



(21) 申请号 202111495846.3

(22) 申请日 2021.12.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114369863 A

(43) 申请公布日 2022.04.19

(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 29/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108642565 A, 2018.10.12

US 2015197872 A1, 2015.07.16

CN 107400916 A, 2017.11.28

CN 107447257 A, 2017.12.08

审查员 王晓燕

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法,它包括:以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的九水合硝酸铝粉末、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末、固态的三乙酰丙酮钒(III)粉末、液态的正硅酸乙酯和无水乙醇浓度作为起始原料制备出玻璃态的粉末锰铝榴石样品,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;以天然蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆作为水源制备出水源片;将两片水源片放置在圆柱体样品两端后一起放入金钽合金样品管内通过高温高压反应得到锰铝榴石单晶;彻底解决了目前的高钒的、高锆的和富含水的锰铝榴石单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的高含钒的、高含锆的和富含水的锰铝榴石单晶实验样品。

1. 一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法,其特征在于:它包括:以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的九水合硝酸铝粉末、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末、固态的三乙酰丙酮钒(III)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粉末锰铝榴石样品,将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.4\text{mm}$ 的圆柱体;以天然蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆作为水源制备出水源片;将两片水源片放置在圆柱体样品两端后一起放入金钽合金样品管内通过高温高压反应得到锰铝榴石单晶;所述方法具体步骤包括:

步骤1、在400毫升广口玻璃瓶中,先放入50毫升的无水乙醇;

步骤2、按照锰铝榴石 $\text{Mn}_3(\text{Al}, \text{Zr}, \text{V})_2(\text{SiO}_4)_3$ 化学计量比,在分析天平上称量出10克固态四水合硝酸锰(II)粉末、9.9633克固态九水合硝酸铝粉末、100毫克固态五水合硝酸锆(IV)粉末和70毫克固态三乙酰丙酮钒(III)粉末加入50毫升的无水乙醇溶液中;

步骤3、按照锰铝榴石化学计量比,用移液枪将9.3302毫升的液态正硅酸乙酯加入50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、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1000转/分钟转速下搅拌20小时;

步骤6、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入48毫升浓度69-70%的硝酸溶液再进行密封;在薄膜表面扎无数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 90°C ,使混合液在 90°C 和1100转/分钟的转速条件下,高温高速搅拌24小时;

步骤8、移除广口瓶瓶口的密封薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至 110°C ,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;

步骤10、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 1100°C ,焙烧1小时;

步骤11、自然冷却至室温,取出混合物样品粉末;

步骤12、将粉末混合物样品,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 15.0\text{mm} \times 7.5\text{mm}$ 圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

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500毫升二次去离子水的冷水;

步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,以 $600^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 1300°C ,恒温焙烧18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,进而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锰铝榴石玻璃;

步骤15、将二次去离子水的冷水淬火后的锰铝榴石玻璃,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;将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.4\text{mm}$ 的圆柱体;

水源片的制备方法为:将重量比2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆放在压片机上压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的两圆片即得水源片;将两片水源片放置在圆柱体样品两端后一起放入

金钼合金样品管内通过高温高压反应得到锰铝榴石单晶的方法为：将装有样品和两水源片的金钼合金管，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2.0GPa/小时和50℃/分钟，将压力和温度分别升至7.0GPa和1100℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压20小时；恒温恒压20小时后，以5℃/分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从1100℃降低至室温，待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.7GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从7.0GPa降低至常压，完成高温高压制备反应，将得到的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铝榴石单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法，其特征在于：固态的四水合硝酸锰(II)粉末纯度>99.99%、固态的九水合硝酸铝粉末纯度>99.99%、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末纯度>99.99%、固态的三乙酰丙酮钒(III)粉末纯度>99.99%、液态的正硅酸乙酯纯度>99.99%、固态的天然蛇纹石粉末纯度>99%、固态的片水锰矿纯度>99%、固态的氢氧化锆纯度:>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下制备锰铝榴石单晶的方法，其特征在于：高温高压反应时，温度采用高温铂铑贵金属热电偶来进行标定；每一组高温铂铑贵金属热电偶是由两种材质不同的铂铑合金丝组成的，化学组成： $Pt_{70\%}Rh_{30\%}$ 和 $Pt_{94\%}Rh_{6\%}$ ，对应的每根铂铑合金丝的直径0.25mm，将每一组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，即实现样品腔体内的温度标定。

