

高温高压实验样品仓铁预饱和和技术研究

王萌, 庄新悦

中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 科学研究院, 北京 100083

摘要: 含铁岩浆岩成分在岩浆系统中非常常见, 然而在地质体系的高温高压实验中, 样品中的铁极易从初始物质进入惰性贵金属样品仓中, 与样品仓形成合金, 造成铁流失。铁流失问题不仅会导致高温高压实验中初始物实际值与设定值不同, 还可能会导致实验氧逸度的失控。为了减少铁流失的影响, 实验前需对样品仓进行预饱和。本文主要设计搭建两套常用贵金属管和贵金属丝的电镀装置, 通过调整电流大小和通电时间控制镀铁的质量, 实现样品仓铁的预饱和。并在此基础上进行了铁在贵金属样品仓中的扩散实验, 找到了含铁质量分数 $\leq 0.20\%$ 的金钯管扩散均匀的实验条件, 约束了含铁质量分数 $0.5\% \sim 4.0\%$ 的铂丝的扩散条件, 进一步完善贵金属样品仓的铁预饱和和技术。

关键词: 高温高压实验; 铁流失; 电镀; 铁的预饱和

中图分类号: P589.1 文章编号: 1007-2802(2024)06-1103-10 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240110

Study on the Fe pre-saturation of containers in high-temperature and high-pressure experiments

WANG Meng, ZHUANG Xin-yue

State Key laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences,
Beijing 100083, China

Abstract: Iron-bearing magmatic compositions are very common in magmatic systems, however, in the high-temperature and high-pressure experiments of geological systems, the iron of iron-bearing samples could be easily migrated from the starting material into the noble metal containers for forming an alloy with the container, which would result in the iron loss of the starting material. This issue not only causes discrepancy between the actual composition and the intended composition of the starting material, but may also lead to uncontrolled oxygen fugacity of the experiment. To reduce the impact of iron loss of the starting material, the sample container needs usually to be pre-saturated with iron before the start of experiment. In this research, we constructed two electroplating devices on the iron pre-saturation for noble metal tubes and wires. By adjusting the electrical current intensity and the charged duration of the plating process for controlling the quality of iron electroplating, we have achieved precise control over the iron-presaturation of sample containers. Furthermore, we conducted experiments of the iron diffusion in noble metal containers to investigate the behavior of iron. Then we have verified the experimental conditions of completed diffusion for the AuPd tubes with iron mass fractions $\leq 0.20\%$, and have constrained the experimental conditions for the Pt wires with iron mass fractions of $0.5\% \sim 4.0\%$. Overall, this study has further improved the accuracy of the iron pre-saturation technique for noble metal sample containers.

Key words: high temperature and high pressure experiment; Fe loss; electroplating; Fe pre-saturation

收稿编号: 2024-0098, 2024-5-31 收到, 2024-7-31 改回

基金项目: 国家重点研发项目资助课题(2022YFC2903705); 国家自然科学基金资助项目(42102048)

第一作者简介: 王萌(1988—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 岩浆岩岩石学和实验岩石学. E-mail: mwang@cugb.edu.cn.

引用此文:

王萌, 庄新悦. 2024. 高温高压实验样品仓铁预饱和和技术研究. 矿物岩石地球化学通报, 43(6): 1103–1112. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240110

Wang M, Zhuang X Y. 2024. Study on the Fe pre-saturation of containers in high-temperature and high-pressure experiments. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(6): 1103–1112. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240110

0 引言

岩浆系统的实验岩石学研究对象基本都是含铁的。实验中研究者常常使用黄金作为样品容器,包括悬挂样品的贵金属丝和封装样品的贵金属管,从而形成封闭体系来保证实验的完成。然而,当实验温度超过金的熔点(常压下1064℃)时,则需要使用金钯(AuPd)合金、银钯(AgPd)合金、铂(Pt)等贵金属材料。这些材料在自然界岩浆系统条件下(QFM±2),会与铁形成合金,从而导致实验成分无法控制。另外,在形成合金的过程中(Grove,1982;Kägi,2005;Brugier et al.,2015), Fe_xO_3 被还原,导致出现过量的 O_2 ,因此,Fe的流失还会导致实验氧逸度的失控(一般使样品仓内的氧逸度升高)(Berry et al.,2003;Jayasuriya et al.,2004),或者也可能与氢气反应生成水(如果 H_2 存在),从而进一步导致实验本质上的失败。因此,实验岩石学家们为了解决这一技术难题,主要运用双实验法(Johannes and Bode,1978;Lofgren et al.,1979),即按照实验设计将目标实验先做一次,随后将实验材料除去,保留贵金属材料,进行第二次的实验。这种方法的确可以保证实验所用贵金属材料不会与第二次实验样品发生铁的交流,规避了铁流失问题,但是它费时费材料。因此,研究者随后发明了电镀法(Grove,1982),即在实验之前,先给目标贵金属材料,如贵金属管内壁或者贵金属丝表面电镀一层铁,随后进行热处理完成铁在贵金属材料内的扩散和预饱和。这种方法的确省时省力,但是最大的问题在于如何使电镀铁的量完美匹配实验物质——表面铁的量过多则会增加实验样品的铁含量,反之则继续导致铁流失问题。因此,本次研究应此目的,针对铁预饱和和方法中的电镀法,设计搭建出两套做为样品容器的贵金属管和贵金属丝的电镀装置,并分析铁在不同条件下扩散到贵金属材料的具体细节,完善贵金属样品容器铁的预饱和技术。这对于岩浆系统实验在技术上是至关重要的。

1 高温高压实验用到的样品容器

高温高压实验是研究岩石的高温高压行为的重要方法,它利用特定的实验设备和技术来模拟地球内部的高温高压条件,对物质的结构和性质进行观察和测定或者进行新物质的合成(杨晓志,2015),开展地球内部物质(矿物、岩石、熔体、流体等)化学和物理属性与地球内部过程方面的研究。在岩浆岩和类似合成体系上的高温高压实验通过选择天然的或者人工合成的样品,模拟地球深部的温度、压强、成分和氧逸度等条件,在实验室进行岩石的熔融或者结晶实验,为研究

岩浆过程中涉及的晶体-熔体平衡、测定元素分配系数(Wang et al.,2020)等提供有用的信息,测定岩石在高温高压条件下的各种物理性质,了解岩石的成因和地球内部物质组成,进而了解地球深部物质的物理化学性质、地球内部结构和动力学演化(韩珂楠等,2022)。

