



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109989109 B

(45)授权公告日 2020.02.11

(21)申请号 201910341630.8

(22)申请日 2019.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109989109 A

(43)申请公布日 2019.07.09

(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 梁文 李和平 李瑞 尹远 孟勇

(74)专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所  
(普通合伙) 52116

代理人 张浩宇

(51)Int.Cl.

C30B 29/10(2006.01)

C30B 1/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 108588835 A,2018.09.28,全文.

CN 108642565 A,2018.10.12,全文.

Zhang,YF.Oxygen isotope fractionation  
in double carbonates.《Isotopes in  
Environmental and Health Studies》.2016,第  
52卷(第1-2期),

审查员 汤永辉

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱  
铁矿单晶的方法

(57)摘要

本发明公布了一种在高温高压下使用前驱  
体合成球状菱铁矿单晶的方法,首先使用分析纯  
的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混  
合均匀作为起始原料在高温高压反应得到碳酸  
钡铁粉晶前驱体;然后将所述碳酸钡铁粉晶前驱  
体和无水草酸以摩尔比1:1研磨混合,制成样品  
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制得金黄色的球状菱铁矿  
单晶样品,解决了目前球状菱铁矿晶种无法人工  
合成的难题,本发明获得的球状菱铁矿单晶,尺  
寸达到了200微米,在矿相镜下可以观察到浓郁  
的金黄色,满足球状菱铁矿宝石对折射率的要  
求,且本方法制备的球状菱铁矿中不含Ba的杂  
质。

1. 一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、前驱体的合成:

步骤1.1:使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

步骤1.2:使用压片机将步骤1.1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤1.3:将步骤1.2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,反应温度为 $800^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为12h;

步骤1.4:将步骤1.3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶前驱体;

步骤二、球状菱铁矿单晶的生长:

步骤2.1:将所述碳酸钡铁粉晶前驱体和无水草酸以摩尔比1:1-2研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 $\mu\text{L}$ 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤2.2:将步骤2.1中的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,反应温度为 $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为48h;

步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面和残留黑色粉末,自然风干,在矿相显微镜下挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,其特征在于,步骤1.1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa,  $550^{\circ}\text{C}$ , 1h。

## 一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,属于地球科学矿物学研究领域。

### 背景技术

[0002] 菱铁矿是一种广泛分布于沉积岩和变质岩中的碳酸盐矿物,是一种重要的铁矿资源。天然菱铁矿的无晶型集合体呈现粗粒状、细粒状、结核状、葡萄状、土状等。相对的,天然菱铁矿的单晶产出较少,根据晶体形态,分为板状菱铁矿和球状菱铁矿。其中,板状菱铁矿是指沿(101)方向发育的具有板状形态的单晶体,其解理面呈菱形,与方解石相似;球状菱铁矿是指沿(001)方向发育的具有球形形态的单晶体,其解理面呈正三角形,与金刚石[111]解理面相似。由于菱铁矿单晶具有独特的折射率与色散,板状菱铁矿一般呈现浅绿色,而球状菱铁矿呈现浓郁的金黄色。其中,天然发现最多的是板状菱铁矿,其板状晶体形态和颜色都无法达到宝石的标准。相反,球状菱铁矿单晶产出稀少且硬度低、质地脆,难以切割打磨,是一种极其稀有、色泽浓郁美丽、价格昂贵的宝石品种。因此,球状菱铁矿宝石与印加玫瑰宝石(菱锰矿单晶)被誉为碳酸盐矿物最重要的两种宝石。

