



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115874265 A

(43) 申请公布日 2023.03.31

(21) 申请号 202211626670.5

(22) 申请日 2022.12.16

(71) 申请人 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 1/12 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

C30B 29/22 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,以固态的玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末、固态的草酸粉末、固态的羟锰矿粉末、固态的氢氧化铬粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出圆柱体锰铬铁矿样品;以重量比4:1的羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末制作二片水源片;将两片水源片放置在圆柱体锰铬铁矿样品两端后一起放入内层套管为石墨管外层套管为金钽合金管的双囊结构实验样品仓中;进行高温高压反应得到锰铬铁矿单晶;解决了目前的高温高压条件下钒掺杂的和富含水的锰铬铁矿大颗粒单晶的制备技术空白。

1. 一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:所述方法为:以固态的玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末、固态的草酸粉末、固态的羟锰矿粉末、固态的氢氧化铬粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出圆柱体锰铬铁矿样品;以重量比4:1的羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末制作二片水源片;将两片水源片放置在圆柱体锰铬铁矿样品两端后一起放入内层套管为石墨管外层套管为金钽合金管的双囊结构实验样品仓中;进行高温高压反应得到锰铬铁矿单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体纯度>99.99%、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末纯度>99.99%、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末纯度>99.99%、固态的草酸粉末纯度>99.99%、固态的羟锰矿粉末纯度>99%、固态的氢氧化铬粉末纯度>99%和液态的稀硝酸浓度10%。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:圆柱体锰铬铁矿样品的制备方法为:

步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯中;

步骤2、称量出5.0克固态的三角晶系菱形碳酸锰晶体放入缺口烧杯中,并放入磁力搅拌转子;

步骤3、用玻璃表面皿将缺口烧杯盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温和700转/分钟转速反应72小时;

步骤4、按照锰铬铁矿 $Mn(Cr, V)_2O_4$ 化学计量比,称量出17.4949克高纯度的固态乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和135毫克高纯度的固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末分别加入缺口烧杯内稀硝酸溶液中;

步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;

步骤6、缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速搅拌48小时;

步骤7、称量出2克高纯度的固态草酸粉末放入缺口烧杯;

步骤8、将缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为80℃、1000转/分钟转速搅拌36小时;

步骤9、移除烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度调高至110℃,直至整个缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干;

步骤10、取出缺口烧杯内的磁力搅拌转子,并将表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里,将缺口烧杯内的混合粉末全部取出放在石墨坩埚中;

步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚借助于常压条件的马弗炉,以300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时;

步骤12、再以200℃/小时的降温速率,将马弗炉内石墨坩埚中混合样品粉末降至室温;

步骤13、将样品粉末置于刚玉研钵中研磨1小时得粉末实验样品;

步骤14、将粉末实验样品用不锈钢压片机的碳化钨磨具冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片;将冷压好的3片样品混合物垂直叠加在一起放置在石墨坩埚的底部;

步骤15、在石墨坩埚悬挂在高温氧气氛炉的正中间,连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端固定在竖直的四孔氧化铝管上,四孔氧化铝管上端固定在可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间;

步骤16、在高温氧气氛炉侧面放置一个盛有二次去离子纯净冷水的不锈钢容器;

步骤17、在高温氧气氛炉炉体的最顶端与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通;

步骤18、打开氩气惰性气体阀门持续充气30分钟,在氩气惰性气体保护下以400℃/小时的升温速率,将样品进行高温煅烧至800℃;

步骤19、待炉体内温度800℃后,切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气瓶控制阀门使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1;

步骤20、再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1480℃,恒温焙烧15分钟,使之熔化成玻璃态的锰铬铁矿;

步骤21、恒温焙烧15分钟后,将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖一起拉出炉体,直接浸没在不锈钢容器的水中淬火成锰铬铁矿玻璃;

步骤22、将淬火后的锰铬铁矿玻璃从石墨坩埚中取出,在刚玉研钵中进行研磨成细粒和成分均一的样品粉末;将样品粉末放置在200℃条件下的真空干燥箱干燥12小时;

步骤23、在冷等静压机上将干燥后的样品粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型,冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度)的圆柱体锰铬铁矿样品。

4. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:水源片的制备方法为:

步骤24、在冷等静压机上按4:1重量比将羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末采用碳化钨磨具冷压成型,冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)的水源片两片。

5. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:将两片水源片放置在圆柱体锰铬铁矿样品两端后一起放入内层套管为石墨管外层套管为金钼合金管的双囊结构实验样品仓中;进行高温高压反应得到锰铬铁矿单晶的方法包括:

步骤25、将圆柱体锰铬铁矿样品和两片水源片密封在内层套管为石墨管和外层套管为金钼合金管的双囊结构实验样品仓中;圆柱体锰铬铁矿样品安放在石墨内层套管的正中间;二片水源片安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端;

步骤26、将双囊结构样品仓放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上,设定升压速率和升温速率分别为0.5GPa/小时和10℃/分钟,将压力和温度分别升至3.0GPa和1080℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时;

步骤27、恒温恒压72小时后,以3℃/分钟的降温速率将样品腔体内的温度从1080℃降低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从800℃降低至室温;

步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后以0.5GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从3.0GPa降低至常压;

步骤29、将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出;去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钼合金管,采用金刚石线切割仪把圆柱状样品从

正中间切开;在20倍数的奥林巴斯显微镜下挑选出锰铬铁矿单晶。

6.根据权利要求1所述的一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,其特征在于:高温高压反应时温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行标定;每一组钨铼热电偶由两种材质不同的钨铼合金组成的,化学组成为 $W_{95\%}Re_{5\%}$ 和 $W_{74\%}Re_{26\%}$ ;每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。