高温高压实验中样品容器通常采用惰性贵金属作为材料,因为惰性贵金属一般都具有化学性质非常稳定、不易与其他物质发生反应的特点,能够有效地防止样品在高温高压条件下与其他物质发生反应,从而保证实验的准确性和可靠性。惰性贵金属包括金(Au)、银(Ag)、铂族元素[钯(Pd)、铂(Pt)、钌(Rh)、铑(Rh)、钌(Ru)](邵坤和范建雄,2019),它们具有一些共同的特性,如高密度、良好的导电性、导热性和抗腐蚀性,但它们在熔点方面仍存在显著差异,如表1。

高温高压实验的应用实验中,样品容器的选择会根据实验目的、所模拟的地质环境(温度压力等条件)以及使用的实验设备进行调整。由于岩浆温度通常指的是熔体的温度,其范围为500~1400℃(高彭,2020),应用于高温高压实验中,常用的样品容器材料为金、银、金钯、银钯、铂。而对于含铁体系来说,常用的样品容器材料为金、金钯、铂(Chou,1986;Feig et al.,2006)。金的硬度适中,且Botcharnikov等(2008)证明在低 f_{O_2} 下,Au样品仓没有检测到显著的Fe损失,因此,对于含铁体系来说,实验温度低于1050℃的实验,Au是一种良好的样品容器材料,实验之前不需要对Au进行铁预饱和。对于温度高于1050℃的实验,通常采用Pt和AuPd来作为样品容器,但是Pt极易与Fe形成PtFe合金(Kawamoto and Hirose,1994),而随着氧逸度的变化,Fe含量较高时也易与AuPd形成合金(Hall et al.,2004;Di Carlo et al.,2006;Barr and Grove,2010;Balta et al.,2011)。

表1 金属熔点表

Table 1 Melting points of various noble metals

金属名称	熔点/℃
银(Ag)	961
金(Au)	1064
AgPd合金	961~1554
AuPd合金	1064~1554
钯(Pd)	1554
铂(Pt)	1768
钌(Ru)	2334
铑(Rh)	1966
铱(Ir)	2450
锇(Os)	3045

注:金属熔点据Feig et al.,2006和Chou,1986。

高温高压实验分为高温高压和高温常压实验,进行高温高压实验时,实验时通常选择惰性贵金属管(图1a)做样品仓,并且对贵金属管两端进行焊接实现完全的封闭。而当进行高温常压实验或者周围环境对样品没有影响或者几乎没有影响时,实验可选择惰性贵金属丝(图1b)为样品仓材料,将样品直接悬挂在贵金属丝上来进行高温实验。高温高压实验中样品容器材料选择惰性贵金管还是惰性贵金属丝,通常根据实验样品、实验温度、实验压力及实验仪器等来选择。

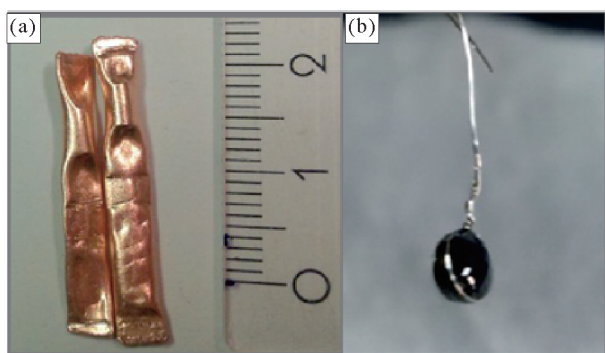


图1 样品容器实物图

Fig.1 Photos of the sample container

2 降低铁流失的方法

双样品仓法:Kushiro和Thompson(1972)用石墨做内管,石墨-铂双样品仓被用来克服铁流失。在名义上的无水实验中,将初始物质装入一个内部为石墨容器外部为铂金容器的样品仓。然而,该项技术的缺点是氧逸度在CCO附近或以下(即在压力小于2 GPa时低于FMQ)。也就是说,实验氧逸度会明显低于常见钙碱性岩浆,在含水实验中则问题更大,氧逸度实际是失控的。

强氧化环境:当实验的氧化还原状态对实验没有影响或者几乎没有影响时,可以在非常氧化的条件下进行实验,而铁流失问题主要依赖于 f_{O_2} ,强氧化环境就减少了样品仓中铁的损失量(Kawamoto and Hirose, 1994)。然而,该方法的应用范围太窄,当实验氧逸度需要覆盖自然界岩浆系统时(王锦团等,2016),氧逸度远没有那么高,则该方法基本无效。

铁预饱和法:在实验之前先将样品仓进行铁的预饱和实验(Brugier et al., 2015),包括“双实验法”和“电镀法”,这两种方法均大量使用,对于贵金属管和贵金属丝方法又各不相同。

(1) 贵金属管

双实验法:以含铁硅酸盐作为实验初始材料,将确定壁厚、确定直径的贵金属管两端开口,垂直浸泡在

含有初始材料混合物的坩埚中,然后在通有还原性气体的常压炉中保持一定时间。贵金属管饱和后有两种处理方式,一种是将含实验材料的样品仓放置在热水中溶解去除,借助外力搅拌,加快溶解速率,得到铁饱和的贵金属管(Ford, 1978);另一种是用机械方法从样品仓中去除所有的残余熔体,然后在氢氟酸中清洗样品仓2天(Gaetani and Grove, 1998)。

电镀法:Johannes和Bode(1978)发明了一种镀铁技术,该技术通过在Pt金属管上电镀一层金属铁,在高温下退火以产生FePt合金,随后再用镀铁贵金属管开展正式实验。

(2) 贵金属丝

双实验法:Lofgren等(1979)通过在给定的实验温度和氧逸度下对铂丝环先进行一遍实验,随后将铂丝环中产生的硅酸盐玻璃溶解在HF中,得到预饱和的FePt环,在相同的条件下重新开展实验。

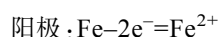
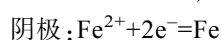
电镀法:Grove(1982)以硫酸亚铁为电镀液在直径为0.004寸的铂丝上电镀铁,使得足够的铁被镀在铂丝上,在1200 °C下加热72 h使直径为100 μm的铂丝上的铁均匀化,用FePt丝开展高温高压实验,以期消除容器和样品中铁之间的相互作用。

虽然双实验法应用也很广泛,但是正式实验之前用样品进行样品仓的预实验铁饱和,意味着对样品的消耗是双倍的。此外,预实验过程以及之后的贵金属管用氢氟酸清洗的过程均会消耗较长的时间,造成实验的时间成本大大增加(Brugier et al., 2015);不仅如此,在清洗过程需要将贵金属管再次物理复原,极易发生损坏,破损率较高,若贵金属管破损程度较高无法继续使用,则需要重复实验,意味着此种方法的时间和财力成本较高。为了使电镀法得到广泛应用,本研究中设计搭建出两套以贵金属管和贵金属丝做为样品仓材料的电镀装置,以期提高样品仓铁预饱和的效率和成功率。