一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法

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下制备锰铝榴石单晶的方法。

背景技术

[0002] 作为岛状结构硅酸盐的铁铝榴石石榴子石系列中重要的端元组分,锰铝榴石(锰铝石榴子石的简称,分子式: $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)是石榴子石族中最重要的宝石矿物,可与铁铝榴石(铁铝石榴子石的简称,分子式: $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)和镁铝榴石(镁铝石榴子石的简称,分子式: $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)可形成完全的类质同象替换。通常,铁铝榴石是等轴晶系,具有菱形十二面体或者四角三八面体的晶型,其颜色主要包括:从红色到橙红色,红色到棕红色,玫瑰红色、浅玫红色等均有,其中以橙红色、橙黄色为美,橙红色的锰铝石榴石是红色系石榴石中的最佳品种。锰铝榴石主要产出于花岗质伟晶岩中,全世界范围内主要的锰铝榴石产地包括:斯里兰卡、缅甸、巴西和马达加斯加,其它的可供应宝石级材料的地区包括:美国的加利福尼亚州、澳大利亚的新南威尔士和纳米比亚,国内主要见于福建省云霄县,并且锰铝榴石与烟水晶(又称烟晶、茶水晶或者茶晶,其主要成分: SiO_2)等共生。非洲的纳米比亚是世界公认的宝石级锰铝榴石的优质产地,我国的新疆地区亦有大颗粒的锰铝榴石宝石出露。目前收藏于北京中国地质博物馆的一颗重达1379克拉的橙红色的锰铝榴石宝石晶体,即产自我国的新疆阿勒泰地区,此外新疆阿勒泰地区还盛产海蓝宝石、水晶、碧玺等天然名贵宝石。

[0003] 不同化学组分的石榴子石族矿物可有效地反映其形成条件和矿物学成因特征,具有典型的标型性。关于石榴子石的成分标型性特征,国内外众多学者已做了大量的研究工作,并取得了重要的研究进展。通常,在石榴子石中所含主要成分的不同特征元素,与不同成因类型的石榴子石,是存在重要的关联性。譬如,产自超基性岩中的石榴子石族矿物,通常以镁和铬为主要组成元素;产自花岗岩和伟晶岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中的锰含量和铁的含量比较高;产自碱性岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中以钛为特征元素;产自矽卡岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中的钙含量和铁含量比较高;产自区域变质岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中以铁、镁和铝为主要组分成分;产自角闪岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中以铁含量或者钒含量比较高。除此之外,石榴子石中所含的次要元素和微量元素亦具有明显的成因标型性。譬如,产自碱性岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中含有大量的稀土元素、稀有元素和分散元素,即“三稀”关键金属矿产元素石榴子石族矿物中,所含的这些三稀元素包括:锆元素、铌元素、过渡族金属元素和钒元素含量高,具有重要的工业价值;产自伟晶岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中含有大量的金属元素钇,有时富含磷元素、锂元素和铍元素;产自花岗岩中的石榴子石族矿物,通常矿物中含有较高的金属元素钇、金属元素锆和镧系元素。总而言之,无论是从石榴子石中所含的主量元素,还是从石榴子石中所含的次要元素和微量元素,均可以很好地反映其形成条件和矿物学成因特征的标型性。

