



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108793259 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201810622473.3

B01J 3/06(2006.01)

(22)申请日 2018.06.15

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108793259 A

黄瑞芳等.蛇纹石化过程中铁活动性的高温
高压实验研究.《岩石学报》.2015,全文.

(43)申请公布日 2018.11.13

审查员 张聪

(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 梁文 李和平 尹远 李瑞

李泽明 刘喜强

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51)Int.Cl.

C01G 49/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,使用分析纯的氢氧化镁、分析纯的铁粉Fe和分析纯的氢氧化铁以摩尔比27:1:2研磨混合均匀作为起始原料;使用压片机起始原料压成圆柱形样品,另取分析纯的铁粉压成两块铁片,然后将圆柱形样品和铁片以铁片-圆柱形样品-铁片的三明治结构放入铂金子母扣中密封,最后将铂金子母扣装入的铁子母扣中密封,将铁子母扣置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行温度600-700℃,压力3GPa,反应时间8h高温高压反应,即得含铁水镁石样品为单一物相,无杂质相,解决了目前含铁水镁石样品无法人工合成的难题。

1. 一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 、分析纯的铁粉 Fe 和分析纯的氢氧化铁 $Fe(OH)_3$ 以摩尔比27:1:2研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 2mm$ 圆柱形样品,另取分析纯的铁粉压成两块 $\Phi 5 \times 1mm$ 的铁片,然后将圆柱形样品和铁片以铁片-圆柱形样品-铁片的三明治结构放入 $\Phi 5mm$ 、厚 $0.1mm$ 铂金子母扣中密封,最后将铂金子母扣装入 $\Phi 5.5mm$ 、厚 $0.2mm$ 的铁子母扣中密封,将铁子母扣置于 $h-BN$ 管中,以 $h-BN$ 为传压介质;

步骤3、将步骤2中装有样品的 $h-BN$ 管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,所述高温高压反应的温度为 $600-700^\circ C$,压力为 $3GPa$,反应时间为 $8h$;

步骤4、将步骤3中的铁子母扣取出,用金刚石锯切开铁子母扣,取出圆柱形样品得到含铁水镁石样品。

2. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,其特征在于,步骤2所述 $h-BN$ 管的制作方法具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10mm$ 的 $h-BN$ 棒中心钻 $\Phi 6mm$ 的孔作成 $h-BN$ 管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 6mm$ 厚度为 $2mm$ 的 $h-BN$ 片密封。

3. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,其特征在于,步骤3所述的将 $h-BN$ 管组装在高压合成组装块中的方法具体操作包括:

步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12mm$ 圆形通孔;

步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12mm$ 、内径 $\Phi 10mm$ 的圆形石墨加热炉;

步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10mm$ 的 $h-BN$ 管密封的样品;

步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,其特征在于,步骤4所述得到的含铁水镁石样品为单一物相,无杂质相,含铁水镁石为六方结构,空间群为 $P-3m1$,晶格参数 $a = 3-5 \text{ \AA}$, $c = 4-6 \text{ \AA}$ 。

一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地球科学高温高压研究领域,具体涉及一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法。

背景技术

[0002] 水镁石是一种自然界最常见的含水矿物。它是一种蛇纹岩或白云岩中的典型低温热液蚀变矿物,矿物形态呈片状或纤维状集合体。水镁石矿物结构中容易被铁(或锰)替代形成含铁(或锰)水镁石。其中,含铁水镁石在地球科学领域具有极其重要的研究价值,含铁水镁石的化学式为 $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})(\text{OH})_2$ 。