3 实验原理

3.1 电镀装置原理

利用电解原理,镀层金属连接电源正极,镀件连接负极,二者均放置到有镀层金属离子的电镀溶液中,通电以后,接触到电镀溶液的镀件部分会镀上所需要的金属(图2)。以本研究内容的实验材料为例,电源负极连接惰性贵金属管或贵金属丝,正极连接铁棒,以硫酸亚铁溶液为电镀液,反应式如下:



3.2 计算电镀铁的质量原理

电镀铁的质量是基于法拉第第一定律(在电解过

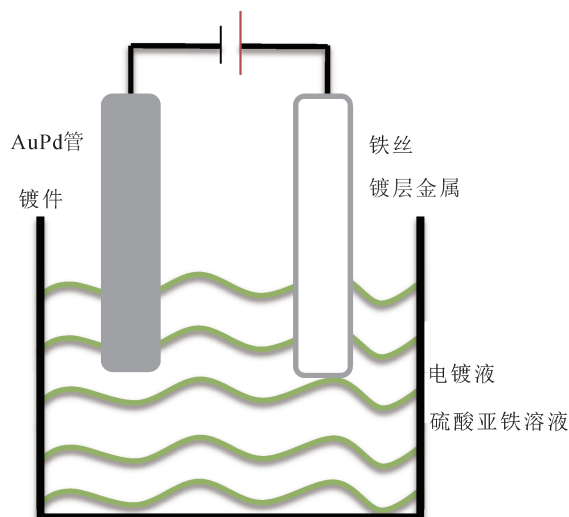


图2 电镀工作原理图

Fig.2 The schematic design of iron electroplating

程中,阴极上还原物质析出的量与所通过的电流强度和通电时间成正比)和法拉第第二定律(物质的电化当量 K 与化学当量成正比,化学当量是指该物质的摩尔质量 M 跟它的化合价的比值),式(1)和式(2)如下,可得式(3)。

$$m = KQ = KIt \quad (1)$$

式中, m 为析出金属的质量; K 为比例常数(电化当量); Q 为通过的电量; I 为电流强度; t 为通电时间。

$$K = M / (Fn) \quad (2)$$

式中, F 为法拉第恒量, $F=9.648533212 \times 10^4$ C/mol,又称法拉第常数; M 为析出金属的摩尔质量; n 为化合物中析出金属元素正或负化合价总数的绝对值。

$$t = mFn / (MI) \quad (3)$$

4 电镀实验装置设计及搭建

4.1 贵金属管电镀实验装置设计及搭建

以惰性贵金属管作为样品仓时,高温高压实验中样品接触到的是贵金属管内壁,且根据Johannes和Bode (1978)的研究可知(图3),样品中的铁主要从贵金属管内壁向外壁扩散,那么在设计镀铁装置时,应该保证铁仅被电镀到贵金属管内壁上。根据电镀工作原理,需要将贵金属管固定到水槽外面,贵金属管连接硅胶管,借助智能蠕动泵,使水槽中的电镀溶液通过硅胶管流入贵金属管内部。装置第一视角结构示意图如图4。

4.2 贵金属丝电镀实验装置设计及搭建

以惰性贵金属丝作为样品仓时,高温高压实验样品直接接触的是贵金属丝外壁,因此铁流失是从贵金属丝外壁向贵金属丝内部扩散。根据电镀工作原理,贵金属丝的铁饱和实验只需要将贵金属丝需要镀铁部分和铁棒放置到电镀溶液中,分别连接负极电源输出线和正

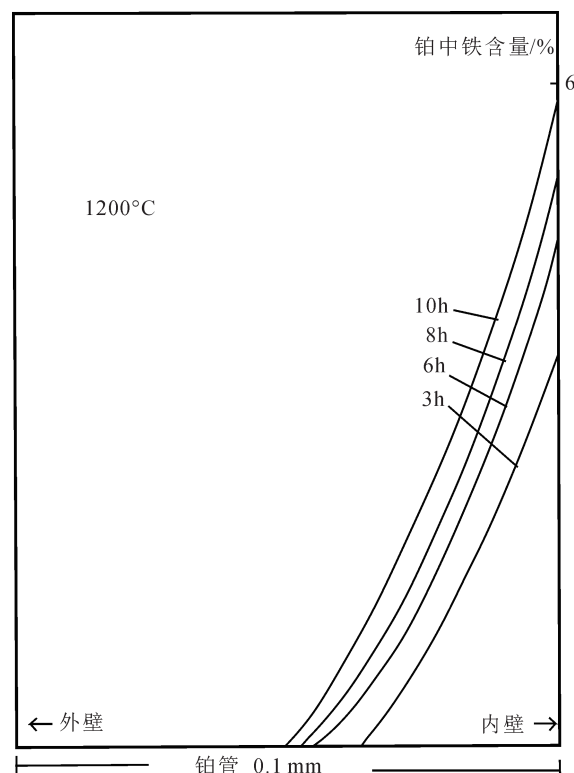


图3 铁在样品仓中的扩散图(据Johannes and Bode, 1978)

Fig.3 Iron diffusion in the sample containers (after Johannes and Bode, 1978)

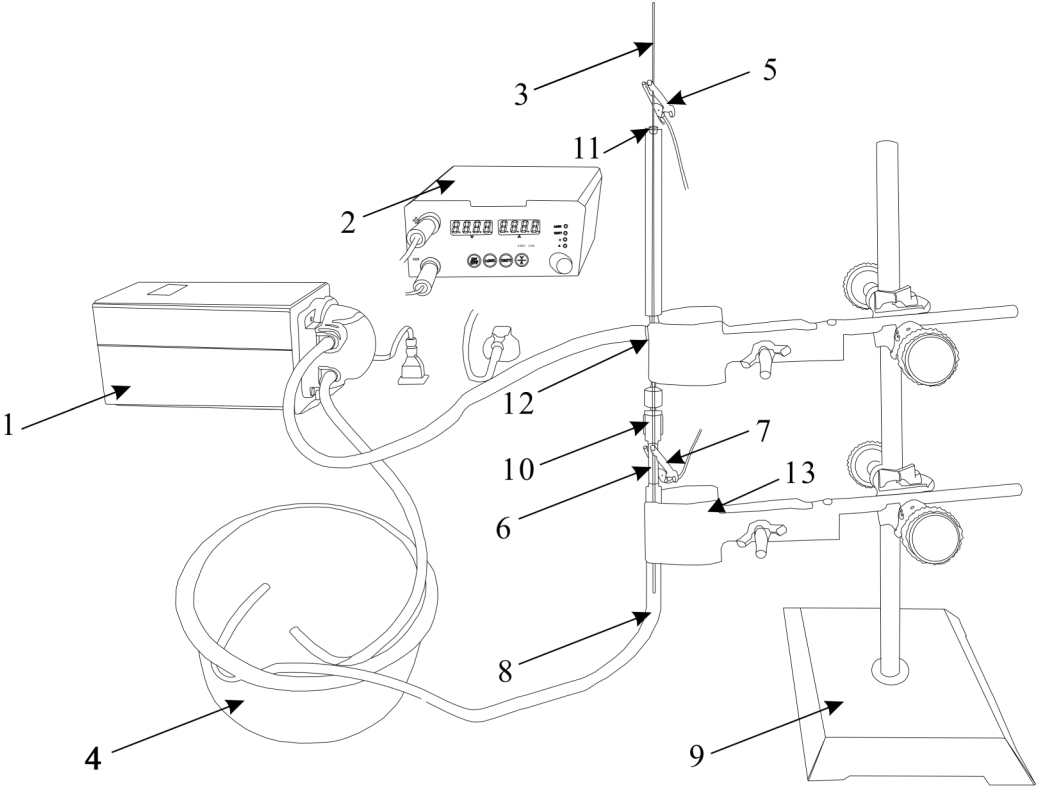
极电源输出线,根据镀铁质量分数调整电流大小及控制通电时间。装置第一视角结构示意图如图5。