[0004] 在自然界中,具有一定储量的金属元素,且一般其熔点高于1650℃,被定义为难熔金属元素,譬如比较典型的钒、钒、钛、钨、铌、钽、钨、钨等。元素钒(化学符号:V、原子序数:23和常见化合价:+2、+3、+4和+5)是一种重要的难熔金属元素(1890℃),在汽车制造、航空航天、高速铁路、电子电路、国防科工业等国家高新技术产业中有重要的应用。由于金属钒和金属钛在元素周期表中相邻和原子半径比较接近,且均为变价金属元素,因此在自然界中形成了很多的钒钛伴生金属矿产和大型稀土金属矿床。我国的钒钛稀土金属矿产资源非常丰富且储量巨大,譬如,在内蒙古自治区白云鄂博地区,有被世界公认的最大稀土矿矿床-白云鄂博超大型钒钛磁铁矿岩浆矿床;在四川省攀西地区发现的攀枝花、白马、红格和太和等四大钒钛磁铁矿矿区,已被证实为特大型钒钛磁铁矿矿床;在河北省宣化市一承德市一北票市深断裂带的震旦纪地层发现的大庙钒钛磁铁矿成矿带,已被国土资源部列为我国北方最大的含钒钛铁矿-磁铁矿矿床。元素锆(化学符号:Zr、原子序数:40和常见化合价有+2、+3和+4)是一种高熔点(1852℃)和高沸点(4377℃)重要的难熔金属元素。在地壳中,锆元素的含量位居第19位,几乎与铬元素相等。在自然界中,具有重要工业价值的含锆矿物,主要包括锆英石和斜锆石。世界锆资源主要赋存于海滨砂矿矿床中,只有少部分赋于沉积型矿砂和原生矿中。世界锆英砂储量约4000万吨,其中85%分布在澳大利亚、南非、美国、印度和俄罗斯。我们的锆矿产资源亦十分丰富,锆矿产资源储量居世界第九位,总储量为200余万吨,主要分布在广东省、海南省、四川省和广西壮族自治区,而产自云南省的锆矿主要是岩矿,其它如辽宁省、湖北省、湖南省、安徽省、江西省、福建省等省份,亦有大量的锆矿资源分布。在自然界中,含锆的天然硅酸盐矿物,被称之为锆石或风信子石(化学分子式:ZrSiO₄),具有从橙色到红色的各种美丽颜色,自古以来被认为是宝石,印度洋中的岛国斯里兰卡盛产锆石。

[0005] 锰铝榴石隶属于岛状硅酸盐结构的石榴子石族矿物中的铁铝榴石系列,是地球深部一种非常典型的名义无水的造岩矿物。一般而言,水在来自地幔的超级性岩或者基性岩中,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。近来,高温高压条件下上地幔名义无水矿物水溶解度实验的研究结果表明,尽管在地球地幔区域在矿物含量上,重要造岩矿物的石榴子石远远低于其它两种造岩矿物(橄榄石和辉石),但水在石榴子石矿物中的溶解度却高于橄榄石和辉石,石榴子石亦可能是上地幔深度范围的重要储水矿物。前人关于石榴子石在高温高压下矿物物理学性质,已做了大量的研究工作。已获得的石榴子石在高温高压条件下电导率、介电常数、超声波弹性波速、热导率、热扩散系数、同步辐射的微区单晶X射线衍射谱、共聚焦显微拉曼光谱、高分辨率布里渊散射谱、真空傅里叶变换红外光谱等的原位实验和理论计算结果表明,矿物岩石中含有的微量的水,可以提高或降低石榴子石物理学迁移性质几个数量级。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,制备得到的纯锰铝榴石单晶均是不含水的,并且产物纯锰铝榴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钒的、高锆的和富含水的锰铝榴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:

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法,以

彻底解决目前的高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的高含钒的、高含锆的和高含水的锰铝榴石单晶实验样品。

[0007] 本发明技术方案是:

[0008] 一种高温高压下制备锰铝榴石单晶的方法,它包括:以固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的九水合硝酸铝粉末、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末、固态的三乙酰丙酮钒(III)粉末、液态的正硅酸乙酯和无水乙醇浓度(浓度:>99.9%)作为起始原料制备出玻璃态的粉末锰铝榴石样品,将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.4\text{mm}$ 的圆柱体;以天然蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆作为水源制备出水源片;将两片水源片放置在圆柱体样品两端后一起放入金钯合金样品管内通过高温高压反应得到锰铝榴石单晶。

