



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114318491 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 202111499124.5

C30B 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.09

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107400916 A, 2017.11.28

申请公布号 CN 114318491 A

CN 107675255 A, 2018.02.09

CN 107447257 A, 2017.12.08

(43) 申请公布日 2022.04.12

GB 1174919 A, 1969.12.17

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

审查员 王晓燕

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 29/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,以固态的四水合硝酸钙粉末、固态的九水合硝酸铁(III)粉末、固态的四水合硝酸锰(II)粉末、液态的正硅酸乙酯和无水乙醇作为起始原料制备出玻璃态的硅灰石单晶圆柱体样品;以固态的天然滑石粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的片水锰矿粉末、固态的熟石灰粉末制备出水源片;将水源片放置在圆柱体样品两端一起放入金钽合金样品管内,经过高温高压反应后制备出硅灰石单晶;解决了现有技术高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶实验样品。

1. 一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,其特征在于:以固态的四水合硝酸钙粉末、固态的九水合硝酸铁(III)粉末、固态的四水合硝酸锰(II)粉末、液态的正硅酸乙酯和无水乙醇作为起始原料制备出玻璃态的硅灰石圆柱体样品;以固态的天然滑石粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的片水锰矿粉末、固态的熟石灰粉末制备出水源片;将水源片放置在圆柱体样品两端一起放入金钽合金样品管内,经过高温高压反应后制备出硅灰石单晶;

所述方法具体包括:

步骤1、在550毫升广口玻璃瓶中放入42毫升的无水乙醇;

步骤2、按照硅灰石 $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 化学计量比,在分析天平上称量出10克固态四水合硝酸钙粉末、110毫克固态九水合硝酸铁(III)粉末和60毫克四水合硝酸锰(II)粉末加入42毫升的无水乙醇溶液中;

步骤3、按照硅灰石化学计量比,用移液枪将9.9173毫升的液态正硅酸乙酯,小心加入42毫升的无水乙醇中;

步骤4、广口瓶中加入磁力搅拌转子,用厚度0.5毫米的塑料薄膜对广口瓶瓶口进行密封;

步骤5、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,使高温磁力搅拌热盘在室温和900转/分钟转速下搅拌24小时;

步骤6、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入40毫升浓度69-70%的硝酸溶液,再对广口瓶瓶口进行密封,在塑料薄膜表面扎无数0.1毫米的孔洞;

步骤7、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,调高热盘的温度至110℃,使混合液在85℃和1100转/分钟的转速条件下搅拌24小时;

步骤8、移除广口瓶的塑料薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至120℃,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干;

步骤9、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;白金坩埚,放在高温马弗炉里,以650℃/小时的升温速率,升高温度至1000℃,焙烧2.5小时;自然冷却至室温后取出混合物样品粉末;

步骤10、将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 Φ 15.2 mm \times 7.5 mm圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

步骤11、将白金坩埚用白金丝连接白金坩埚壁,悬挂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;在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯700毫升二次去离子水的冷水;

步骤12、白金坩埚以650℃/小时的升温速率,升高温度至1600℃,恒温焙烧30分钟;焙烧30分钟后,将连接白金坩埚壁上的白金丝通入10安培的电流,电流作用下白金丝熔断,装有样品的白金坩埚从氧气氛炉的炉膛中坠落到二次去离子水的冷水中,以实现高温下样品直接淬火获得成分均匀的硅灰石玻璃;将淬火后的玻璃态的硅灰石样品从白金坩埚中取出,在玛瑙研钵中充分研磨成均匀的样品粉末;

步骤13、将样品粉末放在压片机上压成 Φ 3.8 mm \times 3.4 mm的圆柱体;

水源片的制备方法为:将重量比2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰放在压片机上压成 Φ 3.8 mm \times 0.2 mm的两圆片,即得水源片;