[0003] 实验研究表明,传统的名义无水镁铁矿物(如橄榄石)在自然界往往以含少量结构水的形式存在,即晶体结构中金属元素的配位氧被羟基所替代,替代的结果使得矿物的电导率显著增加,对其弹性和波速也有较大的影响。而含铁水镁石提供了一个极度富羟基的载体,提供了一种羟基替代配位氧的可能性,因此,它是合成其他含水铁镁矿物的重要前驱体。更重要的是,最近关于核幔边界过氧化镁铁 $(\text{MgFe})\text{O}_2$ 存在的可能性以及地球早期核幔分化氧化还原环境的讨论已经成为地球科学领域的最热点的科学问题。实验表明,铁和水的高温高压反应以及羟基氧化铁 FeOOH 的高温高压相变反应都可以得到过氧化铁 FeO_2 ,但其过程很难和俯冲板块联系起来。相比较,含铁水镁石作为俯冲带常见含水矿物更有可能进入地球深部,它在超高温高压下脱水反应可能直接得到过氧化镁铁,为过氧化镁铁和板块俯冲的联系提供确切地实验依据。

[0004] 然而,由于氢氧化亚铁的化学稳定性极差,常规实验条件很难控制氢氧化亚铁和氢氧化镁的固溶,这使得含铁水镁石的样品合成非常困难,目前尚未有含铁水镁石合成的报道。由于人工合成含铁水镁石样品技术的欠缺,缺少高纯度含铁水镁石的样品,使得含铁水镁石在高温高压条件下的实验研究无法开展。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,以解决目前含铁水镁石样品无法人工合成的难题。

[0006] 本发明的技术方案是:一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、使用分析纯的氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、分析纯的铁粉 Fe 和分析纯的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以摩尔比27:1:2研磨混合均匀作为起始原料;

[0008] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 2\text{mm}$ 圆柱形样品,另取分析纯的铁粉压成两块 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的铁片,然后将圆柱形样品和铁片以铁片-圆柱形样品-铁片的三明治结构放入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 铂金子母扣中密封,最后将铂金子母扣装入 $\Phi 5.5\text{mm}$ 、厚 0.2mm 的铁子母扣中密封,将铁子母扣置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0009] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0010] 步骤4、将步骤3中的铁子母扣取出,用金刚石低速锯打开铁子母扣,取出圆柱形样品得到含铁水镁石样品。

[0011] 步骤2所述h-BN管的制作方法具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 6\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 6\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

[0012] 步骤3所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法具体操作包括:

[0013] 步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;

[0014] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;

[0015] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;

[0016] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0017] 步骤3所述高温高压反应的温度为 $600\text{--}700^\circ\text{C}$,压力为3GPa,反应时间为8h。

[0018] 步骤4所述得到的含铁水镁石样品为单一物相,无杂质相,含铁水镁石为六方结构,空间群为P-3m1,晶格参数 $a = 3\text{--}5 \text{ \AA}$, $c = 4\text{--}6 \text{ \AA}$ 。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 本发明利用高温高压固相反应获得含铁水镁石样品,其反应为

[0021] $1/3\text{Fe} + 2/3\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{—} \text{Fe}(\text{OH})_2$

[0022] $0.1\text{Fe}(\text{OH})_2 + 0.9\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{—} (\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}) (\text{OH})_2$

[0023] 利用铁和铂金双子母扣设计,使用大量的铁控制样品腔内的氧逸度,确保反应过程中氢氧化亚铁的化学稳定性。其中,最外层铁子母扣的作用是挡住外界环境中的氧进入样品腔;铂金子母扣的作用是隔绝氢氧化镁和铁子母扣,由于氢氧化镁属于强碱,高温高压条件下会腐蚀铁子母扣,所以必须使用铂金隔绝保护;样品腔内上下各加一个铁片的目的是使用大量的铁单质控制腔体内的氧逸度,为氢氧化亚铁提供必要的缓冲剂。

[0024] 高温高压的方法具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势,获得的含铁水镁石样品具有纯度高、结晶度好、化学稳定性好等特点,该方法为含铁水镁石的研究提供了重要保障,解决了目前含铁水镁石无法人工合成的技术难题。

