



(21) 申请号 202111317739.1

审查员 郭晓静

(22) 申请日 2021.11.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114016134 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(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 代立东 胡海英

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

专利代理师 商小川

(51) Int. Cl.

C30B 29/34 (2006.01)

C30B 1/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石  
单晶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法,以固态的六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固态的天然滑石粉末、固态的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品,以滑石和氢氧化钴作为水源制备出两水源片,将两水源片分别放置在圆柱样品两端,将样品和水源片放入金钼合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄榄石单晶;解决了现有技术制备得到的纯钴橄榄石均是不含水的,并且产物纯钴橄榄石的颗粒粒度比较小,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究等技术问题。

1. 一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法,其特征在于:以固态的六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固态的天然滑石粉末、固态的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品,以滑石和氢氧化钴作为水源制备出两水源片,将两水源片分别放置在圆柱样品两端,将样品和水源片放入金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄榄石单晶;

所述以固态的六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固态的天然滑石粉末、固态的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品的方法包括:

步骤1、以固态的六水合硝酸钴(II)纯度: $>99.99\%$ 、液态的铬酸叔丁酯纯度: $>99.99\%$ 、液态的正硅酸乙酯纯度: $>99.99\%$ 、固态的天然滑石粉末纯度: $>99\%$ 、固态的氢氧化钴粉末纯度: $>99\%$ 和无水乙醇浓度: $>99.9\%$ 作为起始原料;

步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中,先放入80毫升的无水乙醇;

步骤3、按照钴橄榄石 $\text{Co}_2(\text{Si},\text{Cr})\text{O}_4$ 化学计量学,称量10克六水合硝酸钴(II)粉末加入80毫升的无水乙醇溶液中;

步骤4、按照钴橄榄石化学计量学,用移液枪分别将4.024毫升的液体正硅酸乙酯和20微升的液体铬酸叔丁酯加入80毫升的无水乙醇中;

步骤5、广口瓶中加入磁力搅拌转子,用厚度0.5毫米塑料薄膜对广口瓶瓶口进行密封;

步骤6、将密封的广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,在室温和850转/分钟转速下搅拌22小时;

步骤7、在混合液中加入40毫升浓度69-70%的浓硝酸溶液,再对广口瓶瓶口进行密封;

步骤8、在广口瓶瓶口薄膜表面扎无数直径0.1毫米的孔洞;

步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,调高热盘的温度至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,使混合液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和1100转/分钟的转速条件下搅拌25小时;

步骤10、移广口瓶瓶口的薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度调高至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,直至整个广口瓶内混合溶液全部蒸干;

步骤11、取出磁力搅拌转子,用药勺将广口瓶内全部混合粉末取出,放在白金坩埚中;

步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚,放在高温马弗炉里,以 $700\text{ }^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧1.5小时;

步骤13、自然冷却至室温,取出混合物样品粉末;

步骤14、将煅烧后的粉末混合物样品在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.5\text{ mm}\times 7.3\text{ mm}$ 圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中;

步骤15、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,放在高温氧气氛炉里,以 $800\text{ }^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧25小时;

步骤16、以 $140\text{ }^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的降温速率,将高温氧气氛炉内的实验样品降至室温,取出样品片;

步骤17、选取三片叠加在一起的中间一片的圆片状样品,在玛瑙研钵里研磨成均匀的粉末样品;

步骤18、将粉末样品放在压片机上,将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{ mm}\times 3.7\text{ mm}$ 的圆柱体;

将样品和水源片放入金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄

榄石单晶的方法为：

步骤19、将 $\Phi$  3.8 mm $\times$  0.05 mm的两圆片依次安放在样品的两端，将样品和两水源片密封在 $\Phi$  3.8 mm $\times$  4.0 mm和壁厚为0.1 mm的金钽合金样品管内；

步骤20、将装有样品和两水源片的金钽合金管，放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上，设定升压速率和升温速率分别为1.5 GPa/小时和50 °C/分钟，将压力和温度分别升至4.0 GPa和1000 °C条件下，进行热压烧结，高温高压反应时间为恒温恒压6小时；

步骤21、恒温恒压6小时后，以10 °C/分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从1000 °C降低至室温；

