



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107512741 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201710788067.X

B01J 3/06(2006.01)

(22)申请日 2017.09.04

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 106115790 A,2016.11.16,说明书第5-34段.

申请公布号 CN 107512741 A

CN 106082350 A,2016.11.09,全文.

(43)申请公布日 2017.12.26

CN 1884081 A,2006.12.27,全文.

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 106115791 A,2016.11.16,全文.

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

审查员 何云龙

(72)发明人 梁文 李和平 李泽明 尹远
李瑞

(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

一种在高温高压下制备铁白云石的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备铁白云石的方法,它将分析纯的碳酸钙、二水草酸镁、二水草酸亚铁粉末和无水草酸按化学计量摩尔比研磨混合均匀,使用压片机将混合物压成圆柱形,然后将圆柱形样品塞入铂金管中,两端使用焊枪密封,以h-BN为传压介质,将铂金密封的样品置于h-BN管中,将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中置于六面顶大压机进行高温高压反应,取出反应后的样品,用金刚石切刀打开铂金管,自然风干既得铁白云石。本发明解决了目前铁白云石制备方法操作过程复杂、反应时间长以及获得的样品纯度不高、化学稳定性不好、容易吸水等缺陷。

1. 一种在高温高压下制备铁白云石的方法,它包括:

步骤1、使用分析纯的碳酸钙、二水草酸镁 ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水草酸亚铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粉末和无水草酸作为起始原料,按化学计量摩尔比 $0.5:(0.5-x):x:0.3$ 研磨混合均匀,其中,x为Fe含量,取值范围为0-0.5;

步骤2、使用压片机将混合物粉末压成圆柱形,然后将圆柱形样品塞入铂金管中,两端使用焊枪密封;

步骤3、将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤4、将装在h-BN管的样品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 400°C - 700°C ,压力为0.2-1GPa,反应时间为2个小时;

步骤5、将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,自然风干样品,然后在显微镜下挑选铁白云石。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备铁白云石的方法,其特征在于:步骤3具体操作为:在车床上将h-BN棒中心钻一个孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿h-BN片密封。

3. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备铁白云石的方法,其特征在于:步骤4所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

步骤4.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤4.2、在圆形通孔内套一个圆形石墨加热炉;

步骤4.3、在石墨加热炉中间放置所述h-BN管密封的样品;

步骤4.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 根据权利要求1或3所述的一种在高温高压下制备铁白云石的方法,其特征在于:步骤4所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

一种在高温高压下制备铁白云石的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及矿物材料合成领域，尤其涉及一种在高温高压下制备铁白云石的方法。

背景技术：

[0002] 近年来，温室气体CO₂进入大气圈，导致全球变暖的问题受到人们的广泛关注，碳酸盐矿物作为地球圈层中最大的碳库，它在地球系统中的循环影响着全球碳循环系统，所以，沉积岩中的碳酸盐矿物的稳定性以及其存在的形态研究尤其重要。方解石、菱镁矿和菱铁矿作为沉积岩中常见的碳酸盐矿物，由于方解石、菱镁矿和菱铁矿晶体结构相似，所以在自然界中常以方解石-菱镁矿-菱铁矿三端元形成铁白云石Ca_{0.5}Mg_{0.5-x}Fe_xCO₃而存在，即钙离子、镁离子和铁离子发生不同程度的类质同象替代。

[0003] 由于铁白云石热稳定性极差使得其合成非常困难，现有技术制备铁白云石的方法包括水热法、CO₂气氛保护退火等，但是其操作过程复杂、反应时间长，获得的铁白云石样品具有纯度不高、化学稳定性不好、容易吸水等缺陷。天然铁白云石样品一般都含有Mn²⁺、Zn²⁺等杂质，对铁白云石本身的性质研究影响非常大。同时，由于不能控制铁含量的变化，这使得系统研究铁白云石非常困难。因此，探索人工合成高纯度铁白云石的方法是研究铁白云石必要的基础。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是：提供一种在高温高压下制备铁白云石的方法，以解决目前铁白云石制备方法操作过程复杂、反应时间长以及获得的样品具有纯度不高、化学稳定性不好、容易吸水缺陷等技术难题，同时，该方法具有实验操作简单、实验条件易控制等特点。

[0005] 本发明技术方案：

[0006] 步骤1、使用分析纯的碳酸钙、二水草酸镁 (MgC₂O₄ · 2H₂O)、二水草酸亚铁 (FeC₂O₄ · 2H₂O) 粉末和无水草酸作为起始原料，按化学计量摩尔比0.5 : (0.5-x) : x : 0.3研磨混合均匀；

[0007] 步骤2、使用压片机将混合物粉末压成圆柱形，然后将圆柱形样品塞入铂金管中，两端使用焊枪密封；

[0008] 步骤3、将铂金密封的样品置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0009] 步骤4、将装在h-BN管的样品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400℃-700℃，压力为0.2-1GPa，反应时间为2个小时；

[0010] 步骤5、将反应后的样品取出，使用金刚石切刀打开铂金管，自然风干样品，然后在显微镜下挑选铁白云石。

[0011] 步骤3的具体操作为：在车床上将h-BN棒中心钻一个孔作成h-BN管，将铂金密封的

样品塞入管中,两端拿h-BN片密封。

[0012] 步骤4所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0013] 步骤4.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0014] 步骤4.2、在圆形通孔内套一个圆形石墨加热炉;

[0015] 步骤4.3、在石墨加热炉中间放置所述h-BN管密封的样品;