[0009] 固态的四水合硝酸锰(II)粉末纯度>99.99%、固态的九水合硝酸铝粉末纯度>99.99%、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末纯度>99.99%、固态的三乙酰丙酮钒(III)粉末纯度>99.99%、液态的正硅酸乙酯纯度>99.99%、固态的天然蛇纹石粉末纯度>99%)、固态的片水锰矿纯度>99%、固态的氢氧化锆纯度:>99%和无水乙醇浓度浓度>99.9%。

[0010] 玻璃态的粉末锰铝榴石样品的制备方法包括:

[0011] 步骤1、在400毫升广口玻璃瓶中,先放入50毫升的无水乙醇;

[0012] 步骤2、按照锰铝榴石 $[\text{Mn}_3(\text{Al}, \text{Zr}, \text{V})_2(\text{SiO}_4)_3]$ 化学计量学,在分析天平上称量出10克固态四水合硝酸锰(II)粉末、9.9633克固态九水合硝酸铝粉末、100毫克固态五水合硝酸锆(IV)粉末和70毫克固态三乙酰丙酮钒(III)粉末加入50毫升的无水乙醇溶液中;

[0013] 步骤3、按照锰铝榴石化学计量学,用移液枪将9.3302毫升的液态正硅酸乙酯加入50毫升的无水乙醇中;

[0014] 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;

[0015] 步骤5、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1000转/分钟转速下搅拌20小时;

[0016] 步骤6、打开广口瓶的塑料薄膜封口,在混合液中加入48毫升浓度69-70%的硝酸溶液再进行密封;在薄膜表面扎无数0.1毫米的孔洞;

[0017] 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90°C,使混合液在90°C和1100转/分钟的转速条件下,高温高速搅拌24小时;

[0018] 步骤8、移广口瓶瓶口的密封薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至110°C,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干;

[0019] 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;

[0020] 步骤10、将装有混合物粉末的白金坩埚,放在高温马弗炉里,以650°C/小时的升温速率,升高温度至1100°C,焙烧1小时;自然冷却至室温,取出混合物样品粉末;

[0021] 步骤11、自然冷却至室温,取出混合物样品粉末;

[0022] 步骤12、将粉末混合物样品,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 15.0\text{mm}$ (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;

[0023] 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500毫升二次去离子水的冷水；

[0024] 步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚，以600℃/小时的升温速率，升高温度至1300℃，恒温焙烧18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，进而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锰铝榴石玻璃；

[0025] 步骤15、将二次去离子水的冷水淬火后的锰铝榴石玻璃，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；将粉末样品压成Φ3.8mm(直径)×3.4mm(高度)的圆柱体。

[0026] 水源片的制备方法为：将重量比2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆放在压片机上压成Φ3.8mm(直径)×0.2mm(厚度)的两圆片即得水源片。

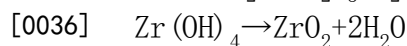
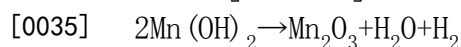
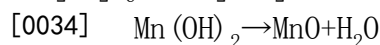
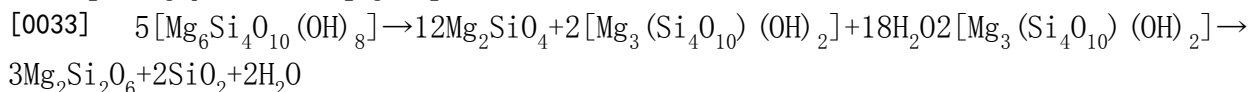
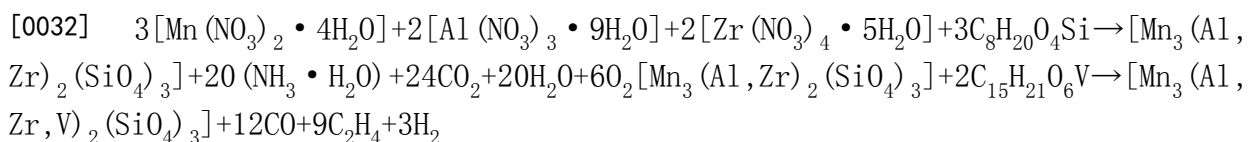
[0027] 将两片水源片放置在圆柱体样品两端后一起放入金钽合金样品管内通过高温高压反应得到锰铝榴石单晶的方法为：将装有样品和两水源片的金钽合金管，放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上，设定升压速率和升温速率分别为2.0GPa/小时和50℃/分钟，将压力和温度分别升至7.0GPa和1100℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压20小时。