[0003] 由于自然界球状菱铁矿宝石级的单晶体产出极其稀少,球状菱铁矿单晶是进一步宝石单晶体生长的晶种,因此,探索人工合成球状菱铁矿单晶的方法是开发人工球状菱铁矿宝石的重要核心环节。目前,已经有报道高温高压生长方法可以获得高质量、高纯度、大尺寸菱铁矿单晶,尺寸约为100微米,但这种方法得到的单晶全都是沿(101)方向发育的板状菱铁矿晶体,符合一般方解石类矿物的晶型。沿(001)方向生长的球状菱铁矿单晶的生长培育方法至今没有报道过。如何控制单晶的生长方向,让菱铁矿按照(001)方向生长成球状,是目前球状菱铁矿晶体生长难以解决的技术难题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对上述问题,提供一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,以解决目前球状菱铁矿晶体难以培育生长的技术难题。

[0005] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:

[0006] 一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一、前驱体的合成:

[0008] 步骤1.1:使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0009] 步骤1.2:使用压片机将步骤1.1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0010] 步骤1.3:将步骤1.2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;

[0011] 步骤1.4:将步骤1.3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁

粉晶前驱体；

[0012] 步骤二、球状菱铁矿单晶的生长：

[0013] 步骤2.1:将所述碳酸钡铁粉晶前驱体和无水草酸以摩尔比1:1-2研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 $\mu\text{L}$ 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质；

[0014] 步骤2.2:将步骤2.1中的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；

[0015] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面和残留黑色粉末,自然风干,在矿相显微镜下挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品。

[0016] 进一步的,步骤1.1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa,550 $^{\circ}\text{C}$ ,1h。

[0017] 进一步的,步骤1.3高温高压反应的反应温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为12h。

[0018] 进一步的,步骤2.2高温高压反应的反应温度为700-800 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为48h。反应温度在700 $^{\circ}\text{C}$ 以下不利于单晶的生长,在800 $^{\circ}\text{C}$ 摄氏度以上菱铁矿 $\text{FeCO}_3$ 会分解,所以控制单晶生长的温度在700-800 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 本发明的原理是:选用碳酸钡铁 $\text{BaFe}(\text{CO}_3)_2$ 作为球状菱铁矿单晶生长的前驱体,碳酸钡铁属于具有层状结构的双碳酸盐,由于 $\text{Ba}^{2+}$ 的离子半径(1.47 $\text{\AA}$ )比 $\text{Fe}^{2+}$ 离子半径(0.77 $\text{\AA}$ )大得多,造成Ba位和Fe位阳离子不能在同一晶格占位混溶,造成

[0020] 层状有序,即结构是由 $(\text{BaO}_{12})$ 二十面体和 $(\text{FeO}_6)$ 八面体沿(001)方向堆积而成。一般地,碳酸根 $(\text{CO}_3^{2-})$ 具有极强的化学键能,属于刚性离子集团,其形状很难发生拉伸和扭曲,是平面分子,所以普通碳酸盐矿物中O-C-O键角为标准的120 $^{\circ}$ 。但是,碳酸钡铁中碳酸根是非平面分子,O-C-O键角为119.71 $^{\circ}$ 。造成这一反常现象的原因在于,碳酸钡铁中 $\text{Ba}^{2+}$ 离子的半径太大,为了容纳如此之大的 $(\text{BaO}_{12})$ 二十面体,整个晶体结构发生强烈的扭曲,甚至引起了碳酸根这种刚性离子的形变,由于局域的晶格畸变差异,碳酸钡铁中 $(\text{BaO}_{12})$ 层比 $(\text{FeO}_6)$ 层稳定性差,本发明的设计原理是设计实验条件能够破坏碳酸钡铁的 $(\text{BaO}_{12})$ 层,同时保证 $(\text{FeO}_6)$ 层的稳定,使得碳酸钡铁自身层状结构沿(001)方向堆积的特殊性和稳定性为我们实现菱铁矿沿(001)方向生长提供了理想的载体,设计够破坏碳酸钡铁的 $(\text{BaO}_{12})$ 层的设计实验条件是将碳酸钡铁处于 $\text{CO}_2$ 浓度较高的酸性水介质中, $\text{CO}_2$ 浓度较高的酸性水介质由草酸高温高压分解得到,碳酸钡铁在 $\text{CO}_2$ 浓度较高的酸性水介质中极不稳定, $(\text{BaO}_{12})$ 层会被完全破坏,以 $\text{BaCO}_3$ 的形式出溶,而 $(\text{FeO}_6)$ 层能够保持稳定,按照碳酸钡铁原有的(001)方向堆积成球状菱铁矿单晶。