## 一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于矿物单晶样品合成的技术领域,尤其涉及一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在自然界中,根据占据尖晶石矿物(化学通式:AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)所含的金属阳离子的晶格占位和对应的金属元素的化合价态,尖晶石族矿物一般分为两种最主要类型:2-3型结构尖晶石和4-2型结构尖晶石。譬如,在铬铁矿亚族尖晶石族矿物中,锰铬铁矿(晶体化学式:MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)与铬铁矿(晶体化学式:FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、镁铬铁矿(晶体化学式:MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、钴铬铁矿(晶体化学式:CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和锌铬铁矿(晶体化学式:ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)并行成为五种最为常见的具有典型尖晶石结构的铬铁矿矿物。这一类型的铁铬铁矿的明显特征:占据尖晶石结构的四面体A位晶格位置,通常是具有正二价的阳离子(Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>等);而占据尖晶石结构的八面体B位晶格位置,通常是具有正三价的阳离子(Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、V<sup>3+</sup>等),进一步前人的矿物物理学家亦将该类型的尖晶石定义为“A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>”,即将其统称为2-3型结构尖晶石。除了2-3结构性尖晶石,还发现了占据尖晶石结构的四面体A位晶格位置,通常是具有正四价的阳离子(Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup>等);而占据尖晶石结构的八面体B位晶格位置,通常是具有正二价的阳离子(Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mg<sup>3+</sup>等),进一步前人的矿物物理学家亦将该类型的尖晶石定义为“A<sup>4+</sup>B<sup>2+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>”,即将其统称为4-2型结构尖晶石。具有这种4-2型结构尖晶石,我们最为常见的赋存在地幔过渡带最重要的名义无水的含水造岩矿物-林伍德石(晶体化学式:SiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或者SiMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。作为尖晶石族矿物的铬铁矿亚族的重要端元组分-锰铬铁矿,其晶体化学式为MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,是富含锰的和富含铬的重要氧化物矿物。锰铬铁矿矿物学氧化物化学组成百分比可表示为:MnO/(MnO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=36.4%和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(MnO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=63.6%。由于锰铬铁矿中具有含量比较高的铬元素,锰铬铁矿是工业化制备铬的重要原料。通常,锰铬铁矿是自然界中典型的正尖晶石型结构的氧化物矿物,对应的单位晶胞中,具有反尖晶石型结构的锰铬铁矿所处的立方最紧密堆积占比为0,表现出极为明显的正尖晶石型结构的物理化学特性。

[0003] 通常,自然界出露的天然锰铬铁矿,呈现出一种六边粒状的和棕灰色的半透明矿物,粒径可至10微米,可见于铁陨石、变质热液黄铁矿矿床延长的深裂缝的脉以及海底长英质火山作用下的变质铁硫化物矿床中。最新的国际宇宙航空研究开发机构发布的研究数据,来自隼鸟二号探测器抵达的小行星“龙宫162173”,返回地球的小行星“龙宫162173”号样品,发现了直径约为1.0纳米大小的锰铬铁矿矿物。来自全世界25个顶尖级地球与行星学研究的实验室,针对来自小行星“龙宫162173”号的平均粒径~100微米的350个样品颗粒,进行了共聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、矿物雷切尔超薄切片分析、透射电镜、同步辐射X射线衍射微结构、纳米拓扑学、微纳米表面原子探针等一系列高精度的和高分辨率的原位分析与精密测试,发现以副矿物形式存在的锰铬铁矿,与镁铬铁矿(晶体化学式:MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、铬绿(晶体化学式:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、羟基磷灰石(晶体化学式:Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH))、钛铁矿(晶体化学式:FeTiO<sub>3</sub>)、含铜的闪锌矿(晶体化学式:ZnS)、巴磷铁矿(晶体化

学式： $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{P}$ ）、陨硫铬铁矿（晶体化学式： $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ）、铁橄榄石（晶体化学式： $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ）、镁橄榄石（晶体化学式： $\text{MgSiO}_4$ ）、易变辉石（晶体化学式： $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ）以及未定名的富钠的和富镁的磷化物等一系列的矿物相互伴生，其主要矿物包括蛇纹石、滑石、含铁硫化物、磁铁矿、白云石、铁菱镁矿等。尤为重要的是，隼鸟二号探测器带回来的样本中，还发现了氨气、甲烷、氢气、水、二氧化碳、肽、核糖、核酸碱基等多种生命形成所必需的物质，由此地外行星存在生命体的科学之谜被破解，已并不遥远。

[0004] 钒元素，是位于第4周期和第VB族的过渡族金属元素，主要的化合价有0、+2、+3、+4和+5。在锰铬铁矿晶体结构中，过渡族稀土分散金属元素钒，很容易占据八面体位置，进而形成B位三价阳离子的类质同象替换。由于在锰铬铁矿晶体结构中，晶格位置的金属铬元素和掺杂的过渡族稀土分散金属元素钒，具有完全相同的正三价，因此该类质同象替换属于等价的类质同象替换。已有的地质资料研究结果，表明在澳大利亚南部谢菲德希尔地区出露的长英质火山喷发作用下的变质硫化铁矿床中，发现了自然界比较稀有的锰铬铁矿单晶矿物。光学显微观察结果表明，天然的锰铬铁矿矿物，其晶体颗粒尺寸约为80微米×800微米，呈现出较为完好的晶体自形结构，它直接穿插在雌黄铁矿和脉石矿物之间。进一步，基于南澳地区出露的天然锰铬铁矿单晶X射线衍射结果，占据锰铬铁矿晶体的立方结构晶格骨架中的铬元素，常常被过渡族金属元素钒取代，进而形成沃钒锰矿（晶体化学式： $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_4$ ）。在地球上，钒矿产资源分布较为广泛，但非常分散，是一种典型的分布广泛的微量稀土金属元素之一。富含钒的主要矿石矿物包括：钒钛磁铁矿、铝土矿、硫酸盐岩、粉砂岩、磁铁矿和含铀砂矿，世界上已探明的98%钒金属的矿产资源储量，均来自钒钛磁铁矿矿物中。在地核中，钒元素，通常以金属钒形式存在的。除此之外，过渡族稀土分散金属元素钒，具有重量轻、延展性好、无磁性、难熔、难挥发、不易被氧化、质地坚硬等独特物理化学特性；作为合金添加剂，由于钒元素的加入，将会极大提升合金产品的耐高温性、抗腐蚀性、机械强度、机械韧性、抗震、屈服强度、弯曲性、延展性等优越性能，因此素有“现代工业的味精”、“金属维生素”、“化学面包”等多个美誉。尤其近些年，钒元素在冶金、新型轻质材料、航空发动机、航天飞行器、化学化工、特种钢、医药学、可再生能源储能等众多关乎国家经济发展命脉和国防科工业进步的重要领域中，均具有极为广泛的应用。