4.3 电镀实验装置的细节及问题

电镀实验装置搭建过程中,也遇到了一些细节问题,主要有以下三个:(1)短路问题。由于贵金属管与铁棒极易接触而导致短路问题,因此选用了合适的单孔橡胶塞,将两头剪去套在铁棒上,以隔绝贵金属管和铁棒。后续为了操作方便自制了贵金属管接头;(2)漏液问题。电镀溶液容易从插入铁棒的那段硅胶管上端流出,反复实验后添加了特定橡胶塞避免了此漏液问题;(3)电镀材料选择。常用的电镀溶液包括氯化物、硫酸盐、氟硼酸盐等,大多数镀铁溶液性质稳定,配置溶液操作简单,在不需要考虑电镀速度和较低操作温度的情况下,硫酸盐镀液是合适的(Lowrie, 1995)。本研究选用了硫酸亚铁粉末为实验材料。镀层金属选用了直径0.1 cm、长度30 cm的纯铁棒(经过电子探针检测,纯度高于99.84%)。实验探索中最初选用了铁丝,但铁丝易于弯折,将铁丝穿过硅胶管时不易操作且频繁短路,不断尝试后最终选用的如图装置材料(图3、4)。

5 铁饱和实验方案

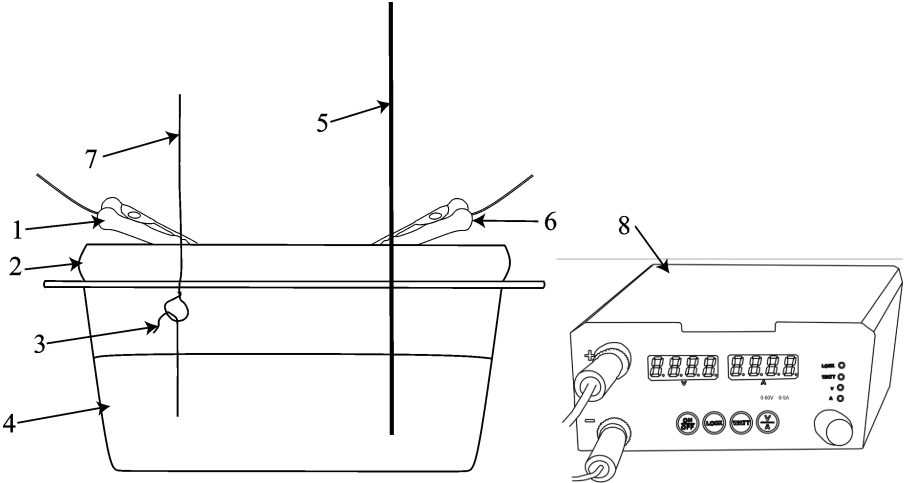
为进一步观察分析铁在不同样品仓材料中的扩



1—智能蠕动泵;2—可调直流电源;3—铁棒;4—水槽;5—正极电源输出线;6—贵金属管;7—负极电源输出线;8—硅胶管;
9—铁架台;10—贵金属管接头;11—单孔橡胶塞;12—三通接头;13—烧瓶夹

图4 装置第一视角结构示意图(用Illustrator绘制)

Fig.4 The schematic view of the device (drawing in Illustrator)



1—负极电源输出线;2—水槽盖;3—贵金属丝;4—水槽;5—铁棒;6—正极电源输出线;7—贵金属丝;8—可调直流电源

图5 装置第一视角结构示意图(用Illustrator绘制)

Fig.5 The schematic view of the device (drawing in Illustrator)

散情况,分别进行了三组贵金属管和贵金属丝的铁饱和实验,实验条件如表2。

针对贵金属管铁饱和的扩散实验,选取13 mm的Au₈₀Pd₂₀管(内外径3.6/4.0 mm);针对贵金属丝铁饱

和的扩散实验,选取6 cm直径为0.2 mm的铂丝,在3 cm处做标记,3 cm铂丝为镀铁部分,其余部分为放至气体混合炉的悬挂部分。称量重量之后,分别通过贵金属管和贵金属丝各自的电镀实验装置,调整电流大小

表 2 实验条件

Table 2 Experimental conditions

实验组号	样品仓材料	样品仓规格	理论值/%	气体混合炉环境	实验条件
实验一	Au ₈₀ Pd ₂₀ 管	内外径3.6/4.0 mm, 长度13 mm	0.20	纯Ar	900 ℃, 12 h; 1000 ℃, 36 h
实验二	Au ₈₀ Pd ₂₀ 管	内外径3.6/4.0 mm, 长度13 mm	0.20	纯CO	900 ℃, 12 h; 1000 ℃, 36 h
实验三	Au ₈₀ Pd ₂₀ 管	内外径3.6/4.0 mm, 长度13 mm	0.20	CO : Ar = 1 : 1	900 ℃, 12 h; 1200 ℃, 36 h
实验四	Pt丝	直径0.2 mm, 长度3 cm	0.50	CO : Ar = 1 : 1	900 ℃, 12 h; 1200 ℃, 36 h
实验五	Pt丝	直径0.2 mm, 长度3 cm	1.50	CO : Ar = 1 : 1	900 ℃, 12 h; 1200 ℃, 36 h
实验六	Pt丝	直径0.2 mm, 长度3 cm	4.00	CO : Ar = 1 : 1	900 ℃, 12 h; 1200 ℃, 36 h