[0016] 步骤4.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0017] 步骤4所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0018] 步骤5所述铁白云石是单一物相,无杂质相。

[0019] 步骤5所述铁白云石为三方结构,空间群为R-3,晶格参数 $a = 3-5 \text{ \AA}$ 。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 本发明结合地球化学的知识背景,即在大洋沉积岩中一定的温度压力的还原条件下,钙离子、镁离子和铁离子在水和二氧化碳存在的环境下缓慢形成铁白云石的原理,在实验室条件下模拟铁白云石的形成过程,本实验涉及的化学反应方程式为:

[0022] $0.5\text{CaCO}_3 + (0.5-x)\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + x\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$

[0023] 其中,过量的草酸提供菱铁矿能够稳定存在的 CO_2 氛围,同时也为铁白云石生长提供了水的流体。

[0024] 相比天然的铁白云石,因其含有 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等杂质,现有报道检测出天然的铁白云石纯净度很难达到90%,另外,天然的铁白云石由于含有大量杂质容易吸水风化。本发明制备铁白云石的过程,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的铁白云石为纯净物,不易吸水,化学稳定性好。天然的铁白云石受自然环境的影响,铁含量变化大且不稳定,本发明的方法通过控制原料的配置比例来控制铁白云石的铁含量。

[0025] 相比现有技术使用水热法、 CO_2 气氛保护退火等制备碳酸盐矿物,其操作过程复杂、反应时间长,制得的矿物颗粒度小,很难达到矿物学光谱学测试的要求,本发明的方法操作简单、实验条件易控制,反应时间短,得到的铁白云石颗粒大,为铁白云石的各向异性的研究提供了重要保障,解决了目前铁白云石制备困难的技术难题。

具体实施方式:

[0026] 一种在高温高压下制备铁白云石的方法,它包括:

[0027] 步骤1、使用分析纯的碳酸钙、二水草酸镁($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水草酸亚铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)粉末和无水草酸作为起始原料,按化学计量摩尔比0.5:(0.5-x):x:0.3研磨混合均匀;

[0028] 步骤2、使用压片机将混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封;

[0029] 步骤3、将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0030] 步骤4、将装在h-BN管的样品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 $400^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$,压力为0.2-1GPa,反应时间为2个小时;

[0031] 步骤5、将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,自然风干样品,然后在

显微镜下挑选铁白云石。

[0032] 步骤3所述的将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0033] 步骤4所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0034] 步骤4.1、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4.2、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4.3、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4.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0038] 步骤4所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0039] 步骤5所述铁白云石是单一物相,无杂质相。

[0040] 步骤5所述铁白云石为三方结构,空间群为R-3,晶格参数 $a = 3-5 \text{ \AA}$ 。

[0041] 实施例1

[0042] 以分析纯的碳酸钙、二水草酸镁($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水草酸亚铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)粉末和无水草酸作为起始原料,按化学计量摩尔比 $0.5:(0.5-x):x:0.3$, x 取值 0.1 ,研磨混合均匀,使用粉末压片机将混合物(约 0.25g)末压成圆柱体($\Phi 5\text{mm} \times 3\text{mm}$),将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 的铂金管中,两端使用焊枪密封。以h-BN为传压介质,将铂金密封的样品置于h-BN管中:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0043] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔;

[0044] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ,内径为 10mm 的石墨加热炉;

[0045] ③石墨加热炉中间放装在h-BN管中的样品,上下为用直径为 10mm 的叶腊石堵头进行封堵。

[0046] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。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。

[0047] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为 1GPa ,设定温度为 700°C ,反应时间为 2h 。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干。

[0048] 实施例2

[0049] 以分析纯的碳酸钙、二水草酸镁($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水草酸亚铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)粉末和无水草酸作为起始原料,按化学计量摩尔比 $0.5:(0.5-x):x:0.3$, x 取值 0.1 ,研磨混合均匀,使用粉末压片机将混合物(约 0.25g)末压成圆柱体($\Phi 5\text{mm} \times 3\text{mm}$),将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 的铂金管中,两端使用焊枪密封。以h-BN为传压介质,将铂金密封的样品置于h-BN管中:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将铂金密封的样品

塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0050] ① $32\times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔;

[0051] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ,内径为 10mm 的石墨加热炉;

[0052] ③石墨加热炉中间安装在h-BN管中的样品,上下为用直径为 10mm 的叶腊石堵头进行封堵。

[0053] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。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。

[0054] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为 0.2GPa ,设定温度为 400°C ,反应时间为 2h 。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干。

[0055] 实施例3

[0056] 以分析纯的碳酸钙、二水草酸镁($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水草酸亚铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)粉末和无水草酸作为起始原料,按化学计量摩尔比 $0.5:(0.5-x):x:0.3$, x 取值 0.4 ,研磨混合均匀,使用粉末压片机将混合物(约 0.25g)末压成圆柱体($\Phi 5\text{mm}\times 3\text{mm}$),将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 的铂金管中,两端使用焊枪密封。以h-BN为传压介质,将铂金密封的样品置于h-BN管中:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0057] ① $32\times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔;

[0058] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ,内径为 10mm 的石墨加热炉;

[0059] ③石墨加热炉中间安装在h-BN管中的样品,上下为用直径为 10mm 的叶腊石堵头进行封堵。

[0060] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。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。

[0061] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为 0.5GPa ,设定温度为 500°C ,反应时间为 2h 。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干。