将水源片放置在圆柱体样品两端一起放入金钽合金样品管内,经过高温高压反应后制备出硅灰石单晶的方法为: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1.5 GPa/小时和50 °C/分钟,将压力和温度分别升至4.0 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;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,温度降低至室温后,以0.4 GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0 GPa降低至常压;高温高压制备反应完成,将得到的实验样品从样品腔中取出,采用金刚石切片机,打开金钽合金样品管,在奥林巴斯显微镜下挑选出硅灰石单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,其特征在于:固态的四水合硝酸钙粉末纯度>99.99%、固态的九水合硝酸铁(III)粉末纯度>99.99%、固态的四水合硝酸锰(II)粉末纯度>99.99%、液态的正硅酸乙酯纯度>99.99%、固态的天然滑石粉末纯度>99%、固态的 α 相针铁矿粉末纯度>99%、固态的片水锰矿粉末纯度>99%、固态的熟石灰粉末纯度>99%和无水乙醇浓度>99.9%。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,其特征在于:所述高温高压时,温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行标定,每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的,热电偶的正极KP化学成分: $\text{Ni}_{90\%}\text{Cr}_{10\%}$;热电偶的负极KN化学成分: $\text{Ni}_{97\%}\text{Si}_{3\%}$;对应的每根正极镍铬金属合金丝KP和镍硅金属合金丝KN的直径0.3 mm,将每一组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶对称安放在金钽合金管样品腔的外壁的上、下两侧,即实现样品腔体内的温度标定。

一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法

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,尤其涉及一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法。

背景技术

[0002] 作为单链结构硅酸盐的硅灰石族矿物系列中重要的端元组分,硅灰石(分子式:Ca₃Si₃O₉)是链状硅酸盐矿物中最典型的矿物。在硅灰石晶体结构中,占据晶格骨架的二价阳离子钙,可与铁、锰、镁等阳离子发生等价态的类质同象替换,进而形成铁灰石(分子式:Fe₃Si₃O₉)、锰灰石(分子式:Mn₃Si₃O₉)和镁灰石(分子式:Mg₃Si₃O₉)端元组分。在自然界中,已知的硅灰石的同质多像变体包括:硅灰石(低温变体,空间群:P1)、副硅灰石(空间群:P2₁/a)和假硅灰石(也称环硅灰石,高温变体,环状结构硅酸盐,空间群:P1)。通常,在硅灰石中,以三个[SiO₄]四面体为一个重复单位(可视为一孤立的四面体和一双四面体组成的)的[Si₃O₉]单链平行于b轴延伸(其中一个四面体的棱平行于链的延伸方向),链与链之间平行排列,而链间的空隙仅由二价阳离子钙充填,进而形成[CaO₈]八面体。[CaO₈]八面体共棱联结成平行于b轴的链,其中两个共棱相连的[CaO₈]八面体得长度约等于四面体链的重复单位,亦与晶胞参数b₀值大致相当。

[0003] 作为重要的硅灰石族矿物-硅灰石(分子式:Ca₃Si₃O₉),其中CaO和SiO₂的重量百分含量分别为48.25%和51.75%,是一种典型的高温接触交代变质矿物,一般出露在酸性岩浆岩与碳酸盐岩的接触带上,系高温反应的产物,常与石榴子石、透辉石、符山石等矿物共生,反应方程式可表示为:



[0005] 通常,在自然界中,按照硅灰石矿石成分和来源,硅灰石矿石可分为夕卡岩型矿石和硅灰石-石英-方解石型矿石两类。其中,夕卡岩型的硅灰石矿石主要产自夕卡岩型矿床中,主要伴生矿物包括:石英、方解石、透辉石、石榴子石等夕卡岩矿物,矿物组分非常复杂;而硅灰石-石英-方解石型的硅灰石矿石主要产自接触变质矿床和区域变质型矿床中,主要的伴生矿物组合:硅灰石-石英、硅灰石-方解石和硅灰石-石英-方解石型3个亚类,矿物组分相对简单。在自然界中,按照硅灰石矿石的结构构造,硅灰石矿石可分为致密块状矿石和粗晶矿石。其中,致密块状硅灰石矿石具有细粒花岗变晶或者纤维变晶结构,致密块状构造,硅灰石呈现细小粒状、柱状或者纤维状的集合体,个别极细粒致密者呈玉状;而粗晶硅灰石矿石具纤维变晶结构,块状、似角砾状、巨斑状或者条带状构造,硅灰石晶体粗大,呈现板柱状、束状、放射状或者菊花状。在全世界范围内,硅灰石矿产资源和资源量较为丰富,总储量在8亿吨以上,但矿产资源分布非常不均衡。全世界仅有20多个国家发现了硅灰石矿床,主要分布于亚洲的中国、印度、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦和塔吉克斯坦,以及美洲的墨西哥、美国等国家,总探明储量约3亿吨,中国和印度是世界上硅灰石资源最丰富的国家。除此之外,在芬兰、土耳其、纳米比亚、南非、苏丹、加拿大、塞尔维亚等国,也发现了大型的硅灰石矿床。我国的硅灰石产量和出口量均居世界第一位,在吉林省、辽宁省、云南省、江西