步骤22、待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.40 GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从4.0 GPa降低至常压；

步骤23、高温高压制备反应完成后，将得到的样品从样品腔中取出，打开金钽合金样品管，在奥林巴斯显微镜下挑选出钴橄榄石单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法，其特征在于：以滑石和氢氧化钴作为水源制备出两水源片的方法为：采用重量比3:1的滑石，分子式： $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 和氢氧化钴，分子式： $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为水源，放在压片机上，压成 $\Phi$  3.8 mm $\times$  0.05 mm的两圆片作为水源片。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法，其特征在于：高温高压制备时，高压样品腔体内的温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行标定，每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的，热电偶的正极KP化学成分： $\text{Ni}_{90\%}\text{Cr}_{10\%}$ ；热电偶的负极KN化学成分： $\text{Ni}_{97\%}\text{Si}_{3\%}$ ；对应的每根正极镍铬金属合金丝KP和镍硅金属合金丝KN的直径为0.3 mm，将每一组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶对称安放在金钽合金管样品腔的外壁的上下两侧，即实现样品腔体内的温度标定。

## 一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高温高压条件下矿物单晶样品合成的技术领域,尤其涉及一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 橄榄石及其高压相是组成地球上地幔及地幔转换带最重要的组成矿物,其在高压相的物理化学性质,对于揭示地球内部物质组成、起源演化历史及其运动规律具有极为重要的科学意义。作为重要的端元组分-钴橄榄石(其化学分子式: $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ),一种重要的含钴硅酸盐赋存形式,含有大量的稀土金属元素稳定存在于地球内部上地幔(通常指地球内部深度从80km到410km,对应的压力和温度:4.0-14.0GPa和800-1450℃)区域中。

[0003] 金属元素钴是生产耐热合金、硬质合金、防腐合金、磁性合金和各种钴盐的重要原料,这些钴基合金或含钴合金钢,是燃汽轮机的叶片、叶轮、导管、喷气发动机、火箭发动机、导弹的部件等各种高负荷的耐热部件以及原子能工业所必备的重要金属材料,尤其在航空航天、军事、芯片、新能源汽车等领域具有极为重要的应用。

[0004] 金属元素铬,原子序数和原子量分别为24和51.996,分布在元素周期表的第四周期和VIB族,常见的化合价有正三价和正六价,是一种典型的过渡族金属元素。在自然界中,金属元素铬,或者类质同象替换(可替换的其它典型金属元素:Co、Mg、Mn、Ni等),或者以副矿物的铬铁矿、铬尖晶石、镁铬尖晶石、次铬透辉石等,稳定存在于硅酸盐矿物中。由于其独特的物理化学性质,广泛应用于特种合金材料冶炼制备、航空航天工业生产、特殊耐火材料加工等领域。

[0005] 已有的高压矿物学、地球物理学、实验岩石学等研究资料表明,地球与行星的地幔深度范围中含有大量的水。通常,水是以晶格点缺陷的形式,存在于名义无水的硅酸盐矿物的结构中。高温高压条件下上地幔矿物岩石的电迁移性质、超声波速弹性性质、热物理学性质、同步辐射X射线衍射、拉曼光谱、布里渊散射谱、红外光谱等的原位实验和理论计算结果表明,矿物岩石中含有的微量的水和铬,可以提高或降低物理学迁移性质几个数量级。通常,现有技术采用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法,制备得到的纯钴橄榄石均是不含水的,并且产物纯钴橄榄石的颗粒粒度比较小(一般是纳米数量级)。因此,有效地合成出一种大颗粒的高铬的和高水含量的钴橄榄石单晶满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究,变得尤为迫切。

### 发明内容:

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法,以解决现有技术采用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法,制备得到的纯钴橄榄石均是不含水的,并且产物纯钴橄榄石的颗粒粒度比较小,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴

各向异性研究等技术问题。

[0007] 本发明技术方案是：

[0008] 一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法，以固态的六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固态的天然滑石粉末、固态的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品，以滑石和氢氧化钴作为水源制备出两水源片，将两水源片分别放置在圆柱样品两端，将样品和水源片放入金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄榄石单晶。

[0009] 所述以固态的六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固态的天然滑石粉末、固态的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品的方法包括：