[0005] 具有尖晶石结构的锰铬铁矿的分子结构中，并不含有水分子或者羟基，表现出明显的名义无水矿物性质。但是，前人关于高温高压条件下尖晶石红外光谱的水溶解度实验结果表明，尖晶石可溶解水的量，最高可达上百个ppm。水是地球内部各主要圈层，尤其是从410km到660km（对应的压力和温度：16.0-23.0GPa和1450-1800℃）的地幔转换带区域，最重要的挥发份组成成分之一。已有的高温高压条件下矿物岩石的电导率、布里渊散射弹性波速、热扩散系数、热电导率、真空傅里叶变换红外光谱等物理学性质和谱学的实验研究结果，表明名义无水矿物中的微量水，可提高矿物岩石的物性和谱学性质参数几个数量级，对其矿物物理学性质有极为重要的影响。纵观国内外实验室材料科学领域采用的人工合成锰铬铁矿，主要采用方法包括：高压粉体水热法、微波固相活化法、聚醋酸乙烯酯醇解法、碳酸盐化学共沉淀法、金属醇盐溶胶-凝胶法、高温固相烧结法、冻结干燥法等。由于现有的这些合成技术，大多均采用简单的溶液化学反应或直接的样品粉体的颗粒物理研磨，再进行高温烧结，对于制备纳米粒度的锰铬铁矿晶体较为适用。由于高温高压实验地球科学领域研究中，通常需要微米级粒度或者更大的颗粒的矿物单晶实验样品，显而易见以往材料合成

获得的纳米级锰铬铁矿样品,未能达到样品最小粒度尺寸要求,迄今为止尚无一个有效的合成方法。以往更多的地球科学研究者,亦通常采用天然锰铬铁矿样品取代人工合成样品,去完成高温高压实验地球科学研究的需求,然而这些天然样品存在明显的过渡族稀土分散金属元素钒分布不均一性的弊端。因此,有效地合成出一种大颗粒的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶且满足各式高温高压实验室模拟的地球科学研究需求,尤其是高压下锰铬铁矿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钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,以彻底解决目前的高温高压条件下钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿大颗粒单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶的实验样品。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 一种高温高压下钒掺杂和高含水锰铬铁矿单晶的制备方法,所述方法为:以固态的玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末、固态的草酸粉末、固态的羟锰矿粉末、固态的氢氧化铬粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出圆柱体锰铬铁矿样品;以重量比4:1的羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末制作二片水源片;将两片水源片放置在圆柱体锰铬铁矿样品两端后一起放入内层套管为石墨管外层套管为金钽合金管的双囊结构实验样品仓中;进行高温高压反应得到锰铬铁矿单晶。

[0009] 玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体纯度>99.99%、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末纯度>99.99%、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末纯度>99.99%、固态的草酸粉末纯度>99.99%、固态的羟锰矿粉末纯度>99%、固态的氢氧化铬粉末纯度>99%和液态的稀硝酸浓度10%。

[0010] 圆柱体锰铬铁矿样品的制备方法为:

[0011] 步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯中;

[0012] 步骤2、称量出5.0克固态的三角晶系菱形碳酸锰晶体放入缺口烧杯中,并放入磁力搅拌转子;

[0013] 步骤3、用玻璃表面皿将缺口烧杯盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温和700转/分钟转速反应72小时;

[0014] 步骤4、按照锰铬铁矿 $Mn(Cr,V)_2O_4$ 化学计量比,称量出17.4949克高纯度的固态乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和135毫克高纯度的固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末分别加入缺口烧杯内稀硝酸溶液中;

[0015] 步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;

[0016] 步骤6、缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速搅拌48小时;

[0017] 步骤7、称量出2克高纯度的固态草酸粉末放入缺口烧杯;

[0018] 步骤8、将缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为80℃、1000转/分钟转速搅拌36小时;

[0019] 步骤9、移除烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度调高至110℃,直至整个

缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干；

[0020] 步骤10、取出缺口烧杯内的磁力搅拌转子，并将表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里，将缺口烧杯内的混合粉末全部取出放在石墨坩埚中；

[0021] 步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚借助于常压条件的马弗炉，以300℃/小时的升温速率，升高温度至1100℃，恒温5小时；

[0022] 步骤12、再以200℃/小时的降温速率，将马弗炉内石墨坩埚中混合样品粉末降至室温；

[0023] 步骤13、将样品粉末置于刚玉研钵中研磨1小时得粉末实验样品；

[0024] 步骤14、将粉末实验样品用不锈钢压片机的碳化钨磨具冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片；将冷压好的3片样品混合物垂直叠加在一起放置在石墨坩埚的底部；

[0025] 步骤15、在石墨坩埚悬挂在高温氧气氛炉的正中间，连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端固定在竖直的四孔氧化铝管上，四孔氧化铝管上端固定在可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间；

[0026] 步骤16、在高温氧气氛炉侧面放置一个盛有二次去离子纯净冷水的不锈钢容器；

[0027] 步骤17、在高温氧气氛炉炉体的最顶端与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通；

[0028] 步骤18、打开氩气惰性气体阀门持续充气30分钟，在氩气惰性气体保护下以400℃/小时的升温速率，将样品进行高温煅烧至800℃；

[0029] 步骤19、待炉体内温度800℃后，切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气瓶控制阀门使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1；

[0030] 步骤20、再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1480℃，恒温焙烧15分钟，使之熔化成玻璃态的锰铬铁矿；

[0031] 步骤21、恒温焙烧15分钟后，将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖一起拉出炉体，直接浸没在不锈钢容器的水中淬火成锰铬铁矿玻璃；

[0032] 步骤22、将淬火后的锰铬铁矿玻璃从石墨坩埚中取出，在刚玉研钵中进行研磨成细粒和成分均一的样品粉末；将样品粉末放置在200℃条件下的真空干燥箱干燥12小时；

[0033] 步骤23、在冷等静压机上将干燥后的样品粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$  (直径)  $\times 4.0\text{mm}$  (高度) 的圆柱体锰铬铁矿样品。

[0034] 水源片的制备方法为：

[0035] 步骤24、在冷等静压机上按4:1重量比将羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末采用碳化钨磨具冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$  (直径)  $\times 0.1\text{mm}$  (高度) 的水源片两片。

[0036] 将两片水源片放置在圆柱体锰铬铁矿样品两端后一起放入内层套管为石墨管外层套管为金钼合金管的双囊结构实验样品仓中；进行高温高压反应得到锰铬铁矿单晶的方法包括：

[0037] 步骤25、将圆柱体锰铬铁矿样品和两片水源片密封在内层套管为石墨管和外层套管为金钼合金管的双囊结构实验样品仓中；圆柱体锰铬铁矿样品安放在石墨内层套管的正中间；二片水源片安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端；

