,升高温度至1050℃,焙烧1.25小时,高温煅烧主要为了去除混合物粉末中残留的硝酸和有机物;缓慢自然冷却至室温,取出混合物样品粉末。

[0058] 1.将煅烧后的粉末混合物样品,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.2\text{mm}$ (直径) $\times 7.4\text{mm}$ (高度)圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中。

[0059] 步骤13、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,用白金丝连接白金坩埚壁,使其悬挂在放在底端开放的高温氧气氛炉的正中间,顶端充氢气、氩气和二氧化碳的混合气体,以实现高温煅烧过程中炉体内控制氧气氛的目的。

[0060] 步骤14、在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯500毫升二次去离子水,以实现样品

高温下直接淬火的目的是。

[0061] 步骤15、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚，以720℃/小时的升温速率，升高温度至1400℃，恒温焙烧30分钟，使之熔化成锰橄榄石玻璃。通常，锰橄榄石的熔点是1300℃，高温(>1300℃)下锰橄榄石呈现出玻璃态。此控制氧气氛的高温焙烧过程目的在于：使本发明实现合成大颗粒的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶，提供更加纯净的混合物初始物锰橄榄石玻璃；氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价元素锰、钒和钛的价态；相对较短的焙烧时间，因为在温度高于1300℃下锰橄榄石会发生快速熔化成玻璃态，并且影响样品制备的可能残存的水、有机物、硝酸等物质均已全部挥发。

[0062] 步骤16、待样品在温度1400℃下焙烧30分钟后，将连接白金坩埚壁上的白金丝剪断，使装有样品的白金坩埚从氧气氛炉膛，快速坠落到二次去离子水中，以实现高温下样品直接淬火获得成分均匀的锰橄榄石玻璃，快速淬火目的在于很好保存了高温下锰橄榄石样品的玻璃态。

[0063] 步骤17、将锰橄榄石玻璃从白金坩埚中取出，在玛瑙研钵中充分研磨，使其成均匀的样品粉末。将其放在压片机上，将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm}$ (直径) $\times 3.4\text{mm}$ (高度)的圆柱体，为得到高水含量的锰橄榄石，我们采用重量比8:1的天然蛇纹石(分子式： $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)和片水锰矿(分子式： $\text{Mn}(\text{OH})_2$)作为水源。蛇纹石和片水锰矿均是典型的含水矿物，因天然蛇纹石在压力6.0GPa和温度高于750℃条件下，即会发生完全脱水反应，因此广泛应用于高温高压实验模拟中提供水源常见的含水矿物组合。选择重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿，在两步脱水过程中释放出足够多的水，除用以合成高水含量的锰橄榄石提供水源以外，同时在蛇纹石脱水过程还产生大量的橄榄石、顽火辉石和石英，可很好地控制高温高压条件下样品腔体内高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶制备过程中的硅活度。在压力6.0GPa和温度高于560℃条件下，片水锰矿会发生两步脱水反应，随着脱水温度逐渐升高，依次产生软锰矿和三氧化二锰，伴随着大量的水释放。调整提供水源含水矿物的天然蛇纹石和天然片水锰矿的重量比，可实现调节锰橄榄石样品中的水含量。

[0064] 步骤18、将提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿，放在压片机上，将其压成 $\Phi 3.8\text{mm}$ (直径) $\times 0.2\text{mm}$ (厚度)的两圆片，依次安放在样品的两端，将样品和两水源片(提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿)密封在 $\Phi 3.8\text{mm}$ (内径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度)和壁厚为0.1mm的金钽合金样品管内，金钽合金管是一种可有效避免高温高压条件下样品制备过程水从样品管中逃逸的最佳密封材料。另外，除了调整提供水源含水矿物的蛇纹石和片水锰矿的重量比外，还可以通改变两水源片的高度，进而达到控制封闭在金钽合金样品管内含水矿物脱水反应产生的总水量，最终实现调节锰橄榄石样品中的水含量。

[0065] 步骤19、锰橄榄石是类地行星地幔中重要的含锰硅酸盐矿物，为真实模拟类地行星地幔锰橄榄石的生长环境，以及反演锰橄榄石矿物相的稳定存在的温度和压力条件，将装有样品和两水源片(提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿)的金钽合金管，放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上，设定升压速率和升温速率分别为1.8GPa/小时和50℃/分钟，将压力和温度分别升至6.0GPa和1200℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压22小时。

