



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113371755 B

(45) 授权公告日 2022.09.16

(21) 申请号 202110688130.9

B01J 3/06 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108588835 A, 2018.09.28

申请公布号 CN 113371755 A

周根陶等. 碳酸钙矿物低温化学合成及其同
质多象转变矿物学机理研究.《地质科学》.2000,
第35卷(第03期), 325-335.

(43) 申请公布日 2021.09.10

(73) 专利权人 贵州师范学院

审查员 兰瑾耀

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 崔庆念

(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 21/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种高温高压合成碳酸铅钙 $PbCa(CO_3)_2$ 的
方法

(57) 摘要

本发明公开了提供一种高温高压合成碳酸
铅钙 $PbCa(CO_3)_2$ 的方法,使用分析纯的碳酸铅
 $PbCO_3$ 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,通过高温高压反应得到
三方和正交碳酸铅钙 $PbCa(CO_3)_2$ 。所述高温高压
反应条件分为两步:第一步,升压至3GPa,然后升
温到700℃,保压保温6h后淬火;如果第二步,30
分钟缓慢卸压至1GPa,然后升温到700℃,保压保
温2h后淬火,然后在3分钟内快速卸压至常压得
到三方相;如果第二步,维持压力3GPa,冷压30分
钟后,缓慢卸压至常压得到正交相,本发明解决
了目前矿物学研究的技术难题,为碳酸铅钙 $PbCa$
 $(CO_3)_2$ 定量研究提供了技术保障。

1. 一种高温高压合成碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的碳酸铅 PbCO_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;

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, 得到碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$;

步骤3所述高温高压反应条件分为两步: 第一步, 升压至3GPa, 然后升温到700°C, 保压保温6h后淬火; 第二步, 30分钟缓慢卸压至1GPa, 然后升温到700°C, 保压保温2h后淬火, 然后在3分钟内快速卸压至常压, 步骤4所述得到的合成产物为三方晶系, 晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-17 \text{ \AA}$, 无其他杂质;

或者, 步骤3所述高温高压反应条件分为两步: 第一步, 升压至3GPa, 然后升温到700°C, 保压保温6h后淬火; 第二步, 压力3GPa维持30分钟后, 再用30分钟缓慢卸压至常压, 步骤4所述得到的合成产物为正交晶系, 晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $b=8-9 \text{ \AA}$, $c = 6-7 \text{ \AA}$, 无其他杂质。

2. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 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碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 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12 mm、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉; 在石墨加热炉中间放置10 mm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。

一种高温高压合成碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 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碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法。

背景技术

[0002] 碳酸盐矿物在地球上分布广泛,其结构、成分以及分类是矿物学定量研究的基础。简单碳酸盐矿物分为方解石型和文石型:按照天然存在的丰度,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。而在沉积、变质等复杂的地球化学环境中,简单碳酸盐会形成结构更复杂的复合双碳酸盐,即阳离子半径较小的方解石型和半径较大的文石型可以形成某种阳离子分层的有序结构。目前,含钡的双碳酸盐已经在天然和实验上陆续被发现,由 $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 构建为一个完备的矿物学体系。由此推测,阳离子半径与 Ba^{2+} 接近的 Pb^{2+} 也可能形成含铅双碳酸盐体系 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{PbFe}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{PbMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$,然而目前只发现了 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 一个端元相,而其他端元相全部缺失。基于此,相关学者根据理论计算,预测 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 端元应该是稳定相,可能存在多种晶型,但在天然环境中至今没有发现该矿物标本。在这种情况下,实验室制备 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 对寻找含铅双碳酸盐缺失的端元相、证明其稳定存在极其重要,然而目前还没有 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 人工合成方法的相关报道,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碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,以填补目前还没有三方 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 和正交 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 人工合成方法研究的空白。

[0004] 技术方案包括为一种高温高压合成碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0005] 步骤1、使用分析纯的碳酸铅 PbCO_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,得到碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$;

[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 Φ 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。

[0011] 进一步的，步骤3所述高温高压反应条件分为两步：第一步，升压至3GPa，然后升温到700℃，保压保温6h后淬火；第二步，30分钟缓慢卸压至1GPa，然后升温到700℃，保压保温2h后淬火，然后在3分钟内快速卸压至常压；步骤4所述得到的合成产物为三方碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ ，无其他杂质。步骤4所述合成产物 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 为三方晶系，晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$ ， $c = 16-17 \text{ \AA}$ 。