[0038] 步骤26、将双囊结构样品仓放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上，设定升压速率和升温速率分别为0.5GPa/小时和10℃/分钟，将压力和温度



分别升至3.0GPa和1080℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时;

[0039] 步骤27、恒温恒压72小时后,以3℃/分钟的降温速率将样品腔体内的温度从1080℃降低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从800℃降低至室温;

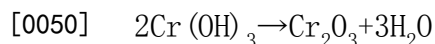
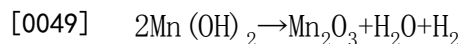
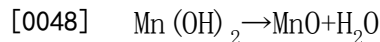
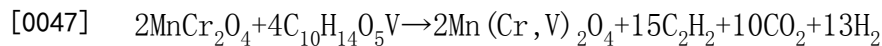
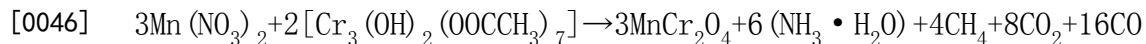
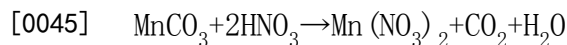
[0040] 步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后以0.5GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从3.0GPa降低至常压;

[0041] 步骤29、将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出;去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钼合金管,采用金刚石线切割仪把圆柱状样品从正中间切开;在20倍数的奥林巴斯显微镜下挑选出锰铬铁矿单晶。

[0042] 高温高压反应时温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行标定;每一组钨铼热电偶由两种材质不同的钨铼合金组成的,化学组成为 $W_{95\%}Re_{5\%}$ 和 $W_{74\%}Re_{26\%}$ ;每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钼合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。

[0043] 本发明的有益效果是:

[0044] 本发明有机结合结晶学、矿物学、岩石学、矿床学、地球物理学、高等地球化学、分散元素地球化学、稀土元素地球化学、微量元素地球化学、陨石学、岩浆岩石学、沉积岩石学、变质岩岩石学、天体化学、行星科学、构造地质学、行星地质学、晶体光学、光性矿物学、野外实验地质学、全球区域地质学、地层学、高压矿物物理学、矿物晶体结构化学等相关的地球科学学科背景,采用实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备,在高温高压条件下模拟钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶的形成过程,本发明涉及主要化学反应方程式为:



[0051] 本发明,所选的初始原料碳酸锰[化学分子式: $MnCO_3$ ,又名碳酸亚锰(II)、锰白或者菱锰矿]是一种玫瑰色三角晶系菱形晶体的固态物质,其化学性能稳定、溶于稀酸、不溶于水和乙醇等溶剂。在电信器材软磁铁氧体的研发领域,碳酸锰是合成二氧化锰和生产其他锰盐的必备原料;作为脱硫的催化剂,碳酸锰广泛应用于瓷釉、涂料和清漆的颜料行业,以及肥料和饲料的添加剂;作为生产电解金属锰的重要原料,广泛应用于医药、电焊条辅料等领域。选择玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的锰尖晶石中提供锰元素的绝佳原料。初始原料乙酸铬(III)氢氧化物[又名:醋酸铬(III)氢氧化物或碱性乙酸铬,化学分子式: $Cr_3(OH)_2(OOCCCH_3)_7$ ]是一种淡灰色绿色至带蓝色的固态结晶粉末,常温下化学性质稳定、不分解、无毒和可溶于水。乙酸铬(III)氢氧化物可用作制高纯金属铬、某些釉、彩色玻璃等工业生产中。选择乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末,由于其遇稀酸溶液很容易分解和化学反应活性强的优越特性,因此是人工合成的锰铬铁矿中提供铬元素的绝佳原料。初始原料双乙酰丙酮氧化钒(IV)[又名:乙酰丙酮氧钒、氧化二乙酰丙酮合钒或者双戊二酮酸合氧化钒(IV),化学分子式: $C_{10}H_{14}O_5V$ ],蓝色的

固态晶体粉末,可溶解于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿、苯等溶剂中,常应用于无机合成的中间体、涂料干燥剂、颜料、工业催化剂等领域中。由于双乙酰丙酮氧化钒(IV)的水化学活性较高和溶于稀硝酸溶液,因此双乙酰丙酮氧化钒(IV)是人工合成的锰铬铁矿中提供过渡族稀土分散金属元素钒的绝佳原料。初始原料固态的羟锰矿[又名:片水锰矿,分子式: $Mn(OH)_2$ ],属于典型的含锰的含水矿物,羟锰矿在温度 $300^{\circ}C$ 时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿( $MnO$ );当温度继续升高至 $560^{\circ}C$ 时,会发生第二次脱水反应,生成 $Mn_2O_3$ ,同时释放出大量的水。初始原料固态的氢氧化铬[分子式: $Cr(OH)_3$ ],属于典型的灰绿色含铬的含水粉末,既可与酸发生化学反应,又可与强碱发生化学反应,产物为相应的铬盐和水,表现出一种明显的两性氢氧化物的物理化学特性,可用于三价铬盐、三氧化二铬、铬颜料等工业化生产和原料加工制备。通常,氢氧化铬在温度为 $500^{\circ}C$ 条件下,发生脱水反应,产物为绿色的氧化铬(铬绿),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物质的羟锰矿和氢氧化铬,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶提供很好的水源。本发明所涉及的化学反应产物中,得到的 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 和 $H_2$ ,均是高温易挥发物质。

[0052] 本发明需要合成钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶,合成出的样品中含有与钒矿产资源开发和综合利用相匹配的钒掺杂的锰铬铁矿单晶,并将其广泛应用于高温高压条件下矿物岩石物理化学性质的成岩成矿实验模拟研究中。相比自然界出露的天然锰铬铁矿样品可能存在铁离子、锰离子、铝离子等杂质离子替代,本发明钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶的制备过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶为纯净物,化学稳定性好,为钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶的物理性质参数测量,尤其探究高压下锰铬铁矿单晶矿物物理化学性质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。

[0053] 相比前人可见到的人工合成的锰铬铁矿单晶,采用的高压粉体水热法、微波固相活化法、聚醋酸乙烯酯醇解法、碳酸盐化学共沉淀法、金属醇盐溶胶-凝胶法、高温固相烧结法、冷冻干燥法等合成方法,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,获得的锰铬铁矿单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越物理化学性能。尤为重要的是,锰铬铁矿合成产物的钒含量高( $5000-6000ppm\ wt\%$ )和水含量高( $200-300ppm$ ),而且钒含量和水含量完全可以控制。锰铬铁矿单晶颗粒尺寸大,完全可以满足高温高压条件下金刚石压腔高压设备上的电导率、同步辐射X射线衍射、共聚焦拉曼光谱、真空傅里叶变换红外光谱等高温高压下单晶矿物物性和谱学实验模拟的样品需求,该方法为钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶的物理性质参数测量,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,突破了现有锰铬铁矿单晶合成的技术瓶颈。