[0021] 本发明与现有技术相比,具有明显的有益效果:

[0022] 1、解决了目前球状菱铁矿晶种无法人工合成的难题,本发明获得的球状菱铁矿单晶,尺寸达到了200微米,在矿相镜下可以观察到浓郁的金黄色,满足球状菱铁矿宝石对折射率的要求。同时,其解理面为正三角形,具备球状菱铁矿[001]面解理的特征；

[0023] 2、本发明由于 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 离子半径显著的差别,使得 $\text{Ba}^{2+}$ 在球状菱铁矿单晶 $\text{FeCO}_3$ 中无法混溶,因此,我们得到的球状菱铁矿中不含Ba的杂质。

[0024] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

### 具体实施方式

#### [0025] 实施例1

[0026] 一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤一、前驱体的合成:

[0028] 步骤1.1:使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0029] 步骤1.2: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,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0030] 步骤1.3: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;

[0031] 步骤1.4:将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶前驱体;

[0032] 步骤二:球状菱铁矿单晶的生长

[0033] 步骤2.1:将所述碳酸钡铁粉晶前驱体和无水草酸以摩尔比1:1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 $\mu\text{L}$ 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0034] 步骤2.2:将步骤2.1中的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;

[0035] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面和残留黑色粉末,自然风干,在矿相显微镜下挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品。

[0036] 步骤1.1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa,550 $^{\circ}\text{C}$ ,1h。

[0037] 步骤1.3高温高压反应的反应温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为12h。

[0038] 步骤2.2高温高压反应的反应温度为700 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为48h。

[0039] 步骤1.2和步骤2.1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。

[0040] 步骤1.3和步骤2.2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 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 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。

[0041] 步骤2.3在矿相显微镜下观察,样品由两种单晶构成,一种是球状菱铁矿单晶,呈现金黄色,具有正三角形解理面;另外一种为碳酸钡单晶,呈现无色透明,无规则解理。由于两种矿物形貌区别明显,通过在镜下人工选矿,可以挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品,所述得到的球状菱铁矿单晶呈金黄色、为单一物相,尺寸为50-100微米。

#### [0042] 实施例2

[0043] 一种在高温高压下使用前驱体合成球状菱铁矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0044] 步骤一、前驱体的合成:

[0045] 步骤1.1:使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0046] 步骤1.2: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,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0047] 步骤1.3: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;

[0048] 步骤1.4:将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶前驱体;

[0049] 步骤二:球状菱铁矿单晶的生长

[0050] 步骤2.1:将所述碳酸钡铁粉晶前驱体和无水草酸以摩尔比1:1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 $\mu\text{L}$ 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0051] 步骤2.2:将步骤2.1中的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;

[0052] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面和残留黑色粉末,自然风干,在矿相显微镜下挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品。

[0053] 步骤1.1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa,550 $^{\circ}\text{C}$ ,1h。

[0054] 步骤1.3高温高压反应的反应温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为12h。

[0055] 步骤2.2高温高压反应的反应温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为3GPa,反应时间为48h。

[0056] 步骤1.2和步骤2.1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。

[0057] 步骤1.3和步骤2.2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 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 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。

[0058] 步骤2.3在矿相显微镜下观察,样品由两种单晶构成,一种是球状菱铁矿单晶,呈现金黄色,具有正三角形解理面;另外一种为碳酸钡单晶,呈现无色透明,无规则解理。由于两种矿物形貌区别明显,通过在镜下人工选矿,可以挑选出金黄色的球状菱铁矿单晶样品,所述得到的球状菱铁矿单晶呈金黄色、为单一物相,尺寸为50-200微米。