省、青海省等均发现了特大型、超大型、大型的硅灰石矿床。由于其独特的晶体形态和结晶结构,硅灰石具有良好的绝缘性、介电性能、较高的耐热、耐候性能等,因此硅灰石广泛地应用于陶瓷、化工、冶金、造纸、塑料、涂料等诸多领域。

[0006] 在硅灰石晶体结构中,过渡族金属的二价阳离子(Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等)均可取代晶格位置上的钙离子,发生等价态的类质同象替换。在整个地壳中,丰度最高和分布最广前十位元素,铁元素含量占4.75%,仅次于氧、硅和铝,位居地壳含量排名的第四位,是影响国民经济发展的一种极为重要的金属元素,也是构成人体的必不可少的元素之一。铁元素常见的化合价:0、+2、+3、+4、+5和+6,其中+2和+3较为常见,而+4、+5和+6价较为少见。具有重要工业利用和矿山开采价值的含铁矿石比较多,譬如赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、菱铁矿(FeCO_3)、黄铁矿(FeS_2)等。元素锰位于第四周期VIII族,常见化合价有+2、+3、+4、+5、+6和+7,是典型的过渡族金属元素。在自然界中,常见的主要的含锰矿物,包括片水锰矿、水锰矿、软锰矿、黑锰矿、锰结核等。

[0007] 此外,单链结构的硅灰石也是地球深部比较重要的名义无水的硅酸盐矿物。一般而言,水在来自地幔的超基性岩或者基性岩中,是以晶格点缺陷的形式,赋存在名义无水的硅酸盐矿物结构中。前人关于硅灰石在高温高压下矿物物理学性质,国内外学者采用多面顶压机和金刚石压腔高温高压实验设备,已做了大量的研究工作。纵观前人的研究工作,主要集中在高温高压条件下硅灰石的相结构、相平衡、水(或盐)的溶解度、压力导致的不定形态、同步辐射X射线衍射等。通常,现有技术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,制备得到的纯硅灰石单晶均是不含水的,并且产物纯硅灰石单晶的颗粒粒度比较小(一般是纳米数量级)。因此,有效地合成出一种大颗粒的高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰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:

[0008] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,以解决现有技术高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶实验样品。

[0009] 本发明技术方案是:

[0010] 一种高温高压条件下制备硅灰石单晶的方法,以固态的四水合硝酸钙粉末、固态的九水合硝酸铁(III)粉末、固态的四水合硝酸锰(II)粉末、液态的正硅酸乙酯和无水乙醇作为起始原料制备出玻璃态的硅灰石单晶圆柱体样品;以固态的天然滑石粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的片水锰矿粉末、固态的熟石灰粉末制备出水源片;将水源片放置在圆柱体样品两端一起放入金钽合金样品管内,经过高温高压反应后制备出硅灰石单晶。

[0011] 固态的四水合硝酸钙粉末纯度>99.99%、固态的九水合硝酸铁(III)粉末纯度>99.99%、固态的四水合硝酸锰(II)粉末纯度>99.99%、液态的正硅酸乙酯纯度>99.99%、固态的天然滑石粉末纯度>99%、固态的 α 相针铁矿粉末纯度>99%、固态的片水锰矿粉末纯度>99%、固态的熟石灰粉末纯度>99%和无水乙醇浓度>99.9%。

[0012] 所述硅灰石单晶圆柱体样品的制备方法包括:

[0013] 步骤1、在550毫升广口玻璃瓶中放入42毫升的无水乙醇;