### 具体实施方式

[0054] 本发明具体制备方法包括:

[0055] 使用固态的玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体(纯度: $>99.99\%$ )、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末(纯度: $>99.99\%$ )、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末(纯度: $>99.99\%$ )、固态的草酸粉末(纯度: $>99.99\%$ )、固态的羟锰矿粉末(纯度: $>99\%$ )、固态的氢

氧化铬粉末(纯度:>99%)和液态的稀硝酸(浓度:10%),作为起始原料。

[0056] 本发明所选的初始物质的高纯度固态的碳酸锰是一种玫瑰色三角晶系菱形晶体物质,其化学性能稳定、溶于稀酸、不溶于水和乙醇等溶剂。在电信器材软磁铁氧体的研发领域,碳酸锰是合成二氧化锰和生产其他锰盐的必备原料;作为脱硫的催化剂,碳酸锰广泛应用于瓷釉、涂料和清漆的颜料行业,以及肥料和饲料的添加剂;作为生产电解金属锰的重要原料,广泛应用于医药、电焊条辅料等领域。选择玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的锰尖晶石中提供锰元素的绝佳原料。

[0057] 本发明所选的初始物质的高纯度乙酸铬(III)氢氧化物是一种淡灰色绿色至带蓝色的固态结晶粉末,常温下化学性质稳定、不分解、无毒和可溶于水。乙酸铬(III)氢氧化物可用作制高纯金属铬、某些釉、彩色玻璃等工业生产中。选择乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末,由于其遇稀酸溶液很容易分解和化学反应活性强的优越特性,因此是人工合成的锰铬铁矿中提供铬元素的绝佳原料。

[0058] 本发明所选的初始物质的高纯度双乙酰丙酮氧化钒(IV)是一种蓝色的固态晶体粉末,可溶解于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿、苯等溶剂中,常应用于无机合成的中间体、涂料干燥剂、颜料、工业催化剂等领域中。由于双乙酰丙酮氧化钒(IV)的水化学活性较高和溶于稀硝酸溶液,因此双乙酰丙酮氧化钒(IV)是人工合成的锰铬铁矿中提供过渡族稀土分散金属元素钒的绝佳原料。

[0059] 本发明所选的初始物质的高纯度固态草酸是一种金属物质的螯合剂,其目的在于草酸粉末对矿物质的生物有效性有极大影响,具有极强的配合作用,当草酸与正二价锰离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正二价锰离子的络合物溶胶;同时,草酸与微量的稀土金属元素钒阳离子结合时,由于其配合作用,形成可溶性微量的稀土金属元素阳离子的配合物,具有正三价钒的金属阳离子在酸溶液中的溶解能力将显著增强,使其充分溶解在稀硝酸溶液中。

[0060] 本发明所选的初始物质的高纯度固态羟锰矿是一种典型的含锰的含水矿物,羟锰矿在温度300℃时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿(MnO);当温度继续升高至560℃时,会发生第二次脱水反应,生成 $Mn_2O_3$ ,同时释放出大量的水。本发明所选的初始物质的高纯度固态氢氧化铬是一种典型的灰绿色含铬的含水粉末物质,既可与酸发生化学反应,又可与强碱发生化学反应,产物为相应的铬盐和水,表现出一种明显的两性氢氧化物的物理化学特性,可用于三价铬盐、三氧化二铬、铬颜料等工业化生产和原料加工制备。通常,氢氧化铬在温度为500℃条件下,发生脱水反应,产物为绿色的氧化铬(铬绿),同时释放出大量的水。

[0061] 本发明所选的初始物质稀硝酸(浓度:10%),如硝酸浓度过低,因其溶解能力有限,可能导致固态的碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末、固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末和草酸粉末有残留;如硝酸浓度过高,因其氧化性增强,而导致样品中的碳酸锰晶体直接发生快速氧化反应或直接分解,并产生浓烟,可能给制备带来一定的危险性。

[0062] 步骤1、打开化学通风橱,选一支标准体积的100毫升的容量瓶,准确称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升,将玻璃移液棒放在500毫升的缺口烧杯中,沿着移液棒将液体稀硝

酸,小心全部移到烧杯中,选择缺口烧杯作为反应容器主要考虑烧杯在玻璃表面皿盖上后,亦不至于完全密封,产生的气体在通风橱中很容易挥发掉。

[0063] 步骤2、在10微克的高精度分析天平上,准确称量出5.0克固态的玫瑰色三角晶系菱形碳酸锰晶体,将其小心加入10%浓度的稀硝酸溶液的缺口烧杯中,放入磁力搅拌转子。

[0064] 步骤3、用玻璃表面皿,将装有固态的碳酸锰晶体的稀硝酸溶液的缺口烧杯口盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,为了使初始物料固态的碳酸锰晶体充分溶解在稀硝酸溶液中,同时使其发生水解反应和酸化反应,反应条件为常温、700转/分钟转速和反应时间72小时。

[0065] 步骤4、按照锰铬铁矿 $Mn(Cr,V)_2O_4$ 化学计量比,在高精度的分析天平上准确称量出17.4949克高纯度的固态乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和135毫克高纯度的固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末,将其小心分别加入含碳酸锰晶体的稀硝酸溶液中。

[0066] 步骤5、将含有固态的碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末的稀硝酸溶液烧杯中,盖上玻璃表面皿,以保证反应产生的气体从烧杯缺口中挥发掉,同时避免烧杯内初始物料的稀硝酸溶液在高速搅拌过程喷溅出,从而产生危险和影响锰铬铁矿单晶合成的精度。

[0067] 步骤6、将装有密封的初始物料的稀硝酸混合液和磁力搅拌转子的烧杯,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速和搅拌时间48小时条件下,使初始物料固态的碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末,全部溶解在稀硝酸溶液的混合液中,无任何残留。同时,使 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 和 $H_2$ 等挥发物质,更容易在通风橱内挥发掉。