[0010] 步骤1、以固态的六水合硝酸钴(II)纯度： $>99.99\%$ 、液态的铬酸叔丁酯纯度： $>99.99\%$ 、液态的正硅酸乙酯纯度： $>99.99\%$ 、固态的天然滑石粉末纯度： $>99\%$ 、固态的氢氧化钴粉末纯度： $>99\%$ 和无水乙醇浓度： $>99.9\%$ 作为起始原料；

[0011] 步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中，先放入80毫升的无水乙醇；

[0012] 步骤3、按照钴橄榄石( $\text{Co}_2(\text{Si}, \text{Cr})\text{O}_4$ )化学计量学，称量10克六水合硝酸钴(II)粉末加入80毫升的无水乙醇溶液中；

[0013] 步骤4、按照钴橄榄石化学计量学，用移液枪分别将4.024毫升的液体正硅酸乙酯和20微升的液体铬酸叔丁酯加入80毫升的无水乙醇中；

[0014] 步骤5、广口瓶中加入磁力搅拌转子，用厚度0.5毫米塑料薄膜对广口瓶瓶口进行密封；

[0015] 步骤6、将密封的广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上，在室温和850转/分钟转速下搅拌22小时；

[0016] 步骤7、在混合液中加入40毫升浓度69-70%的浓硝酸溶液，再对广口瓶瓶口进行密封；

[0017] 步骤8、在广口瓶瓶口薄膜表面扎无数直径0.1毫米的孔洞；

[0018] 步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上，调高热盘的温度至 $90^\circ\text{C}$ ，使混合液在 $80^\circ\text{C}$ 和1100转/分钟的转速条件下搅拌25小时；

[0019] 步骤10、移广口瓶瓶口的薄膜，将高温磁力搅拌热盘温度调高至 $140^\circ\text{C}$ ，直至整个广口瓶内混合溶液全部蒸干；

[0020] 步骤11、取出磁力搅拌转子，用药勺将广口瓶内全部混合粉末取出，放在白金坩埚中；

[0021] 步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚，放在高温马弗炉里，以 $700^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率，升高温度至 $1100^\circ\text{C}$ ，焙烧1.5小时；

[0022] 步骤13、自然冷却至室温，取出混合物样品粉末；

[0023] 步骤14、将煅烧后的粉末混合物样品在玛瑙研钵里研磨混合均匀，在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.5\text{mm} \times 7.3\text{mm}$ 圆片，三片叠加在一起，放在白金坩埚中；

[0024] 步骤15、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚，放在高温氧气氛炉里，以 $800^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率，升高温度至 $1400^\circ\text{C}$ ，焙烧25小时；

[0025] 步骤16、以 $140^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的降温速率，将高温氧气氛炉内的实验样品降至室温，取出

样品片；

[0026] 步骤17、选取三片叠加在一起的中间一片的圆片状样品，在玛瑙研钵里研磨成均匀的粉末样品；

[0027] 步骤18、将粉末样品放在压片机上，将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 3.7\text{mm}$ 的圆柱体。

[0028] 以滑石和氢氧化钴作为水源制备出两水源片的方法为：采用重量比3:1的滑石，分子式： $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 和氢氧化钴，分子式： $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为水源，放在压片机上，压成 $\Phi 3.8\text{mm} \times 0.05\text{mm}$ 的两圆片作为水源片。

[0029] 将样品和水源片放入金钽合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄榄石单晶的方法为：

[0030] 步骤19、将 $\Phi 3.8\text{mm} \times 0.05\text{mm}$ 的两圆片依次安放在样品的两端，将样品和两水源片密封在 $\Phi 3.8\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ 和壁厚为0.1mm的金钽合金样品管内；

[0031] 步骤20、将装有样品和两水源片的金钽合金管，放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上，设定升压速率和升温速率分别为1.5GPa/小时和50°C/分钟，将压力和温度分别升至4.0GPa和1000°C条件下，进行热压烧结，高温高压反应时间为恒温恒压6小时；

[0032] 步骤21、恒温恒压6小时后，以10°C/分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从1000°C降低至室温；