电镀,计时控制电镀时间。电镀完之后用去离子水反复冲洗两三次后放至气体混合炉内,将金钯管和铂丝从气体混合炉取出后称重。完成实验后制备探针片,用电子探针分析铁分别在金钯管和铂丝的扩散情况。

为了更好地了解铁在样品仓中的扩散情况,金钯管实验中前两组的电子探针选用了线分析,第三组实验选用了点分析。其中蓝色线条为由金钯管内壁到外壁线(图6a),红色点从左至右为铂丝由内壁到外壁点分析(图6b)。样品的线分析在15 kV加速电压和50 nA束流下进行分析,样品的点分析在15 kV加速电压和10 nA束流下进行分析。

6 结果与讨论

6.1 标准曲线

电镀装置搭建好后,首先进行贵金属管和贵金属丝装置的理论验证。当电流分别为0.25 A和0.01 A时,根据不同镀铁质量分数,计算出需要的镀铁量,控制通电时间以达到电镀目的。电镀完成后,通过称重法得到实际镀铁质量,分别对贵金属管和贵金属丝镀铁实验的通电时间和镀铁的质量进行拟合(图7),得出 R^2 分别为0.9943和0.9924,该公式可作为贵金属管和贵

属丝电镀理论基础。

6.2 铁预饱和的扩散实验

考虑到电子探针分析中,部分铁含量由于太低很难被计算,而铁的信号强度(cps)与铁含量成正比,因此采用铁元素随距离变化的信号强度来识别(图8a~8c)。空白组电子探针结果显示见表3,铁含量为0%时铁的信号强度为46~50之间。

实验一组初始物Au₈₀Pd₂₀管内壁电镀质量分数实际值0.21%的铁,放入通有纯氩气(Ar)的气体混合炉中实验,温度在900 ℃保持12 h,1000 ℃保持36 h。Au₈₀Pd₂₀管中铁元素随距离变化的信号强度见表4,0~9.6 μm及184~193 μm为树脂靶数值,9.6~184 μm为Au₈₀Pd₂₀管内壁到外壁的横向距离。经过图8a、8b对比,实验一组的铁元素信号强度相比空白组稍高,但差距不大,明显扩散距离仅不到10 μm。推测Au₈₀Pd₂₀管内部镀上了一定质量的铁,在此实验条件下发生了扩散,但扩散效果不明显。

实验二组初始物Au₈₀Pd₂₀管内壁电镀质量分数实际值为0.23%的铁,放入通有纯CO的气体混合炉中实验,温度在900 ℃保持12 h,1000 ℃保持36 h。实验二组电子探针所得结果如表5,0~160.7 μm为Au₈₀Pd₂₀管

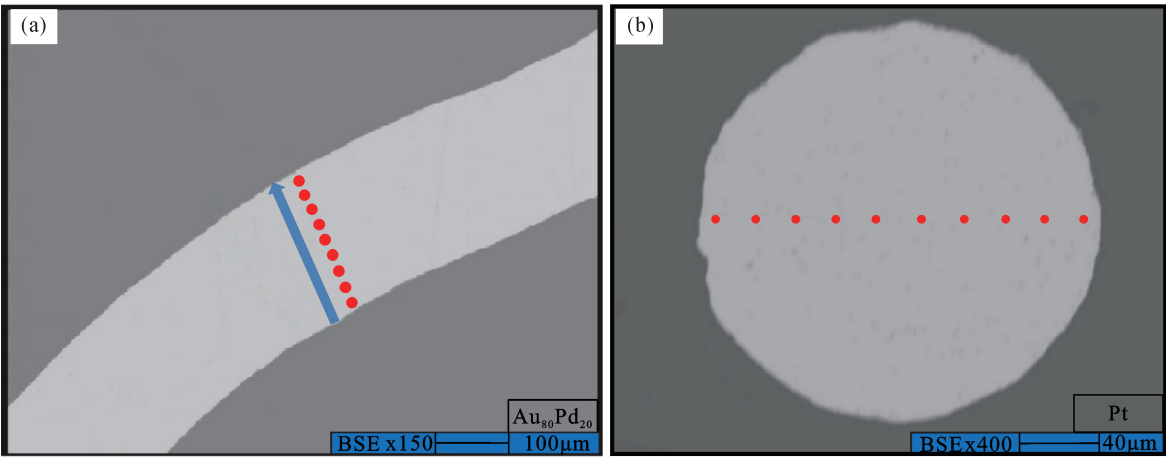


图6 金钯管(a)和铂丝(b)电子探针剖面图

Fig.6 The profiles of Au₈₀Pd₂₀ capsule (a) and Pt wire (b) analyzed by using electron probe

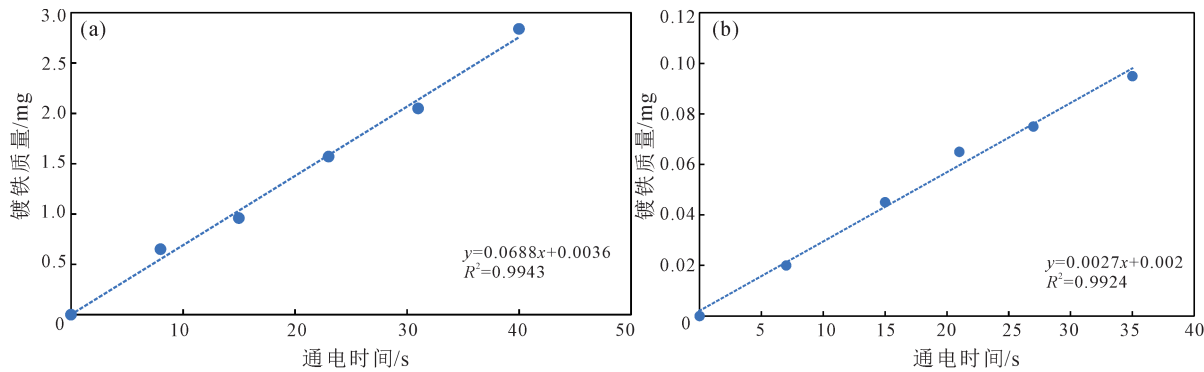


图7 贵金属管(a)和贵金属丝(b)标准曲线

Fig. 7 Standard curves for the noble metal tube (a) and wire (b)

表 3 空白组贵金属管中铁元素信号强度
Table 3 The iron signal intensities in noble metal tubes for the blank group