[0068] 步骤7、在高精度的分析天平上,准确称量出2克高纯度的固态草酸粉末,在含固态的碳酸锰晶体、固态的乙酸铬(III)氢氧化物结晶粉末和固态的双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末的稀硝酸溶液中,加入作为重要金属螯合剂的高纯度草酸粉末,其目的在于草酸粉末对矿物质的生物有效性有极大影响,具有极强的配合作用,当草酸与正二价锰离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正二价锰离子的络合物溶胶;同时,草酸与微量的稀土金属元素钒阳离子结合时,由于其配合作用,形成可溶性微量的稀土金属元素钒阳离子的配合物,具有正三价钒的金属阳离子在酸溶液中的溶解能力将显著增强,使其充分溶解在稀硝酸溶液中。

[0069] 步骤8、将混合液的缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为80℃、1000转/分钟转速和搅拌时间36小时,使得所有初始试剂在稀硝酸和草酸的混合溶液共同作用下,形成均匀的溶胶。

[0070] 步骤9、移除烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度,调高至110℃,直至整个缺口烧杯内的混合溶液,全部蒸干。

[0071] 步骤10、取出高温磁力搅拌热盘上缺口烧杯内的磁力搅拌转子,并将其表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里,用药勺将缺口烧杯内的混合粉末,小心全部取出,放在石墨坩埚中。使用石墨坩埚的目的就在于组成石墨坩埚的碳,在高温煅烧过程不可避免地产生一定浓度的一氧化碳和二氧化碳,进而控制石墨坩埚内锰铬铁矿样品的氧逸度,最终实现约束锰铬铁矿样品的变价金属阳离子锰、铬和钒的价态。

[0072] 步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚,借助于常压高温条件的马弗炉,以较低的

300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时。比较缓慢的高温煅烧速率和较长的恒温时间,其目的在于更有利于控制石墨样品仓内的氧气氛,更有利于完全去除混合物粉末中残留的硝酸、草酸和其它的有机物。

[0073] 步骤12、以200℃/小时的降温速率,马弗炉内的石墨坩埚的混合样品粉末降至室温,相比升温速率,选择较为缓慢的降温速率,更容易形成蜂窝状松散的样品粉末,小心取出混合物样品粉末。

[0074] 步骤13、将蜂窝状松散的锰铬铁矿样品粉末置于超硬的加厚刚玉研钵中,将其充分研磨1小时,获得细粒化的和均匀化的粉末实验样品。

[0075] 步骤14、将均匀的和细粒的锰铬铁矿粉末样品混合物,借助于不锈钢压片机的高精度的碳化钨磨具尺寸 $\Phi 10.0\text{mm} \times 10.0\text{mm}$ ,将冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片。将冷压好的3片样品混合物,垂直叠加在一起,小心放置在石墨坩埚的底部。

[0076] 步骤15、在装有3片叠加样品的石墨坩埚壁上,采用高速电钻对称地钻出两个孔径是1.0毫米的对称圆孔。小心将0.5毫米的铂铑合金丝,穿过两个1.0毫米的石墨坩埚壁对称圆孔,使其悬挂在高温氧气氛炉的正中间。连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端,固定在竖直的0.6毫米孔径的四孔氧化铝管上,四孔氧化铝管的外径为5.0毫米和长度为40厘米。四孔氧化铝管上端固定在随时可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间。

[0077] 步骤16、在高温氧气氛炉侧面,提前放置一个盛有3升的二次去离子纯净的冷水不锈钢容器,其目的在于将盛有样品的石墨坩埚,在极高的温度下,可将样品直接从高温氧气氛炉中拉出,并快速浸没在3升的二次去离子水的冷水不锈钢容器中,使其快速冷却,其主要目的在于避免炉体缓慢降温过程中变价元素锰、铬和钒,再次被氧化/还原、很好实现样品快速淬火以及完整地保留玻璃态的锰铬铁矿样品。

[0078] 步骤17、在高温氧气氛炉的炉体的最顶端,与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通,通过气压计来控制通入样品仓内气体的量,且在样品高温煅烧过程中,每一种气体可以通过阀门进行随时切换和调节。本发明,采用氩气惰性气体,其目的在炉体温度低于800℃时,提供绝对还原的氧气氛环境。

[0079] 本发明采用比例可调的一氧化碳和二氧化碳,其目的在于炉体温度高于800℃时,可以很好控制样品高温煅烧过程中氧逸度。如炉体温度高于800℃时,继续通入氩气惰性气体,将会导致样品仓内过还原,可能会使变价元素锰、铬和钒依次被还原成金属锰、金属铬和金属钒,因此在温度高于800℃,我们采用比例可调的一氧化碳和二氧化碳混合气体控制高温氧气氛炉腔体内样品氧逸度,其反应原理为 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ 可以很好实现调节样品腔体内的任意氧气分压,进而实现控制钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶中含变价金属元素锰、铬和钒的价态。

[0080] 高温氧气氛炉炉体的最高额定温度1800℃。打开高温氧气氛炉的循环冷却水,以降低炉体的上下温度,避免整个炉体温度过高,可能引起一氧化碳和二氧化碳泄漏,从而引发危险。

[0081] 打开高灵敏度的氩气、一氧化碳和二氧化碳浓度的监测报警器,为避免氧气氛炉高温煅烧过程中发生气体泄漏,保证操作人员安全。

[0082] 步骤18、打开氩气惰性气体阀门,旋转气体气压计控制的指针按钮,持续充气30分

钟,其目的在于适当驱逐样品仓内的多余空气。在氩气惰性气体保护下,以400℃/小时的升温速率,将样品进行高温煅烧至800℃。

[0083] 步骤19、待炉体内温度800℃后,快速切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气体控制阀门,旋转气体气压计控制的指针按钮,使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1,其目的在高温煅烧过程中,该体积比的一氧化碳和二氧化碳混合气体,可很好地调节样品仓内的氧逸度。

[0084] 步骤20、待体积比4:1的一氧化碳和二氧化碳控制样品仓内氧逸度的混合气体气流达到稳定后,该步骤需要的时间大约3-5分钟,再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1480℃,恒温焙烧15分钟,使之熔化成玻璃态的锰铬铁矿。在高温氧气氛炉升温过程中,针对从室温-800℃以及800℃-1480℃的不同温度区间范围内,分别对样品仓采用400℃/小时和200℃/小时的两段完全不同的升温速率。本发明,随着高温氧气氛炉内样品仓的温度升高,施以较为缓慢的升温速率,将更有利于钒掺杂的锰铬铁矿中Mn-O、Cr-O、V-O等较强离子键的形成;将更加精准地实现高温氧气氛炉内样品仓的温度控制;将完全可以避免由于样品仓热传递不平衡,导致炉体内局部区域的温度过高,进而很容易损坏氧气氛炉发热体等多重目的。