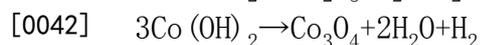
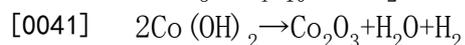
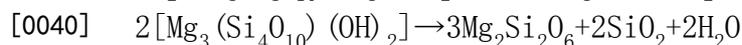
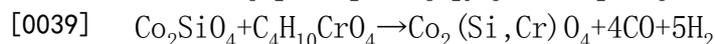
[0033] 步骤21、待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.40GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压；

[0034] 步骤22、高温高压制备反应完成后，将得到的样品从样品腔中取出，打开金钽合金样品管，在奥林巴斯显微镜下挑选出钴橄榄石单晶。

[0035] 高温高压制备时，高压样品腔体内的温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行标定，每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的，热电偶的正极(KP)化学成分： $\text{Ni}_{90\%}\text{Cr}_{10\%}$ ；热电偶的负极(KN)化学成分： $\text{Ni}_{97\%}\text{Si}_{3\%}$ ；对应的每根正极镍铬金属合金丝(KP)和镍硅金属合金丝(KN)的直径为0.3mm)，将每一组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶对称安放在金钽合金管样品腔的外壁的上下两侧，即实现样品腔体内的温度标定。

[0036] 本发明的有益效果：

[0037] 本发明有机结合火星深部物质科学、天体化学、陨石学、地球与行星科学、高压矿物物理学、同位素地球化学等相关学科背景，即在地球上地幔氧化还原条件下缓慢形成高铬的和高含水的钴橄榄石的原理。前人的高压矿物物理学和同位素地球化学研究资料，表明地球上地幔铬含量可高达5000-7000ppm wt%和水含量可高达100-200ppmwt%。采用实验室Kawai-1000t多面顶大腔体高温高压实验设备，在高温高压条件下模拟高铬的(5000-7000ppm wt%)和高水含量的(100-200ppm wt%)钴橄榄石单晶的形成过程，本发明涉及的主要化学反应方程式为：



[0043]  $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$

[0044] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的六水合硝酸钴[分子式: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ],提供了合成高铬和高含水的钴橄榄石单晶必不可少的钴元素。初始原料正硅酸乙酯(分子式: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ),提供了合成高铬和高含水的钴橄榄石单晶必不可少的硅元素。初始原料铬酸叔丁酯(分子式: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ ),提供了合成高铬和高含水的钴橄榄石单晶必不可少的铬元素。所选的初始原料滑石[分子式: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ]是典型的含水矿物,在常压和430℃条件下会发生脱水反应,脱水产物-顽火辉石(分子式: $\text{MgSiO}_3$ )和石英(分子式: $\text{SiO}_2$ )可很好控制高压样品腔体内的硅活度,同时释放出大量的水。根据已有的关于高温高压条件下滑石脱水反应的温度-压力相图,在本发明设定的压力4.0GPa下,滑石的脱水温度为643.4℃。所选的初始原料氢氧化钴[分子式: $\text{Co}(\text{OH})_2$ ]也属于典型的含水矿物,在温度290℃时发生脱水反应,生成 $\text{Co}_2\text{O}_3$ ;在温度290℃到500℃之间发生脱水反应,生成 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;在温度500℃时,发生脱水反应,完全生成 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;在温度1000℃时发生脱水反应,生成CoO,同时释放出大量的水。在高压样品腔体内,放置按照一定配比含水矿物的滑石和氢氧化钴,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成高铬和高含水的钴橄榄石单晶提供很好的水源。在反应产物中,加入浓硝酸,产生的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、CO和 $\text{H}_2$ 均是易挥发物质。

[0045] 本发明合成含较高铬含量(5000-7000ppm wt%)的和较高水含量的(100-200ppm wt%)钴橄榄石单晶,合成出的样品中含有与地球上地幔相匹配的铬含量和水含量,并将其广泛应用于高温高压条件下上地幔物理学性质模拟的高温高压研究中。相比天然样品可能存在一些类质同象的杂质替代,本发明高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的高铬和高含水的钴橄榄石单晶为纯净物,化学稳定性好,为高铬和高含水的钴橄榄石单晶的物理学性质参数测量,尤其探究高压下单晶矿物的晶轴各向异性和晶格优选方位研究提供了重要的实验样品保障。