[0014] 步骤2、按照硅灰石 $[(Ca,Fe,Mn)_3Si_3O_9]$ 化学计量学,在分析天平上称量出10克固态四水合硝酸钙粉末、110毫克固态九水合硝酸铁(III)粉末和60毫克四水合硝酸锰(II)粉末加入42毫升的无水乙醇溶液中;

[0015] 步骤3、按照硅灰石化学计量学,用移液枪将9.9173毫升的液态正硅酸乙酯,小心加入42毫升的无水乙醇中;

[0016] 步骤4、广口瓶中加入磁力搅拌转子,用厚度0.5毫米的塑料薄膜对广口瓶瓶口进行密封;

[0017] 步骤5、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,使高温磁力搅拌热盘在室温和900转/分钟转速下搅拌24小时;

[0018] 步骤6、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入40毫升浓度69-70%的硝酸溶液,再对广口瓶瓶口进行密封,在塑料薄膜表面扎无数0.1毫米的孔洞;

[0019] 步骤7、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,调高热盘的温度至110℃,使混合液在85℃和1100转/分钟的转速条件下搅拌24小时;

[0020] 步骤8、移除广口瓶的塑料薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至120℃,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干;

[0021] 步骤9、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;白金坩埚,放在高温马弗炉里,以650℃/小时的升温速率,升高温度至1000℃,焙烧2.5小时;自然冷却至室温后取出混合物样品粉末;

[0022] 步骤10、将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 $\Phi 15.2\text{mm} \times 7.5\text{mm}$ 圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

[0023] 步骤11、将白金坩埚用白金丝连接白金坩埚壁,悬挂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;在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯700毫升二次去离子水的冷水;

[0024] 步骤12、白金坩埚以650℃/小时的升温速率,升高温度至1600℃,恒温焙烧30分钟;焙烧30分钟后,将连接白金坩埚壁上的白金丝通入10安培的电流,电流作用下白金丝熔断,装有样品的白金坩埚从氧气氛炉的炉膛中坠落到二次去离子水的冷水中,以实现高温下样品直接淬火获得成分均匀的硅灰石玻璃;将淬火后的玻璃态的硅灰石样品从白金坩埚中取出,在玛瑙研钵中充分研磨成均匀的样品粉末;

[0025] 步骤13、将样品粉末放在压片机上压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.4\text{mm}$ 的圆柱体。

[0026] 水源片的制备方法为:将重量比2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰放在压片机上压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的两圆片,即得水源片。

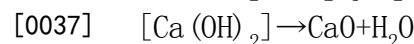
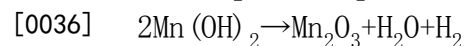
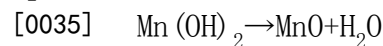
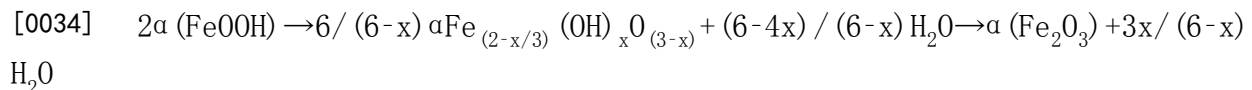
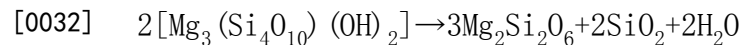
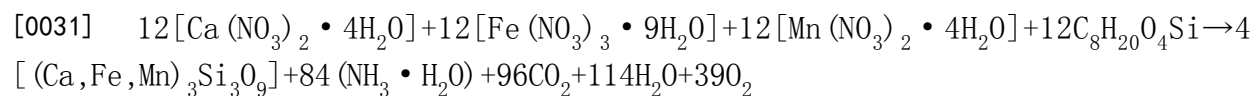
[0027] 所述将水源片放置在圆柱体样品两端一起放入金钼合金样品管内,经过高温高压反应后制备出硅灰石单晶的方法为:将金钼合金管放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上,设定升压速率和升温速率分别为1.5GPa/小时和50℃/分钟,将压力和温度分别升至4.0GPa和1200℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压22小时。