距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)
0.0	7.21	54.1	46.49	130.3	48.74
2.4	7.41	57.1	44.13	134.2	45.06
4.8	13.93	60.1	48.01	138.0	45.26
7.2	44.79	63.1	46.73	142.0	45.02
9.6	48.35	66.1	49.49	146.0	46.82
12.0	49.15	69.1	48.09	150.0	46.90
14.4	47.19	72.1	44.01	154.0	47.78
16.8	45.59	75.1	45.93	158.0	45.62
19.2	48.07	78.1	48.24	162.0	47.61
21.6	45.54	82.1	45.80	166.0	48.13
24.0	48.50	86.1	48.84	170.0	46.21
26.4	47.02	90.1	47.20	174.0	45.53
28.8	46.22	94.1	45.64	177.0	47.93
31.2	47.58	98.1	47.04	180.0	48.09
33.6	47.34	102.1	48.71	184.0	47.12
36.0	47.82	106.1	47.55	185.0	22.98
38.4	48.18	110.1	45.31	186.0	4.56
40.8	47.70	114.1	48.67	188.0	4.32
43.2	46.78	118.1	46.03	191.0	3.96
45.7	48.54	122.1	46.55	192.0	4.00
50.5	45.53	126.1	46.63	193.0	4.04

表 4 实验一组Au₈₀Pd₂₀管中铁元素的信号强度
Table 4 The iron signal intensities of the Au₈₀Pd₂₀ tube in the experiment group 1

距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)
0.0	4.19	11.6	55.96	91.1	51.62
3.2	4.15	11.8	53.60	97.1	51.33
6.6	4.18	12.0	54.93	102.3	54.16
8.0	4.10	12.2	51.90	109.1	51.41
8.2	5.21	12.4	50.55	115.1	51.54
8.4	6.08	12.6	53.66	121.0	51.29
8.6	8.80	12.8	52.40	127.6	52.79
8.8	17.75	13.0	53.18	134.0	50.22
9.0	30.06	18.0	52.47	141.0	51.93
9.2	32.86	24.0	51.50	127.6	52.79
9.4	40.19	30.0	53.72	134.0	50.22
9.6	47.92	35.0	51.95	141.0	51.93
9.8	56.71	41.1	53.22	167.0	51.36
10.0	60.92	46.9	51.44	174.2	49.87
10.2	60.52	53.1	54.14	181.0	50.47
10.4	62.85	59.1	50.70	189.0	50.91
10.6	64.38	65.1	52.74	195.3	52.30
10.8	63.98	71.1	54.26	201.1	52.10
11.0	66.97	76.1	51.47	202.1	49.08
11.2	62.79	81.1	52.32	208.3	5.34
11.4	60.10	85.7	53.17	210.5	4.48

内壁到外壁的横向距离,其余为树脂靶数值。通过元素信号强度的变化可知,铁成功扩散进去且扩散深度约140 μm 。通过对比空白组(图8a)和实验二组(图8c)的信号强度变化,可明显观察到铁在Au₈₀Pd₂₀管中的扩散现象。在实验二组的实验条件下,铁从Au₈₀Pd₂₀管内壁向外壁扩散,也符合扩散从高浓度向低浓度区域发生的规律。综上可知,在电镀铁质量分数差

距不大且其他条件相同的情况下,铁的扩散效果及扩散速率在CO的气体环境下比在Ar的气体环境下高。此外,电子探针分析结果测得Au₈₀Pd₂₀管靠近内壁和外壁铁的质量分数分别为0.862%和0.093%,结合铁元素的信号强度变化,可知在本实验组的条件下,铁依然尚未扩散均匀,对于扩散条件还需要改变(提高温度或者保持更长时间),以保证更多的铁扩散进Au₈₀Pd₂₀管。

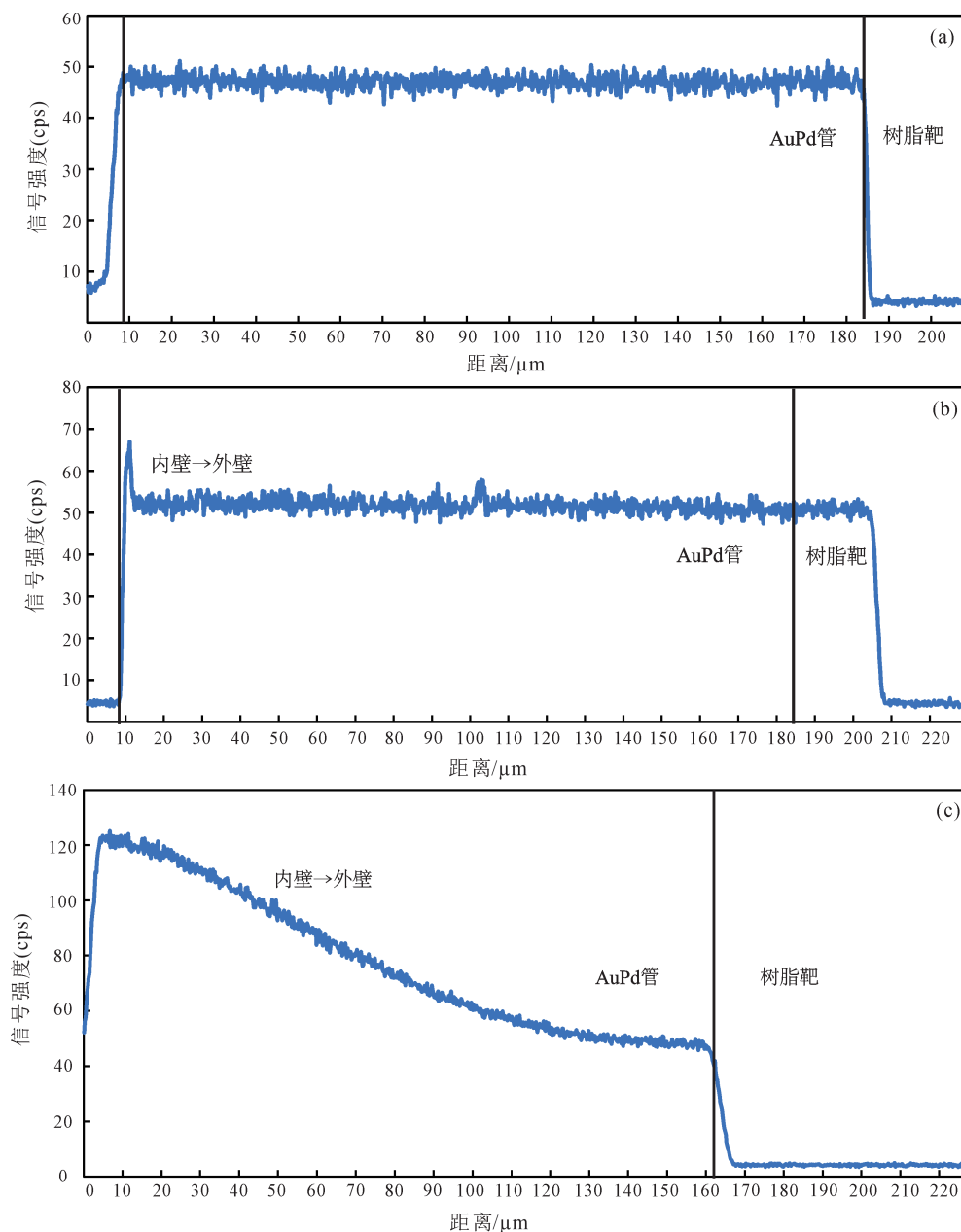


图8 空白组(a)、实验一组(b)及实验二组(c)电子探针铁元素信号强度

Fig.8 The electron probe analyzed iron signal intensities in the blank group (a), group 1 (b) and group 2 (c)