[0046] 相比现有技术可见到的人工合成的纯钴橄榄石单晶采用的高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法,本发明的制备方法具有操作过程简单、反应时间短等明显优势,获得的钴橄榄石单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要是,铬含量和水含量高且可控。单晶颗粒尺寸完全可以满足金刚石压腔高温高压实验测试、单晶布里渊散射、同步辐射单晶X射线衍射等的高温高压实验样品需求,该方法为高铬的和含水的钴橄榄石单晶的物理学性质参数测量,尤其探究在高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品保障,突破了现有的钴橄榄石单晶制备的技术瓶颈。

[0047] 解决了现有技术采用高温化学沉降法、高温水热法、高温溶胶凝胶法等合成方法,制备得到的纯钴橄榄石均是不含水的,并且产物纯钴橄榄石的颗粒粒度比较小,不能满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究等技术问题。

#### 具体实施方式:

[0048] 一种高温高压下高铬和高含水的钴橄榄石单晶的制备方法,以六水合硝酸钴(II)、液态的铬酸叔丁酯、液态的正硅酸乙酯、固体的天然滑石粉末、固体的氢氧化钴粉末和无水乙醇作为起始原料先制备出钴橄榄石圆柱样品,以滑石和氢氧化钴作为水源制备出

两水源片,将两水源片分别放置在圆柱样品两端,将样品和水源片密封在金钼合金样品管内进行高温高压反应得到高铬和高含水的钴橄榄石单晶。它具体包括:

[0049] 步骤1、使用固态的六水合硝酸钴(II)(纯度: $>99.99\%$ )、液态的铬酸叔丁酯(纯度: $>99.99\%$ )、液态的正硅酸乙酯(纯度: $>99.99\%$ )、固态的天然滑石粉末(纯度: $>99\%$ )、固态的氢氧化钴粉末(纯度: $>99\%$ )和无水乙醇(浓度: $>99.9\%$ )作为起始原料。

[0050] 步骤2、在500毫升广口玻璃瓶中,先放入80毫升的无水乙醇。

[0051] 步骤3、按照钴橄榄石( $\text{Co}_2(\text{Si},\text{Cr})\text{O}_4$ )化学计量学,在高精度的分析天平上,准确称量出10克高纯度固体的六水合硝酸钴(II)粉末,将其小心加入80毫升的无水乙醇溶液中。

[0052] 步骤4、按照钴橄榄石化学计量学,用移液枪,分别将高纯度的4.024毫升的液体正硅酸乙酯和高纯度的20微升的液体铬酸叔丁酯,小心加入80毫升的无水乙醇中。

[0053] 步骤5、将含有六水合硝酸钴(II)、铬酸叔丁酯和正硅酸乙酯的无水乙醇混合液的广口瓶中,加入磁力搅拌转子,用厚度0.5毫米的厚塑料薄膜,对广口瓶瓶口进行封口密封,以避免广口瓶内初始溶液在高速搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0054] 步骤6、将装有密封的初始混合液和磁力搅拌转子的广口瓶,放在高温磁力搅拌热盘上,为了使初始物料的六水合硝酸钴(II)、铬酸叔丁酯和正硅酸乙酯溶解在无水乙醇溶液中,使高温磁力搅拌热盘在室温和850转/分钟转速下搅拌22小时,以实现物料之间充分溶解和无残留。

[0055] 步骤7、打开广口瓶的塑料薄膜封口,为加速钴橄榄石制备反应发生,在混合液中加入40毫升浓度69-70%的浓硝酸溶液,再进行塑料薄膜的封口密封,以避免广口瓶内初始溶液在高温搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0056] 步骤8、用尖口的镊子在薄膜表面扎一些0.1毫米的小孔洞,为了使反应产生的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 等挥发物质更容易挥发掉,同时还可以避免广口瓶内浓硝酸在高速搅拌过程喷溅出,从而影响样品合成的精度。

[0057] 步骤9、将广口瓶放在高温磁力搅拌热盘上,调高热盘的温度至 $90^\circ\text{C}$ ,使混合液在 $80^\circ\text{C}$ 和1100转/分钟的转速条件下,高温高速搅拌25小时,使得所有初始试剂全部充分溶解在无水乙醇和浓硝酸的混合溶液中。