[0085] 本发明一氧化碳和二氧化碳混合气体控制氧气氛的高温焙烧过程目的在于:为本发明实现合成大颗粒的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶,提供更加纯净的锰铬铁矿玻璃态物质;氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价金属元素锰、铬和钒的价态;较高的1480℃煅烧温度,可确保在马弗炉高温煅烧后可能少量残留的挥发份、硝酸、草酸、有机物等影响样品制备的物质,均已全部挥发完全。

[0086] 恒温焙烧15分钟,采用相对较短的焙烧时间,因为在温度高于1430℃下锰铬铁矿粉末会发生快速熔化。如果焙烧时间过短,在锰铬铁矿熔化产物中可能存在一些初始物粉末的残留,严重影响制备产物锰铬铁矿样品的化学组分;如果焙烧时间过短,不利于锰离子、铬离子、钒离子等金属阳离子充分的化学扩散,亦不利于锰铬铁矿中较强的离子键Mn-O、Cr-O、V-O等形成稳固的化学键;如果焙烧时间过短,掺杂的过渡族稀土分散金属钒元素在锰铬铁矿中发生分层、分异等分布不均匀现象,从而严重影响制备效果;如果焙烧时间过短,使之产物的密度降低,可能很难形成高致密性的锰铬铁矿玻璃。然而,焙烧时间高于15分钟可能在导致熔化过于充分,从而导致锰铬铁矿样品牢牢附着在石墨坩埚壁上,难以清理干净,同时也会增加样品制备成本。

[0087] 步骤21、待样品在温度1480℃恒温焙烧15分钟后,将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖,一起拉出炉体,直接浸没在盛有3升的二次去离子纯净的冷水不锈钢容器中,使其快速淬火成锰铬铁矿玻璃,快速淬火目的在于很好保存了高温下成分均匀的玻璃态锰铬铁矿样品。

[0088] 步骤22、将淬火后的玻璃态锰铬铁矿样品,从石墨坩埚中小心取出,在刚玉研钵中,进行充分研磨,使其成细粒的和成分均一的样品粉末。将玻璃态锰铬铁矿粉末,放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时。

[0089] 步骤23、在冷等静压机上,将锰铬铁矿玻璃粉末,采用高精度的 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 10.0\text{mm}$ 的碳化钨磨具,进行冷压成型,将冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度)的圆柱体锰铬铁矿样品。



[0090] 本发明为得到高水含量的锰铬铁矿,我们采用重量比4:1的羟锰矿粉末(分子式: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ )和氢氧化铬粉末(分子式: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )作为水源。选择羟锰矿和氢氧化铬的混合物作为水源,主要基于如下考虑:首先,羟锰矿和氢氧化铬均是典型的含水物质,且脱水温度较低,高纯度固态羟锰矿是一种典型的含锰的含水矿物,羟锰矿在温度 $300^\circ\text{C}$ 时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿( $\text{MnO}$ );当温度继续升高至 $560^\circ\text{C}$ 时,会发生第二次脱水反应,生成 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,同时释放出大量的水。而高纯度固态氢氧化铬是一种典型的灰绿色含铬的含水粉末物质,通常氢氧化铬在温度为 $500^\circ\text{C}$ 条件下,发生脱水反应,产物为绿色的铬绿( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ),同时释放出大量的水,因此该脱水温度条件,是在高温高压条件下制备钒掺杂的锰铬铁矿单晶过程的较低温度区间上,即可实现,充分保障了钒掺杂的锰铬铁矿单晶处在足够长的水环境下,以确保样品晶格水的充分扩散和晶格占位的形成。其次,羟锰矿和氢氧化铬均是富锰的和富铬的物质,可很好地控制高温高压条件下样品腔体内钒掺杂的和富含水的锰铬铁矿单晶制备过程中主要晶格占位的锰活度和铬活度。最后,安放在样品两端的重量比4:1的羟锰矿和氢氧化铬,水源物质组合的脱水最终产物为软锰矿、铬绿、三氧化二锰等氧化物,所有这些产物均不会与样品发生化学反应,确保钒掺杂的和富含水的锰铬铁矿单晶制备的样品纯度。此外,通过调整提供水源含水物质的羟锰矿和氢氧化铬的重量比以及相对应的水源片的高度,可实现调节钒掺杂的和富含水的锰铬铁矿单晶样品中的水含量。

[0091] 步骤24、在冷等静压机上,按4:1重量比,将羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末,采用高精度的 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 10.0\text{mm}$ 的碳化钨磨具,进行冷压成型,将冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)的水源片两片。

[0092] 步骤25、将圆柱体锰铬铁矿样品(尺寸: $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度))和两片水源片(尺寸: $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)),依次密封在内层套管-石墨管(尺寸: $\Phi 4.4\text{mm}$ (外径) $\times 4.4\text{mm}$ (高度),壁厚为 $0.2\text{mm}$ )和外层套管-金钽合金管(尺寸: $\Phi 4.6\text{mm}$ (外径) $\times 4.6\text{mm}$ (高度),壁厚为 $0.1\text{mm}$ )的双囊结构的实验样品仓中。本发明,钒掺杂的锰铬铁矿样品,安放在石墨内层套管的正中间;而4:1重量比的羟锰矿和氢氧化铬的两片水源片,安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端。

[0093] 本发明双囊结构样品仓的内层套管,采用石墨作为密封材料,主要目的在于控制样品腔内维持在一氧化碳和二氧化碳的氧逸度值控制的范围内,最终实现约束锰铬铁矿样品中的变价金属元素锰、铬和钒的价态。

[0094] 本发明双囊结构样品仓的外层套管,采用金钽合金作为密封材料,主要目的在于:首先,采用金钽合金密封,隔绝样品与周边其它传压材料之间的物质或元素交换,有效避免高温高压条件下锰铬铁矿样品制备过程中样品发生污染;其次,采用金钽合金密封,可有效避免高温高压条件下锰铬铁矿样品制备过程中,水从样品管中逃逸;最后,本发明,采用由石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓,形成更加密闭的氧气氛环境,更好地控制样品仓内的氧逸度,从而更加有效地约束锰铬铁矿样品的变价金属元素锰、铬和钒的价态。