[0028] 高温高压反应时，温度采用高温铂铑贵金属热电偶来进行定；每一组高温铂铑贵金属热电偶是由两种材质不同的铂铑合金丝组成的，化学组成： $Pt_{70\%}Rh_{30\%}$ 和 $Pt_{94\%}Rh_{6\%}$ ，对应的每根铂铑合金丝的直径0.25mm，将每一组高温铂铑贵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20小时后，以5℃/分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从1100℃降低至室温，待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.7GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从7.0GPa降低至常压，完成高温高压制备反应，将得到的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锰铝榴石单晶。

[0030] 本发明的有益效果是：

[0031] 本发明有机结合岩浆岩岩石学、沉积岩岩石学、变质岩岩石学、地热学、地史古生物学、地层学、结晶学与矿物学、矿田构造地质学、晶体化学、晶体缺陷化学、同位素年代学、稀土元素地球化学、微量元素地球化学、珠宝玉石学、高压矿物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一种高钒的、高锆的和富含水的锰铝榴石单晶的原理。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一种高钒的、高锆的和富含水的锰铝榴石单晶的形成过程，本发明涉及的主要化学反应方程式为：



[0037] 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锰(II) [分子式： Mn

(NO_3)₂ · 4H₂O], 提供了合成高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶必不可少的锰元素。初始原料固态的九水合硝酸铝[分子式: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 提供了合成高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶必不可少的铝元素。初始原料固态的五水合硝酸锆(IV)[分子式: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 提供了合成高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶必不可少的锆元素。初始原料固态的三乙酰丙酮钒(III)(分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{V}$), 提供了合成高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶必不可少的钒元素。初始原料液态的正硅酸乙酯(分子式: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), 提供了合成高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶必不可少的硅元素。初始原料固态的天然蛇纹石[分子式: $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], 在本发明设定的压力7.0GPa条件下, 当温度升高至615°C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7.0GPa条件下, 当温度升高至802.4°C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: $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)和石英(分子式: SiO_2), 镁橄榄石、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°C时, 发生第一次脱水反应, 生成软锰矿(MnO); 当温度升高至560°C时, 发生第二次脱水反应, 生成 Mn_2O_3 , 同时释放出大量的水。初始原料固态的氢氧化锆[分子式: $\text{Zr}(\text{OH})_2$], 亦属于典型的含锆的含水矿物, 氢氧化锆在温度升高至500°C时, 会发生脱水反应, 生成 ZrO_2 , 同时释放出大量的水。在高压样品腔体内, 放置一定配比含水矿物的天然蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆, 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、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶提供很好的水源。在反应产物中, 加入浓硝酸, 产生的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 C_2H_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2 和 O_2 均是易挥发物质。

[0038] 本发明需要合成含较高的锆含量(8000-9000ppm wt%)、较高的钒含量(7000-8000ppm wt%)和较高的水含量(4000-5000ppm wt%)的锰铝榴石单晶, 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钒含量、锆含量和水含量的锰铝榴石单晶, 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锆离子的杂质替代, 本发明高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴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, 得到的高含钒的、高含锆的和高含水的锰铝榴石单晶为纯净物, 化学稳定性好, 为高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴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。