[0028] 所述高温高压时,温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行标定,每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的,热电偶的正极(KP)化学成分: $\text{Ni}_{90\%}\text{Cr}_{10\%}$;热电偶的负极(KN)化学成分: $\text{Ni}_{97\%}\text{Si}_{3\%}$;对应的每根正极镍铬金属合金丝(KP)和镍硅金属合金丝(KN)的直径0.3mm,将每一组高温镍铬-镍硅

K型金属热电偶对称安放在金钽合金管样品腔的外壁的上下两侧,即实现样品腔体内的温度标定。

[0029] 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,温度降低至室温后,以0.4GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压;高温高压制备反应完成,将得到的实验样品从样品腔中取出,采用金刚石切片机,打开金钽合金样品管,在奥林巴斯显微镜下挑选出硅灰石单晶。本发明的有益效果是:

[0030] 本发明有机结合矿物物理化学、结晶学与矿物学、变质岩岩石学、晶体化学、点缺陷化学、地球物理学、地球化学、区域地质学、构造地质学、高压矿物物理学、陶瓷工艺学等相关学科背景,即在地球上地幔氧化还原条件下缓慢形成高含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的原理。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含铁的、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:



[0038] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固态的四水合硝酸钙[分子式: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$],提供了合成高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶必不可少的钙元素。初始原料固态的九水合硝酸铁(III)[分子式: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$],提供了合成高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶必不可少的铁元素。初始原料固态的四水合硝酸锰(II)[分子式: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$],提供了合成合成高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶必不可少的锰元素。初始原料液态的正硅酸乙酯(分子式: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$),提供了合成高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶必不可少的硅元素。初始原料固态的天然滑石[分子式: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$],在本发明设定的压力4.0GPa条件下,当温度升高至640℃时,蛇纹石会发生脱水反应,脱水产物-顽火辉石(分子式: $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)和石英(分子式: SiO_2),顽火辉石和石英的矿物组合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。初始原料固态的 α 相针铁矿[分子式: FeOOH],也属于典型的含铁的含水矿物,前人的一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度270℃时,发生脱水反应,直接生成赤铁矿,同时释放出大量的水;另外一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度238℃时,发生第一次脱水反应,产物是超结构赤铁矿[分子式: $\text{Fe}_{(2-x/3)}(\text{OH})_x\text{O}_{(3-x)}$],而超结构赤铁矿在温度800℃时,发生第二次脱水反应,生成赤铁矿,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。初始原料固态的熟石灰[分子式: $\text{Ca}(\text{OH})_2$],也属于典型的含钙的含水矿物,熟石灰在温度580℃时,发

生脱水反应,生成生石灰(CaO),释放出大量的水。在高压样品腔体内,放置一定配比含水矿物的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成高含铁、高含锰的和高含水的硅灰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_2 、 H_2 和 O_2 均是易挥发物质。

[0039] 本发明需要合成含较高的铁含量(6000-7000ppm wt%)、较高的锰含量(5000-6000ppm wt%)和较高的水含量(3000-4000ppm wt%)的硅灰石单晶,合成出的样品中含有与地球、火星、水星等类地行星地幔相匹配的铁含量、锰含量和水含量的硅灰石单晶,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铁离子和锰离子的杂质替代,本发明高含铁、高含锰的和高含水的硅灰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,得到的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶为纯净物,化学稳定性好,为高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的物理学性质参数测量,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。

[0040] 相比前人可见到的人工合成的纯硅灰石单晶,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,获得的硅灰石单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要,铁含量、锰含量和水含量高且可控。硅灰石单晶颗粒尺寸大,完全可以满足高温高压条件下金刚石对顶砧设备上电学性质、弹性性质、谱学性质、扩散性质等的高温高压实验模拟的样品需求,该方法为高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶的物理学性质参数测量,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,突破了现有钙铝榴石单晶合成的技术瓶颈。

具体实施方式:

[0041] 本发明具体包括:

[0042] 步骤1、使用固态的四水合硝酸钙粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的九水合硝酸铁(III)粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的四水合硝酸锰(II)粉末(纯度: $>99.99\%$)、液态的正硅酸乙酯(纯度: $>99.99\%$)、固态的天然滑石粉末(纯度: $>99\%$)、固态的 α 相针铁矿粉末(纯度: $>99\%$)、固态的片水锰矿粉末(纯度: $>99\%$)、固态的熟石灰粉末(纯度: $>99\%$)和无水乙醇(浓度: $>99.9\%$)作为起始原料。