[0012] 进一步的，步骤3所述高温高压反应条件分为两步：第一步，升压至3GPa，然后升温到700℃，保压保温6h后淬火；第二步，压力3GPa维持30分钟后，再用30分钟缓慢卸压至常压。步骤4所述得到的合成产物为正交碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ ，无其他杂质。步骤4所述合成产物 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 为正交晶系，晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$ ， $b = 8-9 \text{ \AA}$ ， $c = 6-7 \text{ \AA}$ 。

[0013] 本发明的创新点和有益效果：

[0014] 本发明的创新点在于，首次合成了碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的三方相和正交相，解决了目前矿物学研究的技术难题，为碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 定量研究提供了保障。

[0015] 本发明专利的有益效果在于，目前对于天然没有发现碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 可能存在以下解释：天然白铅矿在海底热液过程中、在还原环境中一般与硫化物共生，更倾向于生成方铅矿 PbS ；而在沉积过程中、在氧化环境中一般与硫酸盐共生形成铅矾 PbSO_4 ，这导致碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 在沉积环境下很难生成。相比较，本发明通过大量温度-压力条件尝试，发现碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的生成存在以下规律：

[0016] (1) 在常压下，碳酸铅 PbCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 按照摩尔比1:1混合，在氩气保护下，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铅钙相。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铅钙相形成的活化能，固相反应无法进行。

[0017] (2) 在高压下，碳酸铅 PbCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 能够按照摩尔比1:1固溶形成碳酸铅钙相，但是随着温度-压力条件不同，得到的碳酸铅钙的构型不同。在3GPa、700℃进行高温高压反应，生成产物和卸压速度有直接的关系：(a) 缓慢卸压，时间超过30分钟，通过粉末XRD鉴定，产物为碳酸铅钙斜的正交相，即O-型 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ ；(b) 快速卸压，时间在3分钟内，产物为碳酸铅钙的三方相，即R-型 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ ；(c) 卸压时间在3-30分钟内，产物为碳酸铅钙正交相和三方相的混合物。因此，实验上可以通过快速卸压的方法得到纯的碳酸铅钙三方相，但是在3分钟内将压力从3GPa快速卸压到常压，对压机的碳化钨顶砧的损害非常大。事实上，从较高压力快速卸压会造成碳化钨顶砧出现裂痕。为了解决这一问题，将固溶反应压力条件确定为1GPa，然后3分钟内快速卸压，能确保碳化钨顶砧安全。实验表明，1GPa低压下固相反应确实能够得到纯的碳酸铅钙三方相，然而又出现了新的问题：根据X射线物相鉴定结果，衍射峰严重展宽并且背景基线非常高，这表明样品结晶度非常差，存在大量非晶相。为进一步解决这些问题，固相反应实验将温度-压力条件设置成两段，第一段，在3GPa下完成固相反应生成碳酸铅钙相，其具有很好的结晶度。第二段，缓慢卸压确保顶砧安全，当压力降低到1GPa，然后保压升温退火使产物中碳酸铅钙正交相全部转化为三方相，然后淬火快速卸压，即可得到结晶度好的三方碳酸铅钙相。以上是本发明高温高压实验条件设置的依据。

具体实施方式

[0018] 实施例1

[0019] 一种高温高压合成三方碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0020] 步骤1、使用分析纯的碳酸铅 PbCO_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;

[0021] 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;

[0022] 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。反应条件分为两步:第一步,升至3GPa,然后升温到700°C,保压保温6h后淬火;第二步,30分钟缓慢卸压至1GPa,然后升温到700°C,保压保温2h后淬火。两步完成后,3分钟快速卸压至常压;

[0023] 步骤4、将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到三方碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 。

[0024] 实施例2

[0025] 一种高温高压合成正交碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 的方法,包括以下步骤:

[0026] 步骤1、使用分析纯的碳酸铅 PbCO_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;

[0027] 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;

[0028] 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;反应条件分为两步:第一步,升至3GPa,然后升温到700°C,保压保温6h后淬火;第二步,维持压力3GPa,冷压30分钟后,缓慢卸压至常压。

[0029] 步骤4、将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到正交碳酸铅钙 $\text{PbCa}(\text{CO}_3)_2$ 。

[0030] 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。