实验三组的初始物 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管内壁电镀质量分数实际值为0.20%的铁,放入通有 $\text{CO}:\text{Ar}=1:1$ 的气体混合炉中,结合前面两组实验结果,实验温度以900℃保持12 h,进而提高到1200℃保持36 h。自 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管内壁到外壁0~194 μm进行成分剖面分析,电子探针结果显示Fe的质量分数均 $\geq 0.20\%$,可以认为在该条件下铁在 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管分布均匀(图9)。因此,实验表明镀铁含量0.20%的 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管在本组实验条件下,扩散完成。也就是说在地质体系可行的范围内,对照所需实验温度,尽可能的升高温度有利于扩散的进行。

在 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管的镀铁实验成功的基础上,Pt丝镀铁后选择实验气体条件为 $\text{CO}:\text{Ar}=1:1$,实验温度为

900℃保持12 h,1200℃保持36 h。镀铁后根据称重法得出三个样品镀铁质量分数分别为0.52%、1.49%、3.94%。Pt丝镀铁后电子探针的分析结果如表6,各点所测铁的质量分数基本都未达到实际值,且样品S1、S2、S3中铁的最高值分别约为0.49%、1.14%、4.12%,可知当前气体混合炉的条件下,还无法使铁在Pt丝中呈均匀状态。图10表明在同样的实验条件下,扩散距离相同时,铁扩散的含量或者扩散速率随着铁的初始质量分数增加而增大,这也与扩散速率随着物质的初始浓度增大而增大的现象相符。通过该组实验可知,若应用于实验所需Pt丝含铁量 $\geq 0.52\%$ 时,为保证铁扩散完全或铁在Pt丝中分布更均匀,可以在该实验条件

表 5 实验二组Au₈₀Pd₂₀管中铁元素的信号强度

Table 5 The iron signal intensities of the Au₈₀Pd₂₀ tube in the experiment group 2

距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)	距离/ μm	信号强度 (cps)
0.0	52.14	42.0	104.78	97.9	62.33
1.0	69.23	44.6	98.94	100.3	62.11
2.8	105.54	47.2	94.69	102.7	57.75
4.0	120.57	49.8	92.80	105.7	58.03
5.0	122.69	52.4	91.47	108.1	57.05
5.8	123.33	55.1	89.65	110.5	56.13
7.0	123.37	57.7	91.07	114.5	56.51
8.8	122.93	60.1	85.79	118.5	53.30
9.6	122.75	62.9	82.97	122.5	51.22
10.8	120.43	65.7	81.26	126.3	51.58
12.2	117.67	68.3	80.02	131.9	49.52
15.0	122.27	70.9	78.18	135.1	50.08
18.4	115.75	73.5	78.28	140.1	48.68
21.0	116.03	76.5	75.70	144.9	48.89
23.6	114.99	79.3	75.02	148.5	48.00
26.4	111.13	81.9	73.54	154.1	49.84
29.0	113.17	84.7	69.72	157.5	48.86
31.6	110.33	87.3	67.65	160.7	46.56
34.2	108.12	90.1	64.93	163.1	32.83
36.8	108.00	92.7	65.35	165.6	10.61
39.4	104.12	95.3	65.09	167.6	4.28

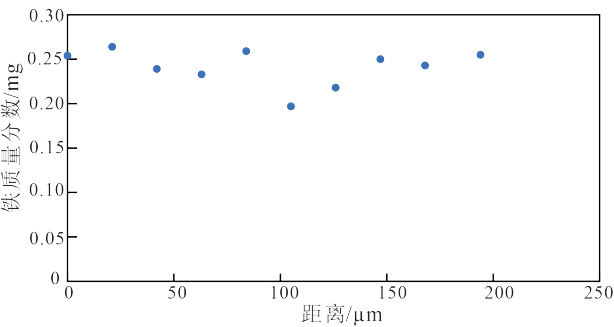


图9 实验三组电子探针结果

Fig.9 Electronprobe analytical results of the experiment group 3

的基础上尽可能的升高温度或者降低氧逸度。

7 结论

(1)称重法和对照组电子探针的数据对比表明,本研究设计搭建的贵金属管和贵金属丝的电镀装置镀铁成功。根据电镀工作原理,将贵金属样品仓、水槽、硅胶管、智能蠕动泵和电镀溶液连接,保证铁仅被电镀

表 6 Pt丝中元素的质量分数

Table 6 Mass fractions of elements in Pt wires

样品号	距离/ μm	Fe/%	Pt/%	总质量分数/ %
S1-1	0	0.49	99.70	100.19
S1-2	22	0.39	98.41	98.80
S1-3	44	0.23	98.97	99.20
S1-4	66	0.16	98.65	98.80
S1-5	93	0.12	98.72	98.84
S1-6	115	0.20	98.33	98.53
S1-7	137	0.30	99.06	99.36
S1-8	159	0.30	98.92	99.22
S1-9	174	0.41	99.21	99.63
S2-1	0	1.10	98.97	100.07
S2-2	23	0.95	97.73	98.67
S2-3	46	0.76	98.62	99.37
S2-4	69	0.57	98.69	99.25
S2-5	100	0.45	98.99	99.45
S2-6	123	0.62	99.66	100.28
S2-7	146	0.87	100.15	101.02
S2-8	169	1.04	98.92	99.96
S2-9	192	1.14	99.36	100.50
S3-1	0	3.98	95.27	99.25
S3-2	21	3.56	95.80	99.36
S3-3	42	3.14	97.08	100.22
S3-4	64	2.86	95.51	98.37
S3-5	88	2.71	96.51	99.22
S3-6	109	2.51	98.04	100.55
S3-7	130	2.44	96.99	99.44
S3-8	151	2.99	96.57	99.55
S3-9	172	3.66	96.18	99.85
S3-10	193	4.12	99.17	103.29