[0043] 步骤2、在550毫升广口玻璃瓶中,先放入42毫升的无水乙醇。

[0044] 步骤3、按照硅灰石 $[(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9]$ 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克固态四水合硝酸钙粉末、高纯度的110毫克固态九水合硝酸铁(III)粉末和高纯度的60毫克四水合硝酸锰(II)粉末,将其小心加入42毫升的无水乙醇溶液中。

[0045] 步骤4、按照硅灰石化学计量学,用移液枪,将高纯度的9.9173毫升的液态正硅酸乙酯,小心加入42毫升的无水乙醇中。

[0046] 步骤5、在含有固态的四水合硝酸钙粉末、固态的九水合硝酸铁(III)粉末、固态的四水合硝酸锰(II)粉末和液态的正硅酸乙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,从而影响硅灰石合成的精度。

[0047] 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,为了使初始物料固态的四水合硝酸钙、九水合硝酸铁(III)和四水合硝酸锰(II),以及液态的正硅酸乙酯溶解在无水乙醇溶液中,使高温磁力搅拌热盘在室温和900转/分钟转速下搅拌24小时,以实现物料之间充分溶解和无残留。

[0048] 步骤7、打开广口瓶的塑料薄膜封口,为加速硅灰石制备反应发生,在混合液中加入40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。

[0049] 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 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CO_2 、 H_2 和 O_2 等挥发物质更容易挥发掉,同时还可以有效避免广口瓶内浓硝酸在高速搅拌过程喷溅出,从而影响硅灰石合成的精度。

[0050] 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 110°C ,使混合液在 85°C 和1100转/分钟的转速条件下,高温高速搅拌24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。

[0051] 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 120°C ,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干。

[0052] 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;将装有混合物粉末的白金坩埚,放在高温马弗炉里,以 $650^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 1000°C ,焙烧2.5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。

[0053] 步骤12、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 $\Phi 15.2\text{mm}$ (直径) $\times 7.5\text{mm}$ (高度)圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中。

[0054] 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;在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯700毫升二次去离子水的冷水,以实现样品高温下直接淬火的目的。

[0055] 步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,以 $650^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 1600°C ,恒温焙烧30分钟,使之熔化成玻璃态的硅灰石。通常,硅灰石的熔点是 1540°C ,当温度高于 1540°C 时,硅灰石即可呈现出玻璃态。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含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶,提供更加纯净的混合物初始物硅灰石玻璃;氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价金属铁元素和金属锰元素的价态;相对较短的焙烧时间,因为在温度高于 1540°C 下硅灰石会发生快速熔化成玻璃相,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。

[0056] 步骤15、待样品在温度 1600°C 下焙烧30分钟后,将连接白金坩埚壁上的白金丝通入10安培的大功率电流,大功率电流作用下白金丝将熔断,进而装有样品的白金坩埚将从氧气氛炉的炉膛中,瞬间坠落到二次去离子水的冷水中,以实现高温下样品直接淬火获得成分均匀的硅灰石玻璃,快速淬火目的在于很好保存了高温下玻璃态的硅灰石样品;将二次去离子水的冷水淬火后的玻璃态的硅灰石样品从白金坩埚中取出,在玛瑙研钵中充分研磨,使其成均匀的样品粉末。

[0057] 步骤16、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,为得到高水含量的硅灰石,我们采用重量比2:1:1:1的天然滑石(分子式: $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$)、 α 相针铁矿(分子式: $FeOOH$)、片水锰矿(分子式: $Mn(OH)_2$)和熟石灰(分子式: $Ca(OH)_2$)作为水源。天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰均是常用典型的含水矿物,因其在压力4.0GPa和温度高于800°C即会发生脱水反应,因此广泛应用于高温高压实验模拟中常见的提供水源的矿物组合。选择重量比2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰,是因为含水矿物天然滑石在高温高压下的脱水产物中,除了释放出足够多的水,以用于合成高水含量的硅灰石单晶提供水源,同时还产生大量的顽火辉石和石英,可以很好地控制高温高压条件下样品腔体内高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶制备过程中的硅活度。除此之外,选择的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰作为水源,脱水反应产物均是硅酸盐矿物(顽火辉石)和氧化物(石英、赤铁矿、软锰矿、生石灰和MnO),均不与硅灰石样品发生反应,有效避免了样品制备过程中污染问题。

