



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113247957 B

(45) 授权公告日 2022.08.02

(21) 申请号 202110691063.6

(22) 申请日 2021.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113247957 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(73) 专利权人 贵州师范学院
地址 550018 贵州省贵阳市乌当区高新路
115号

专利权人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 牛延慧 梁文 孟勇 陈文亮

(74) 专利代理机构 北京化育知识产权代理有限公司 11833

专利代理师 尹均利

(51) Int. Cl.

C01G 45/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107447257 A, 2017.12.08

CN 108793259 A, 2018.11.13

审查员 兰瑾耀

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法

(57) 摘要

本发明公开了提供一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,使用分析纯的碳酸锰 $MnCO_3$ 和分析纯的碳酸钙 $CaCO_3$ 以摩尔比 $(1-x):x$ 研磨混合均匀作为起始原料,通过高温高压反应得到前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$;使用分析纯的碳酸钡 $BaCO_3$ 和前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料,通过高温高压反应得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $Ba(Mn_{1-x}Ca_x)(CO_3)_2$, $0 < x < 1$,这一发现将目前间断的相图连接,为构建了完备的三方含钡双碳酸盐族提供重要的实验依据。

1. 一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的碳酸锰 $MnCO_3$ 和分析纯的碳酸钙 $CaCO_3$ 以摩尔比 $(1-x):x$ 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 $\Phi 5 \times 3mm$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于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,反应条件为1GPa,700℃,反应时间为2h,反应完成后淬火、用30分钟以上时间缓慢卸压;

步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$;

步骤5、使用分析纯的碳酸钡 $BaCO_3$ 和前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3mm$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤6、将步骤5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,反应条件为,所述高温高压反应条件为1GPa,700℃,反应时间为6h,反应完成后淬火、在3分钟之内快速卸压;步骤7,高温高压反应完成后,将样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $Ba(Mn_{1-x}Ca_x)(CO_3)_2$ 。

2. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,其特征在于,步骤2和步骤5所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10mm$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5mm$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5mm$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

3. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,其特征在于,步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12mm$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径12mm、内径 $\Phi 10mm$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置10mm的h-BN管密封的样品;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所述的一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,其特征在于,步骤7所述得到的合成产物为碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $Ba(Mn_{1-x}Ca_x)(CO_3)_2$ 纯相, $0 < x < 1$,无其他杂质。

5. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,其特征在于,步骤7所述得到的碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $Ba(Mn_{1-x}Ca_x)(CO_3)_2$ 为三方晶系,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地球科学矿物学研究领域,涉及一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法。

背景技术

[0002] 双碳酸盐 $AB(CO_3)_2$ 结构、成分和性质是当前碳酸盐矿物定量研究的焦点。钡钙石 $BaCa(CO_3)_2$ 是一种广泛存在于自然界的碳酸盐矿物,其晶体结构复杂、存在多种同质异像,其中三方钡钙石是一种重要的晶型。同为三方晶系的钡白云石族双碳酸盐 $BaMg(CO_3)_2$ 、 $BaFe(CO_3)_2$ 和 $BaMn(CO_3)_2$ 在自然界和实验研究中陆续被发现,目前研究表明,钡白云石族能够形成三端元完全固溶体 $Ba(Mg,Fe,Mn)(CO_3)_2$ 。在此基础上,如果将三方钡钙石加入此序列,就意味着由 $BaMg(CO_3)_2$ 、 $BaFe(CO_3)_2$ 、 $BaMn(CO_3)_2$ 和三方 $BaCa(CO_3)_2$ 可能扩展为完备的三方含钡双碳酸盐族,其类似于完备的方解石族 $MgCO_3-FeCO_3-MnCO_3-CaCO_3$ 。然而,三方 $BaCa(CO_3)_2$ 的晶体结构虽然和钡白云石族相似,但并不完全同构。目前,相似但不同构的三方 $BaCa(CO_3)_2$ 能否和钡白云石族碳酸盐形成固溶体?这一问题在矿物学研究领域还不清楚,仍需要实验进行验证。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,以填补目前研究的空白。

[0004] 技术方案为一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体的方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤1、使用分析纯的碳酸锰 $MnCO_3$ 和分析纯的碳酸钙 $CaCO_3$ 以摩尔比 $(1-x):x$ 研磨混合均匀作为起始原料;

[0006] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3mm$ 圆柱形,使用 $0.02mm$ 厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0007] 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;

[0008] 步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$;

[0009] 步骤5、使用分析纯的碳酸钡 $BaCO_3$ 和前躯体碳酸锰钙 $(Mn_{1-x}Ca_x)CO_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3mm$ 圆柱形,使用 $0.02mm$ 厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0010] 步骤6、将步骤5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;