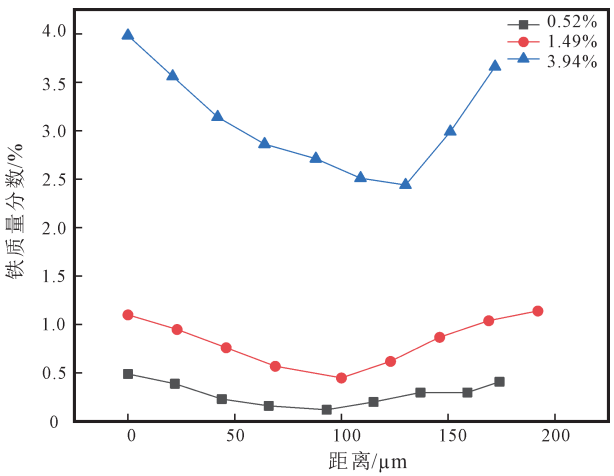


图10 Pt丝实验组铁含量的电子探针分析结果

Fig.10 Electronprobe analytical results of Fe contents in Pt wires of experimental groups

到贵金属内壁上。通过调整电流大小, 计时控制通电时间, 可以控制镀铁的质量。

(2) 进行了铁在金钯管中的扩散实验。通过三组实验在样品铁质量分数不变, 实验温度不变的情况下, 变化实验时长, 得出含铁质量分数 $\leq 0.20\%$ 的 $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ 管, 在相对还原的条件下, 升温至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h 以及 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 36 h, 铁在样品仓中实现了均一化。

(3) 进行了铁在贵金属丝样品仓中的扩散实验。在金钯管实验基础上, 保持相同的还原环境和实验温度, 变化Fe含量由 $0.5\%\sim 4\%$, 均未完全扩散均匀, 也就是说为使铁在Pt丝中分布更均匀, 需在该实验条件的基础上升高温度或者在气体混合炉中保持更长时间。

作者贡献声明: 王萌, 实验设计与文章撰写修改; 庄新悦, 实验实施与文章撰写。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

- Balta J B, Beckett J R, Asimow P D. 2011. Thermodynamic properties of alloys of gold-74/palladium-26 with variable amounts of iron and the use of Au-Pd-Fe alloys as containers for experimental petrology. *American Mineralogist*, 96(10): 1467–1474
- Barr J A, Grove T L. 2010. AuPdFe ternary solution model and applications to understanding the fO_2 of hydrous, high-pressure experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(5): 631–643
- Berry A J, O'Neill H St C, Jayasuriya K D, Campbell S J, Foran G J. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88(7): 967–977
- Botcharnikov R E, Almeev R R, Koepke J, Holtz F. 2008. Phase relations and liquid lines of descent in hydrous ferrobasalt—Implications for the skaergaard intrusion and Columbia River flood basalts. *Journal of Petrology*, 49(9): 1687–1727
- Brugier Y A, Alletti M, Pichavant M. 2015. Fe pre-enrichment: A new method to counteract iron loss in experiments on basaltic melts. *American Mineralogist*, 100(10): 2106–2111
- Chou I M. 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *American Journal of Science*, 286(8): 638–658
- Di Carlo I, Pichavant M, Rotolo S G, Scaillet B. 2006. Experimental crystallization of a high-K arc basalt: The golden pumice, stromboli volcano (italy). *Journal of Petrology*, 47(7): 1317–1343
- Feig S T, Koepke J, Snow J E. 2006. Effect of water on tholeiitic basalt phase equilibria: An experimental study under oxidizing conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(5): 611–638
- Ford C E. 1978. Platinum-iron alloy sample containers for melting experiments on iron-bearing rocks, minerals, and related systems. *Mineralogical Magazine*, 42(322): 271–275
- Gaetani G A, Grove T L. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131(4): 323–346
- 高彭. 2020. 花岗质岩浆的温度有多高? *矿物岩石地球化学通报*, 39(6): 1346–1348
- Grove T L. 1982. Use of FePt alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments: Theoretical and practical considerations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(3): 298–304
- Hall L J, Brodie J, Wood B J, Carroll M R. 2004. Iron and water losses from hydrous basalts contained in $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ capsules at high pressure and temperature. *Mineralogical Magazine*, 68(1): 75–81
- 韩珂楠, 易丽, 王多君, 刘川江, 张瑞鑫. 2022. 角闪石高温高压实验研究进展及其地球物理意义. *吉林大学学报: 地球科学版*, 52(2): 486–502
- [Han K N, Yi L, Wang D J, Liu C J, Zhang R X. 2022. Progress of High Temperature and High Pressure Experimental Study on Amphibole and Its Geophysical Implications. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 52(2): 486–502(in Chinese with English abstract)]
- Jayasuriya K D, O'Neill H St C, Berry A J, Campbell S J. 2004. A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. *American Mineralogist*, 89(11–12): 1597–1609
- Johannes W, Bode B. 1978. Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 67(2): 221–225
- Kägi R. 2005. Piston-cylinder experiments on H_2O undersaturated Fe-bearing systems: An experimental setup approaching fO_2 conditions of natural calc-alkaline magmas. *American Mineralogist*, 90(4): 708–717
- Kawamoto T, Hirose K. 1994. Au-Pd sample containers for melting experiments on iron and water bearing systems. *European Journal of Mineralogy*, 6(3): 381–386
- Kushiro I, Thompson R N. 1972. Origin of some abyssal tholeiites from the Mid-Atlantic Ridge. *carnegie inst washington yearbook*. 71: 403–406
- Lofgren G E, Grove G L, Brown R W, Smith D P. 1979. Comparison of dynamic crystallization techniques on Apollo 15 quartz normative basalts. *Proc Lunar Planet Sci Conf 10th*, 423–438
- Lowrie C F. 1995. Iron plating. *Metal Finishing*, 93(1A): 255–258
- 邵坤, 范建雄. 2019. 铈铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定矿石中铂族元素. *贵金属*, 40(2): 69–72
- [Shao K, Fan J X. 2019. Analysis of platinum group elements in ores by the combination of nickel-antimony sulphide fire assay and ICP-MS. *Precious Metals*, 40(2): 69–72(in Chinese)]
- Wang J T, Xiong X L, Zhang L, Takahashi E. 2020. Element loss to platinum capsules in high-temperature-pressure experiments. *The American Mineralogist*, 105(9/10): 1593–1597
- 王锦团, 张乐, 任钟元, 熊小林. 2016. 气体混合炉中氧逸度控制. *地球化学*, 45(5): 475–485
- [Wang J T, Zhang L, Ren Z Y, Xiong X L. 2016. Oxygen fugacity buffering in a gas-mixing furnace. *Geochimica*, 45(5): 475–485(in Chinese with English abstract)]
- 杨晓志. 2015. 浅谈高温高压实验地球科学: 方法和应用. *矿物岩石地球化学通报*, 34(3): 509–525
- [Yang X Z. 2015. A brief introduction of high temperature and high pressure experimental geosciences: Methods and Advance. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(3): 509–525 (in Chinese with English abstract)]

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)