[0039] 相比前人可见到的人工合成的纯锰铝榴石单晶, 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, 获得的锰铝榴石单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能, 尤为重要的是, 钒含量、锆含量和水含量高且可控。锰铝榴石单晶颗粒尺寸大, 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, 该方法为高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴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, 突破了现有锰铝榴石单晶合成的技术瓶颈。

具体实施方式：

[0040] 本发明制备方法，它包括：

[0041] 使用固态的四水合硝酸锰(II)粉末(纯度： $>99.99\%$)、固态的九水合硝酸铝粉末(纯度： $>99.99\%$)、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末(纯度： $>99.99\%$)、固态的三乙酰丙酮钒(III)粉末(纯度： $>99.99\%$)、液态的正硅酸乙酯(纯度： $>99.99\%$)、固态的天然蛇纹石粉末(纯度： $>99\%$)、固态的片水锰矿(纯度： $>99\%$)、固态的氢氧化锆(纯度： $>99\%$)和无水乙醇浓度(浓度： $>99.9\%$)作为起始原料。

[0042] 步骤1、在400毫升广口玻璃瓶中，先放入50毫升的无水乙醇。

[0043] 步骤2、按照锰铝榴石 $[\text{Mn}_3(\text{Al}, \text{Zr}, \text{V})_2(\text{SiO}_4)_3]$ 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克固态四水合硝酸锰(II)粉末、高纯度的9.9633克固态九水合硝酸铝粉末、高纯度的100毫克固态五水合硝酸锆(IV)粉末和高纯度的70毫克固态三乙酰丙酮钒(III)粉末，将其小心加入50毫升的无水乙醇溶液中。

[0044] 步骤3、按照锰铝榴石化学计量学，用移液枪，将高纯度的9.3302毫升的液态正硅酸乙酯，小心加入50毫升的无水乙醇中。

[0045] 步骤4、在含有固态的四水合硝酸锰(II)粉末、固态的九水合硝酸铝粉末、固态的五水合硝酸锆(IV)粉末、固态的三乙酰丙酮钒(III)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，从而影响锰铝榴石合成的精度。

[0046] 步骤5、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锰(II)、九水合硝酸铝、五水合硝酸锆(IV)和三乙酰丙酮钒(III)，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1000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。

[0047] 步骤6、打开广口瓶的塑料薄膜封口，为加速锰铝榴石制备反应发生，在混合液中加入48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；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 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 C_2H_4 、 CO 、 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，从而影响锰铝榴石合成的精度。

[0048] 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 90°C ，使混合液在 90°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。

[0049] 步骤8、移除密封口的密封薄膜，将高温磁力搅拌热盘温度，调高至 110°C ，直至整个广口瓶内混合溶液，全部蒸干。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。

[0050] 步骤9、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 1100°C ，焙烧1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。

[0051] 步骤11、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 $\Phi 15.0\text{mm}$ (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。

[0052] 步骤12、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。

[0053] 步骤13、在氧气氛炉的炉体的正下方放置一杯500毫升二次去离子水的冷水, 以实现样品高温下直接淬火的目的是。

[0054] 步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚, 以 $600^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率, 升高温度至 1300°C , 恒温焙烧18分钟, 使之熔化成玻璃态的锰铝榴石。通常, 锰铝榴石的熔点是 1200°C , 当温度高于 1200°C 时, 锰铝榴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钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶, 提供更加纯净的混合物初始物锰铝榴石玻璃; 氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价元素金属钒和变价元素金属锆的价态; 相对较短的焙烧时间, 因为在温度高于 1200°C 下锰铝榴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。

[0055] 步骤15、待样品在温度 1300°C 下焙烧18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锰铝榴石玻璃, 快速淬火目的在于很好保存了高温下玻璃态的锰铝榴石样品。将二次去离子水的冷水淬火后的锰铝榴石玻璃, 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。