[0058] 步骤10、移除密封口的密封薄膜,将高温磁力搅拌热盘温度,调高至 $140^\circ\text{C}$ ,直至整个广口瓶内混合溶液,全部蒸干。

[0059] 步骤11、取出磁力搅拌转子,用药勺将广口瓶内全部混合粉末,小心全部取出,放在白金坩埚中。

[0060] 步骤12、将装有混合物粉末的白金坩埚,放在高温马弗炉里,以 $700^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 $1100^\circ\text{C}$ ,焙烧1.5小时,高温煅烧主要为了去除混合物粉末中残留的硝酸和有机物。

[0061] 步骤13、缓慢自然冷却至室温,取出混合物样品粉末。将煅烧后的粉末混合物样品,在玛瑙研钵里研磨混合均匀,在压片机上将混合物压成 $\Phi 14.5\text{mm}$ (直径) $\times 7.3\text{mm}$ (高度)圆片,三片叠加在一起,放在白金坩埚中。

[0062] 步骤14、将装有圆片状的混合物样品的白金坩埚,放在高温氧气氛炉里,以 $800^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 $1400^\circ\text{C}$ ,焙烧25小时。此控制氧气氛的高温煅烧过程目的在于:使本发明实现合成大颗粒的高铬的和高含水的钴橄榄石单晶,提供更加纯净的混合物

初始样品;氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价元素钴和铬的价态;相对较长的焙烧时间,确保影响样品制备的可能残存的水、有机物、硝酸等物质均已全部挥发。

[0063] 步骤15、为保证很好保存高温实验产物和保护氧气氛炉的电炉丝,以140℃/小时的降温速率,将高温氧气氛炉内的实验样品缓慢降至室温,取出样品片。

[0064] 步骤16、为避免样品高温氧气氛烧结过程中对样品表面可能带来的污染,因此选取三片叠加在一起的中间一片的圆片状样品,在玛瑙研钵里研磨,使其成均匀的样品粉末。

[0065] 步骤17、将其放在压片机上,将粉末样品压成 $\Phi 3.8\text{mm}$ (直径) $\times 3.7\text{mm}$ (高度)的圆柱体,为得到高水含量的钴橄榄石,我们采用重量比3:1的滑石(分子式: $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ )和氢氧化钴(分子式: $\text{Co}(\text{OH})_2$ )作为水源。滑石和氢氧化钴均是典型的含水矿物,因滑石在压力4.0GPa和温度低于650℃条件下,即会发生完全脱水反应,因此广泛应用于高温高压实验模拟中提供水源常见的含水矿物组合。选择重量比3:1的滑石和氢氧化钴,在脱水产物中释放出足够多的水,除用以合成高水含量的钴橄榄石提供水源以外,同时在滑石脱水过程还产生大量的顽火辉石和石英,可很好地控制高温高压条件下样品腔体内的高铬的和高含水的钴橄榄石单晶制备过程中的硅活度。在压力4.0GPa和温度1000℃条件下,氢氧化钴会发生三步脱水反应,随着脱水温度逐渐升高,依次产生三氧化二钴、四氧化三钴和氧化钴,伴随着大量的水释放。调整提供水源含水矿物的滑石和氢氧化钴的重量比,可实现调节钴橄榄石样品中的水含量。

[0066] 步骤18、将提供水源的重量比3:1的滑石和氢氧化钴,放在压片机上,将其压成 $\Phi 3.8\text{mm}$ (直径) $\times 0.05\text{mm}$ (厚度)的两圆片,依次安放在样品的两端,将样品和两水源片(提供水源的重量比3:1的滑石和氢氧化钴)密封在 $\Phi 3.8\text{mm}$ (内径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度)和壁厚为0.1mm的金钽合金样品管内,金钽合金管是一种可有效避免高温高压条件下样品制备过程水从样品管中逃逸的最佳密封材料。另外,除了调整提供水源含水矿物的滑石和氢氧化钴的重量比外,还可以通过改变两水源片的高度,进而达到控制封闭在金钽合金样品管内含水矿物脱水反应产生的总水量,最终实现调节钴橄榄石样品中的水含量。