[0095] 步骤26、锰铬铁矿是地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域中重要的富锰的和富铬的重要氧化物矿物之一,为真实模拟地球及其它类地行星中下地壳深度锰铬铁矿的生长环境,以及反演锰铬铁矿矿物相的稳定存在的温度和压力条件,将装有石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓,放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上,设定升压速率和升温速率分别为 $0.5\text{GPa/小时}$ 和 $10^\circ\text{C/分钟}$ ,将压力和温度分别

升至3.0GPa和1080℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时。

[0096] 本发明所选的3.0GPa的高压以及1080℃的烧结温度的制备工艺,完全基于锰铬铁矿本身的物理化学性质而设计的。具体目的如下:首先,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,完全可以保证从初始物的锰铬铁矿玻璃相粉末,到锰铬铁矿晶体相的完全矿物相转变,且最终产物锰铬铁矿矿物相在该温压条件可稳定存在;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使锰离子、铬离子、钒离子等金属阳离子的自扩散系数和化学扩散系数明显增加,从而实现锰铬铁矿晶体中钒离子对金属铬离子的等价的类质同象替换,并反应完全和无游离态的钒元素残留,进而形成完美的过渡族稀土分散金属元素钒掺杂的锰铬铁矿单晶样品;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,完全可以确保Mn-O、Cr-O、V-O等稳固的化学键形成,从而避免掺杂的过渡族稀土分散金属钒元素在锰铬铁矿中发生分层、分异等分布不均匀现象,进而实现均匀的等轴晶系的钒掺杂的锰铬铁矿单晶;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使重量比4:1的羟锰矿和氢氧化铬的含水物质组合发生脱水反应,而产生大量的水,最终的脱水产物为软锰矿、铬绿、三氧化二锰等混合氧化物,同时使水在样品仓中的钒掺杂的锰铬铁矿单晶中充分扩散,进而确保锰铬铁矿样品中具有足够高的含水量;最后,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使最终制备产物锰铬铁矿中的钒元素分布更加均匀,同时使得产物的密度增大、强度增加和粒度增大,从而制备出具有元素分布均匀的、机械强度高、密度大等优越物理化学性能的钒掺杂的和高含水的大颗粒等轴晶系的锰铬铁矿单晶样品。

[0097] 本发明高温高压反应时温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行精确标定。钨铼热电偶具有温度-电势线性关系好、热稳定性可靠、价格便宜等优点,可实现温度标定范围0-2300℃,广泛应用于高压矿物物理学实验、高新冶金工业、高温电子热电系统结构工程、空间运载工具、核反应堆等领域超高温的温度标定。每一组钨铼热电偶是由两种材质不同的钨铼合金组成的,其化学组成为 $W_{95\%}Re_{5\%}$ 和 $W_{74\%}Re_{26\%}$ 。将直径为0.1毫米的不同材质的钨铼热电偶金属丝,一端搭在一起,并用台钳将其悬成麻花状;将直径为0.1毫米的不同材质的钨铼热电偶金属丝的另外一端,分别接在大功率的焊接稳压直流电源的正负极上。调节大功率的焊接稳压直流电源的输出电流控制旋钮,使之在金属丝上通入较大的电流,使麻花状的钨铼高温热电偶丝,完全浸没在饱和氯化钠溶液中,将其熔化,并焊接成球状,去除球状热电偶丝表面的氧化层。采用上述相同的技术方案,分别制备出两组热钨铼热电偶,并将每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。本发明,采用样品仓上下两端分别安放钨铼双热电偶,该技术即可实现样品腔体内的温度精确标定,还可精确指示样品仓上下两端的温度梯度,确保锰铬铁矿样品合成过程中样品处于一个稳定的恒温区。

[0098] 步骤27、在3.0GPa和1080℃条件下,恒温恒压72小时后,以3℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1080℃降低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从800℃降低至室温。采用阶梯式降温及相对于样品制备的升温速率(10℃/分钟),以较为缓慢的恒压降温速率,将进一步提升钒元素分布均匀的、机械强度高的和密度大的钒掺杂的锰铬铁矿单晶样品的优越物理化学性能,完全避免因过快的降温速率而导



致样品产生应力不均匀,进而导致锰铬铁矿晶体出现裂纹和破损,并且该制备工艺将更有利于大颗粒的锰铬铁矿单晶的晶体生长,从而实现百微米级的锰铬铁矿大颗粒单晶样品的制备。

[0099] 步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.5GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从3.0GPa降低至常压。此外,本发明,热压烧结获得钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶样品制备工艺,制备过程纯净,无任何来自样品本身、高压样品组装等可能杂质物质的引入。

[0100] 步骤29、高温高压制备反应完成后,将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出。小心去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钽合金管,采用高精度的金刚石线切割仪,把圆柱状样品从正中间切开。在20倍数的高精度奥林巴斯显微镜下,挑选出锰铬铁矿单晶。

[0101] 本发明所获得的锰铬铁矿单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的锰铬铁矿单晶分子式为 $MnCr_2O_4$ ;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的锰铬铁矿单晶中钒含量为5852ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的锰铬铁矿单晶样品的水含量273ppm wt,具有较高的水含量。

[0102] 本发明所获得的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶为立方晶系,空间群为Fd3m (no.227),晶格参数为 $a = b = c = 8.4416 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,晶胞体积为 $601.597 \text{ \AA}^3$ ,平均粒径尺寸为160微米,最大粒径尺寸为525微米。

[0103] 该发明得到的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶样品纯度高、粒径尺寸大、化学性能稳定、机械强度高、优越性能,尤为重要,钒含量高(5852ppm wt%),而且锰铬铁矿单晶中的钒含量完全可以控制。通过改变加入的初始物质固态的高纯度双乙酰丙酮氧化钒(IV)粉末的化学试剂量从115.3371毫克到138.4045毫克,最终实现得到的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶样品中的对应钒含量从5000ppm wt%到6000ppm wt%;通过改变提供水源的含水物质羟锰矿粉末和氢氧化铬粉末的重量比以及调整对应的两水源片的不同高度,进而达到控制封闭在石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓的含水物质脱水反应产生的总水量,最终实现调节锰铬铁矿单晶中的水含量。得到的钒掺杂的和高含水的锰铬铁矿单晶样品完全可以满足地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域矿物在高温高压条件下物理学实验模拟的需求,突破了现有的锰铬铁矿单晶合成的技术瓶颈,为探究高温高压条件下地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域的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。