[0058] 步骤17、将提供水源的重量比2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰,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2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰)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。

[0059] 步骤18、硅灰石是地球与其它类地行星地幔区域中重要的富钙的硅酸盐矿物之一,为真实模拟地球及其它类地行星地幔深度硅灰石的生长环境,以及反演硅灰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2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰)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1.5GPa/小时和50°C/分钟,将压力和温度分别升至4.0GPa和1200°C条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压22小时。

[0060] 本发明,高压样品腔体内的温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行精确标定,因其具有温度与热电动势之间线性关系好、热电动势较大、灵敏度高、热稳定性好、抗氧化能力强、价格低廉等明显优势,因此高温镍铬-镍硅K型金属热电偶是国内外众多高温高压矿物物理学研究实验室最常见的热电偶,可实现最高温度为1300°C,每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的(热电偶的正极(KP)化学成分: $Ni_{90\%}Cr_{10\%}$;热电偶的负极(KN)化学成分: $Ni_{97\%}Si_{3\%}$;对应的每根正极镍铬金属合金丝(KP)和镍硅金属合金丝(KN)的直径:0.3mm),将每一组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶对称安放在金钽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。

[0061] 步骤19、在压力4.0GPa条件下,当温度升高至800°C,密封在金钽合金样品管两端的提供水源的重量比2:1:1:1的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰,会发生脱水反应,释放出足够多的水,提供很好的水源。同时,高温高压条件下含水矿物的天然滑石、 α 相针铁矿、片水锰矿和熟石灰发生脱水反应,会产生大量的顽火辉石、石英、赤铁矿、软锰矿、生石灰和MnO组合,它可以很好地控制高温高压条件下样品腔体内的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶制备过程中的硅活度。

[0062] 步骤20、在4.0GPa和1200°C条件下,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,相对于样品制备的升温速率(50°C/分钟),以较

为缓慢的恒压降温速率,将更有利于大颗粒的硅灰石单晶的晶体生长。

[0063] 步骤21、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.4GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压。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,打开金钽合金样品管,在高倍奥林巴斯显微镜下挑选出硅灰石单晶。

[0064] 本发明所获得的硅灰石单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的硅灰石单晶分子式为 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的硅灰石单晶中铁含量和锰含量分别为6430ppm wt%和5645ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的硅灰石单晶具有较高的水含量为3840ppm wt%。

[0065] 本发明所获得的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶为三斜晶系,空间群为P1 (no.2),晶格参数为 $a = 7.935 \text{ \AA}$, $b = 7.324 \text{ \AA}$, $c = 7.071 \text{ \AA}$,晶胞体积为 397.956 \AA^3 ,平均粒径尺寸为202微米,最大粒径尺寸为579微米。

[0066] 本发明得到的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要,铁含量、锰含量和水含量高且可控。通过改变加入的初始物质固态九水合硝酸铁(III)粉末的化学试剂量从102.6459毫克到119.7536毫克,最终实现对对应得到的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶样品中的铁含量从6000ppm wt%到7000ppm wt%;通过改变加入的初始物质固态四水合硝酸锰(II)粉末的化学试剂量从53.1461毫克到63.7753毫克,最终实现对对应得到的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶样品中的锰含量从5000ppm wt%到6000ppm wt%;通过改变提供水源的含水矿物天然滑石粉末、 α 相针铁矿粉末、片水锰矿粉末和熟石灰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,最终实现调节高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶样品中的水含量从3000ppm wt%到4000ppm wt%。得到的高含铁、高含锰的和高含水的硅灰石单晶完全可以满足地球与其它类地行星地幔区域矿物在高温高压条件下物理学实验模拟的需求,突破了现有的硅灰石单晶合成的技术瓶颈,为探究高温高压条件下地球与其它类地行星地幔区域的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。