[0066] 步骤20、本发明，高压样品腔体内的温度采用S型高温铂铑贵金属热电偶来进行精确标定，长期以来该热电偶曾作为国际温度标定的内插仪器，可用于竞速实现国际温标。因

S型高温铂铑贵金属热电偶具有准确度最高、稳定性最好、测量温度区间宽、使用寿命时间长等优良特性,因此它通常作为温度测量传感器,将S型高温铂铑贵金属热电偶与温度变送器、调节器及显示仪表等配套使用,组成大型科学仪器的温度控制系统,用以直接测量或控制各种生产过程中在温度0-1800℃范围内的流体、蒸汽和气体介质以及固体表面等温度。该S型高温铂铑热电偶也是国内外众多高温高压矿物物理学研究实验室比较常见的贵金属热电偶,每一组S型高温铂铑贵金属热电偶是由两种材质不同的铂铑合金丝和纯铂丝组成的(热电偶的正极(SP)化学成分:Pt_{90%}Rh_{10%};热电偶的负极(SN)化学成分:高纯度的Pt;对应的每根正负极的铂铑合金丝和纯铂丝(SP和SN)的直径:0.15mm),将每一组S型高温铂铑贵金属热电偶对称安放在金钼合金管样品腔的外壁的上下两侧,即可实现样品腔体内的温度精确标定。

[0067] 步骤21、在压力6.0GPa条件下,当温度升高至750℃,密封在金钼合金样品管两端的提供水源的重量比8:1的蛇纹石和片水锰矿,会发生脱水反应,释放出足够多的水,提供很好的水源。同时,蛇纹石发生两步脱水反应,会产生大量的橄榄石、顽火辉石和石英,它可以很好地控制高温高压条件下样品腔体内的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶制备过程中的硅活度。

[0068] 步骤22、恒温恒压22小时后,以8℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1200℃降低至室温,相对于样品制备的升温速率(50℃/分钟),以较为缓慢的恒压降温速率,将更有利于大颗粒锰橄榄石单晶的晶体生长。

[0069] 步骤23、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.60GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从6.0GPa降低至常压。

[0070] 步骤24、高温高压制备反应完成后,将得到的实验样品从样品腔中取出,采用金刚石切片机,打开金钼合金样品管,在高倍奥林巴斯显微镜下挑选出锰橄榄石单晶。

[0071] 所获得的锰橄榄石单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的锰橄榄石单晶分子式为Mn₂SiO₄;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的锰橄榄石单晶中钒含量和钛含量分别为2578ppm wt%和4426ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的锰橄榄石单晶具有较高的水含量为3230ppm wt%。

[0072] 所获得的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶为斜方晶系,空间群为Pnma (no. 62),晶格参数为 $a = 4.904 \text{ \AA}$, $b = 10.598 \text{ \AA}$, $c = 6.259 \text{ \AA}$,晶胞体积为 325.12 \AA^3 ,平均粒径尺寸为193微米,最大粒径尺寸为446微米。

[0073] 该发明得到的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要,钒含量、钛含量和水含量高且可控。通过改变加入的初始物质液态钛酸四丁酯的化学试剂量从27.1162微升到33.8952微升,最终实现对对应得到的锰橄榄石样品中的钛含量从4000ppm wt%到5000ppm wt%;通过改变加入的初始物质固态偏钒酸铵粉末的化学试剂量从4.6604毫克到6.9906毫克,最终实现对对应得到的锰橄榄石样品中的钒含量从2000ppm wt%到3000ppm wt%;通过改变提供水源的含水矿物天然蛇纹石粉末和天然片水锰矿粉末的重量比以及对应的两水源片的不同高度,进而达到控制封闭在金钼合金样品管内含水矿物脱水反应产生的总水量,最终实现调节锰橄榄石样品中的水含量。得到的高钒的、高钛的和富含水的锰橄榄石单晶完全可以满足类地行星地幔矿物物理

学实验模拟的需求,突破了现有的锰橄榄石单晶合成的技术瓶颈,为探究高温高压条件下类地行星深地幔区域单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品支撑。