具体实施方式

[0025] 为使本发明的内容、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例进一步阐述本发明,这些实施例仅用于说明本发明,而本发明不仅限于以下实施例。

[0026] 实施例1:

[0027] 一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤1、使用分析纯的氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、分析纯的铁粉 Fe 和分析纯的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以摩尔比27:1:2研磨混合均匀作为起始原料;

[0029] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 2\text{mm}$ 圆柱形样品,另取分析纯的铁粉压成两块 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的铁片,然后将圆柱形样品和铁片以铁片-圆柱形样品-铁片的三明治结构放入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm铂金子母扣中密封,最后将铂金子母扣装入 $\Phi 5.5\text{mm}$ 、厚0.2mm的铁子母扣中密封,将铁子母扣置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0030] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为 600°C ,压力为3GPa,反应时间为8h;

[0031] 步骤4、将步骤3中的铁子母扣取出,用金刚石低速锯打开铁子母扣,取出圆柱形样

品得到含铁水镁石样品。

[0032] 步骤2所述h-BN管的制作方法具体操作为：在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 6\text{mm}$ 的孔作成h-BN管，将样品塞入管中，两端拿 $\Phi 6\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0033] 步骤3所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法具体操作包括：

[0034] 步骤3.1、选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔；

[0035] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉；

[0036] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品；

[0037] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封；

[0038] 本发明高压组装块的优点是：①使用热电偶控温，加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率，从而改变温度，该方法可以实现对温度的实时监控，适用于对温度测量精度要求高的实验；②叶腊石作为一级传压介质，具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性，h-BN是一种低剪切材料，作为二级传压介质，使腔体中的压力比较均匀，且其密封性好；③石墨炉作为加热炉，温度均匀性高。

[0039] 步骤4所述得到的含铁水镁石样品为单一物相，无杂质相，含铁水镁石为六方结构，空间群为P-3m1，晶格参数 $a = 3-5 \text{ \AA}$ ， $c = 4-6 \text{ \AA}$ 。

[0040] 实施例2：

[0041] 一种在高温高压下合成含铁水镁石的方法，包括以下步骤：

[0042] 步骤1、使用分析纯的氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、分析纯的铁粉Fe和分析纯的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以摩尔比27:1:2研磨混合均匀作为起始原料；

[0043] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 2\text{mm}$ 圆柱形样品，另取分析纯的铁粉压成两块 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的铁片，然后将圆柱形样品和铁片以铁片-圆柱形样品-铁片的三明治结构放入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 铂金子母扣中密封，最后将铂金子母扣装入 $\Phi 5.5\text{mm}$ 、厚 0.2mm 的铁子母扣中密封，将铁子母扣置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0044] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应，高温高压反应的温度为 700°C ，压力为 3GPa ，反应时间为 8h ；

[0045] 步骤4、将步骤3中的铁子母扣取出，用金刚石低速锯打开铁子母扣，取出圆柱形样品得到含铁水镁石样品。

[0046] 步骤2所述h-BN管的制作方法具体操作为：在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 6\text{mm}$ 的孔作成h-BN管，将样品塞入管中，两端拿 $\Phi 6\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0047] 步骤3所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法具体操作包括：

[0048] 步骤3.1、选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔；

[0049] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉；

[0050] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品；

[0051] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封；

[0052] 本发明高压组装块的优点是：①使用热电偶控温，加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率，从而改变温度，该方法可以实现对温度的实时监控，适用于对温度测量精度要求高的实验；②叶腊石作为一级传压介质，具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性，h-BN是一种低剪切材料，作为二级传压介质，使腔体中的压力比较均匀，且其密封性好；③石墨炉作为加热炉，温度均匀性高。

[0053] 步骤4所述得到的含铁水镁石样品为单一物相,无杂质相,含铁水镁石为六方结构,空间群为P-3m1,晶格参数 $a = 3-5 \text{ \AA}$, $c = 4-6 \text{ \AA}$ 。