[0056] 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, 为得到高水含量的锰铝榴石, 我们采用重量比2:2:1的天然蛇纹石 (分子式: $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、片水锰矿 (分子式: $\text{Mn}(\text{OH})_2$) 和氢氧化锆 (分子式: $\text{Zr}(\text{OH})_2$) 作为水源。蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆都是典型的含水矿物, 因其在压力 7.0GPa 和温度高于 802.4°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2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆, 是因为含水矿物蛇纹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锰铝榴石提供水源, 同时还产生大量的镁橄榄石、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钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶制备过程中的硅活度。除此之外, 选择的天然蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆作为水源, 脱水反应产物均是含镁的硅酸盐矿物 (镁橄榄石和顽火辉石) 和氧化物 (软锰矿、三氧化二锰和石英), 均不与锰铝榴石样品发生反应, 有效避免了样品制备过程中污染问题。

[0057] 步骤17、将提供水源的重量比2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆, 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2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆) 密封在 $\Phi 3.8\text{mm}$ (内径) $\times 4.0\text{mm}$ 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。

[0058] 步骤18、锰铝榴石是地球与其它类地行星地幔区域中重要的含锰铝的硅酸盐矿物之一, 为真实模拟地球及其它类地行星地幔深度锰铝榴石的生长环境, 以及反演锰铝榴石

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2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆的金钽合金管,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2.0GPa/小时和50℃/分钟,将压力和温度分别升至7.0GPa和1100℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压20小时。

[0059] 本发明,高压样品腔体内的温度采用高温铂铑贵金属热电偶来进行精确标定,适用于各种工业生产过程中高温和腐蚀性场合,广泛应用于玻璃及陶瓷及工业盐浴炉等测温。该高温铂铑热电偶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,可实现最高温度为2315℃,每一组高温铂铑贵金属热电偶是由两种材质不同的铂铑合金丝组成的(化学组成:Pt_{70%}Rh_{30%}和Pt_{94%}Rh_{6%},对应的每根铂铑合金丝的直径:0.25mm),将每一组高温铂铑贵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。

[0060] 在压力7.0GPa条件下,当温度升高至802.4℃,密封在金钽合金样品管两端的提供水源的重量比2:2:1的蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆,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蛇纹石、片水锰矿和氢氧化锆发生脱水反应,会产生大量的镁橄榄石、顽火辉石、软锰矿、三氧化二锰和石英组合,它可以很好地控制高温高压条件下样品腔体内的高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶制备过程中的硅活度。

[0061] 步骤19、恒温恒压20小时后,以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1100℃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,将更有利于大颗粒的锰铝榴石单晶的晶体生长;待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.7GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从7.0GPa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锰铝榴石单晶。

[0062] 本发明所获得的锰铝榴石单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的锰铝榴石单晶分子式为Mn₃Al₂[SiO₄]₃;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的锰铝榴石单晶中钒含量和锆含量分别为7568ppm wt%和8770ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的锰铝榴石具有较高的水含量为4559ppm wt%。

[0063] 本发明所获得的高含钒的、高含锆的和高含水的锰铝榴石单晶为等轴晶系,空间群为1a3d(no.230),晶格参数为a = 10.172 Å, b = 10.172 Å, c = 10.172Å,晶胞体积为809.685 Å³,平均粒径尺寸为198微米,最大粒径尺寸为571微米。

[0064] 本发明得到的高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要,钒含量、锆含量和水含量高且可控。通过改变加入的初始物质固态三乙酰丙酮钒(III)粉末的化学试剂量从64.7491毫克到73.9989毫克,最终实现对得到的高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶样品中的钒含量从7000ppm wt%到8000ppm wt%;通过改变加入的初始物质固态五水合硝酸锆(IV)粉末的化学试剂量从91.2201毫克到102.6226毫克,最终实现对得到的高钒的、高锆的和高含水的锰铝榴石单晶样品中的锆含量从8000ppm wt%到9000ppm wt%;通过改变提供水源的含水矿物天然蛇纹石粉末、片水锰矿粉末和氢氧化锆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,最终实现调节高钒的、高锆的和富含水的锰铝榴石单晶样品中的水含量。得到的高含钒的、高含锆的和富含水的锰铝榴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,突破了现有的锰铝榴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。