[0011] 步骤7,高温高压反应完成后,将样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $Ba(Mn_{1-x}Ca_x)(CO_3)_2$ 。

[0012] 进一步的,步骤2和步骤6所述h-BN管的制作方法相同,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,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0013] 进一步的,步骤3和步骤7所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括: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;在圆形通孔内套一个外径 12mm 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置 10mm 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0014] 进一步的,步骤3所述高温高压反应条件为 1GPa , 700°C ,反应时间为 2h ,反应完成后淬火、用 30分钟 以上时间缓慢卸压。

[0015] 进一步的,步骤6所述高温高压反应条件为,所述高温高压反应条件为 1GPa , 700°C ,反应时间为 6h ,反应完成后淬火、在 3分钟 之内快速卸压。

[0016] 进一步的,步骤7所述得到的合成产物为碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{CO}_3)_2$ 纯相, $0 < x < 1$,无其他杂质。

[0017] 进一步的,步骤7所述得到的碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{CO}_3)_2$ 为三方晶系,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

[0018] 本发明的创新点和有益效果:

[0019] 本发明的创新点在于,首次合成了从钡白云石族端元 $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ -三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 的连续固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{CO}_3)_2$, $0 < x < 1$,解决了目前含钡双碳酸盐研究的技术难题,为进一步物理化学性质定量研究提供了保障。本发明专利的有益效果在于,目前三方含钡双碳酸盐成分相图中, $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{BaFe}(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ 相区完全连续,但从 $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ 到三方 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 的相区还是间断的。本发明提供的连续固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{CO}_3)_2$, $0 < x < 1$,将目前间断的相图连接、构建了完备的三方含钡双碳酸盐族,并且发现三方钡钙石和钡白云石族的固溶体规律:(1)三方钡钙石只能和钡白云石族端元 $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ 形成连续固溶体,而与 $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ 或 $\text{BaFe}(\text{CO}_3)_2$ 不能形成固溶体。(2)根据 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{CO}_3)_2$ 粉末X射线结果,衍射角 2θ 在 $0-70^\circ$ 范围内,所有衍射峰随钙含量的增加向低角度移动,其中(003)、(101)、(015)、(113)、(021)衍射峰强度随着Ca含量的增加而减弱、直到三方 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 完全消失,而其他衍射峰强度不变。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0022] 步骤1、使用分析纯的碳酸锰 MnCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比 $1:9$ 研磨混合均匀作为起始原料;

[0023] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用 0.02mm 厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0024] 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,反应条件为 1GPa , 700°C ,反应时间为 2h ,反应完成后淬火、然后 30分钟 缓慢卸压;

[0025] 步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})\text{CO}_3$;

[0026] 步骤5、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})\text{CO}_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0027] 步骤6、将步骤5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,高温高压反应条件为1GPa,700℃,反应时间为6h,反应完成后淬火、在3分钟之内快速卸压;

[0028] 步骤7,将样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})(\text{CO}_3)_2$ 。

[0029] 实施例2

[0030] 一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤1、使用分析纯的碳酸锰 MnCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比9:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0032] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0033] 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,反应条件为1GPa,700℃,反应时间为2h,反应完成后淬火、然后40分钟缓慢卸压;

[0034] 步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{CO}_3$;

[0035] 步骤5、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{CO}_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0036] 步骤6、将步骤5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,高温高压反应条件为1GPa,700℃,反应时间为6h,反应完成后淬火、在3分钟之内快速卸压;

[0037] 步骤7,将样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{CO}_3)_2$ 。

[0038] 实施例3

[0039] 一种高温高压合成碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0040] 步骤1、使用分析纯的碳酸锰 MnCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0041] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0042] 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,反应条件为1GPa,700℃,反应时间为2h,反应完成后淬火、然后30

分钟缓慢卸压；

[0043] 步骤4、高温高压反应完成后，将步骤3中的样品取出，剥去样品表面金箔，研磨成粉末，得到前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{CO}_3$ ；

[0044] 步骤5、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和前躯体碳酸锰钙 $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{CO}_3$ 以摩尔比1:1混合作为起始原料，使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形，使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0045] 步骤6、将步骤5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，高温高压反应条件为1GPa，700℃，反应时间为6h，反应完成后淬火、在3分钟之内快速卸压；

[0046] 步骤7，将样品取出，剥去样品表面金箔，研磨成粉末，得到碳酸钡锰-三方钡钙石固溶体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$ 。

[0047] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。