



(21) 申请号 202110688146.X

(22) 申请日 2021.06.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113371748 A

(43) 申请公布日 2021.09.10

(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 徐海丽

(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.

C01F 11/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107675256 A, 2018.02.09

CN 107675255 A, 2018.02.09

审查员 兰瑾耀

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法

(57) 摘要

本发明公开了提供一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,使用分析纯的碳酸锶 SrCO_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,通过高温高压固相反应得到三方碳酸锶钙 $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ 。所述高温高压反应条件为0.5GPa、700℃,保压保温6h后淬火。首次合成了碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的三方相,证明了其稳定存在并给出了温度压力边界条件,解决了目前矿物学研究的技术难题。

1. 一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的碳酸锶 SrCO_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;

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;

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0.5GPa,700°C,保压保温6h后淬火,然后在3分钟内快速卸压至常压;

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,得到三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 。

2. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 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 $\Phi 10\text{mm}$ 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。

3. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 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: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。

4. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,其特征在于,步骤4所述得到的合成产物为三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,无其他杂质,粉末呈现白色。

5. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,其特征在于,步骤4所述合成产物 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 为正交晶系,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-17 \text{ \AA}$ 。

一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 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三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法。

背景技术

[0002] 碳酸盐矿物广泛地分布在地球上,按照结构-成分分类,简单碳酸盐矿物分为方解石型和文石型:方解石型主要四端元由菱镁矿 MgCO_3 、菱铁矿 FeCO_3 、菱锰矿 MnCO_3 和方解石 CaCO_3 构成;文石型主要四端元由文石 CaCO_3 、碳酸锶矿 SrCO_3 、白铅矿 PbCO_3 和毒重晶石 BaCO_3 构成。在沉积、变质等复杂的地质条件下,方解石型和文石型碳酸盐可以构成结构更复杂的复合双碳酸盐。目前,由毒重晶石 BaCO_3 形成的含钡的双碳酸盐已经在天然和实验上陆续被发现,由 $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ -三方 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 构建为一个完备的矿物学三方体系。由此推测,由碳酸锶矿 SrCO_3 形成的含锶的三方双碳酸盐体系 $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{SrFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{SrMn}(\text{CO}_3)_2$ -三方 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,然而目前只发现了三方 $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ 一个端元相,而其他端元相全部缺失。阳离子半径最大的 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 也只发现了正交相,是否其存在同质异像的三方相还不清楚。基于此,实验室制备三方 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 以及确定其稳定的边界条件对构建含锶三方双碳酸盐体系极其重要,然而目前还没有三方 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的相关报道,这成为矿物学难以解决的技术难题。

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三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 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三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤1、使用分析纯的碳酸锶 SrCO_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;

[0006] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 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;

[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,得到三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 。

[0009] 进一步的,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 $\Phi 5\text{mm}$ 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。

[0010] 进一步的,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: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。

[0011] 进一步的,步骤3所述高温高压反应条件为0.5GPa,700℃,保压保温6h 后淬火,然后在3分钟内快速卸压至常压。

[0012] 进一步的,步骤4所述得到的合成产物为三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,无其他杂质,粉末呈现白色。

[0013] 进一步的,步骤4所述合成产物 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 为正交晶系,晶格参数 $a = 5\text{-}6 \text{ \AA}$, $c = 16\text{-}17 \text{ \AA}$ 。

[0014] 本发明的创新点和有益效果:

[0015] 本发明的创新点在于,首次合成了碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的三方相,解决了目前矿物学研究的技术难题,为三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 定量研究提供了保障。

[0016] 本发明专利的有益效果在于,目前天然含锶双碳酸盐已经发现类似白云石结构的 $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ 三方相和类似文石结构的 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的正交相,而 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 是否存在同质异像的三方相还不清楚。然而,根据钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 存在多种构型,包括三方相和正交相,可以推测, $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 也可能存在多种构型。基于此,本发明通过大量温度-压力条件尝试,证明了 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 存在稳定的三方相并且发现其稳定存在的边界条件:(1)在常压下,碳酸锶 SrCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 按照摩尔比1:1混合,700℃经过24h长时间的烧结,发现产物依旧是起始原料的混合物,无法得到任何一种碳酸锶钙相。而超过700℃,碳酸钙 CaCO_3 会发生分解。这表明,高温常压条件无法达到碳酸锶钙相形成的活化能,固相反应无法进行。(2)在2-3GPa、700℃的高温高压条件下,碳酸锶 SrCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 能够按照摩尔比1:1固溶形成纯的正交 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,无法得到 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 三方相。(3)在1GPa、700℃的高温高压条件下,碳酸锶 SrCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 能够按照摩尔比1:1固溶形成 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,但三方相和正交相两相共存。(4)在0.5GPa、700℃的高温高压条件下,碳酸锶 SrCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 能够按照摩尔比1:1固溶形成纯的三方 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$,无正交相。根据本发明碳酸锶钙的合成条件和温度-压力相图推测:正交 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 属于高压低温相,而三方 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 属于低压高温相。这一规律与方解石-文石在温度-压力相图中的关系完全相图,即在低压高温条件下, CaCO_3 会维持方解石三方结构,但压力超过1.2GPa,方解石结构会转化为文石正交结构;在高压低温条件下, CaCO_3 会维持文石正交结构,但温度超过400℃,文石结构会被破坏回到方解石三方结构。基于此,我们推测在天然方解石-文石变质环境下,如果有碳酸锶 SrCO_3 参与交代, $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 可能会以次生矿物共存,其三方或正交晶型取决于温度压力的边界条件。

具体实施方式

[0017] 实施例

[0018] 一种高温高压合成三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0019] 步骤1、使用分析纯的碳酸锶 SrCO_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;

[0020] 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;

[0021] 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压机进行高温高压反应,所述高温高压反应条件为0.5GPa,700℃,保压保温6h后淬火,然后

在3分钟内快速卸压至常压；

[0022] 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，得到三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ ；

[0023] 其中，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 $\Phi 5\text{mm}$ 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。

[0024] 其中，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：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。

[0025] 其中，步骤4所述得到的合成产物为三方碳酸锶钙 $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$ ，无其他杂质，粉末呈现白色。

[0026] 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，这些变化和改进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。