[0067] 步骤19、钴橄榄石是地球上地幔中最重要的含钴硅酸盐矿物,为真实模拟地球上地幔钴橄榄石的生长环境,以及反演钴橄榄石矿物相的稳定存在的温度和压力条件,将装有样品和两水源片(提供水源的重量比3:1的滑石和氢氧化钴)的金钽合金管,放在Kawai-1000t多面顶大腔体压机上,设定升压速率和升温速率分别为1.5GPa/小时和50℃/分钟,将压力和温度分别升至4.0GPa和1000℃(地球上地幔中部的压力和温度范围)条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压6小时。

[0068] 步骤20、本发明,高压样品腔体内的温度采用两组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶来进行精确标定,因其具有温度与热电动势之间线性关系好、热电动势较大、灵敏度高、热稳定性好、抗氧化能力强、价格低廉等明显优势,因此高温镍铬-镍硅K型金属热电偶是国内外众多高温高压矿物物理学研究实验室最常见的热电偶,可实现最高温度为1300℃,每一组镍铬-镍硅K型金属热电偶是由两种材质不同的镍铬金属合金和镍硅金属合金丝组成的(热电偶的正极(KP)化学成分: $\text{Ni}_{90\%}\text{Cr}_{10\%}$ ;热电偶的负极(KN)化学成分: $\text{Ni}_{97\%}\text{Si}_{3\%}$ ;对应的每根正极镍铬金属合金丝(KP)和镍硅金属合金丝(KN)的直径:0.3mm),将每一组高温镍铬-镍硅K型金属热电偶对称安放在金钽合金管样品腔的外壁的上、下两侧,即可实现样品腔体内的温度精确标定。

[0069] 步骤21、在压力4.0GPa条件下,温度升高至1000℃,密封在金钼合金样品管两端的提供水源的重量比3:1的滑石和氢氧化钴,会发生脱水反应,释放出足够多的水,提供很好的水源。同时,滑石发生脱水反应,会产生大量的二氧化硅,它可以很好地控制高温高压条件下样品腔体内的高铬的和高含水的钴橄榄石制备过程中的硅活度。

[0070] 步骤22、恒温恒压6小时后,以10℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1000℃降低至室温,相对于样品制备的升温速率(50℃/分钟),以较为缓慢的恒压降温速率,将更有利于大颗粒钴橄榄石单晶的晶体生长。

[0071] 步骤23、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.40GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压。

[0072] 步骤24、高温高压制备反应完成后,将得到的实验样品从样品腔中取出,采用金刚石切片机,打开金钼合金样品管,在高倍奥林巴斯显微镜下挑选出钴橄榄石单晶。

[0073] 所获得的钴橄榄石单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的钴橄榄石单晶分子式为 $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的钴橄榄石单晶中铬含量为6665ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的钴橄榄石单晶具有较高的水含量为185ppm wt%。

[0074] 所获得的高铬的和高含水的钴橄榄石单晶为斜方晶系,空间群为Pnma (no. 62),晶格参数为 $a = 4.786 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.313 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.011 \text{ \AA}$ ,晶胞体积为 $296.39 \text{ \AA}^3$ ,平均粒径尺寸为212微米,最大粒径尺寸为485微米。

[0075] 该发明得到的高铬的和高含水的钴橄榄石单晶纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越性能,尤为重要,铬含量和水含量高且可控。通过改变加入的初始物质液态铬酸叔丁酯的化学试剂量从15.0019微升到21.0026微升,最终实现对对应得到的钴橄榄石样品中的铬含量从5000ppm wt%到7000ppm wt%;通过改变提供水源的含水矿物天然滑石粉末和氢氧化钴粉末的重量比以及对应的两水源片的不同高度,进而达到控制封闭在金钼合金样品管内含水矿物脱水反应产生的总水量,最终实现调节钴橄榄石样品中的水含量。得到的高铬的和高含水的钴橄榄石单晶完全可以满足地球上地幔矿物物性实验模拟需求,突破了现有的钴橄榄石单晶合成的技术瓶颈,为探究高温高压条件下地球深部地幔区域单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品支撑。