

## 铜、镍高冰镍·中主要硫化矿物的合成与研究

雷国伟

(中国黄金总公司)

韩跃新

(东北工学院)

**主题词:** 赫硫镍矿; 固溶体

**提 要:** 本文在合成高冰镍中主要矿物赫硫镍矿和辉铜矿的基础上, 利用X射线衍射分析、光电能谱等手段研究赫硫镍矿晶体中镍、铜离子的存在状态。

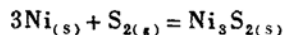
研究认为, 镍以二价正离子和金属原子的形式存在于赫硫镍矿中。铜以一价化合态形式有限地取代镍离子进入赫硫镍矿的晶格, 使其晶胞参数 $a$ 增大 $0.0426 \text{ \AA}$ ,  $c$ 增大 $0.0597 \text{ \AA}$ 。用电子探针分析, 低温状态下赫硫镍矿含铜 $1.63 \text{ wt} \%$ 。

赫硫镍矿 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , Heazlewoodite) 和辉铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ , Chalcocite) 出现在富含铜、镍的硫化矿床中<sup>[1]</sup>。同时, 它们是高冰镍和铜、镍精矿的重要组成矿物。在国内, 镍的生产主要是从赫硫镍矿阳极板上提取金属镍。

国际镍公司 (International Nickel Company) 的K. Sproule等人<sup>[2]</sup>指出“铜、镍分离一直是冶金中的难题之一”。国际镍公司所属生产厂家生产的镍精矿含铜量是 $0.6 \text{ wt} \%$ , 苏联是 $3.5-6 \text{ wt} \%$ <sup>[3]</sup>, 我国为 $3.5-8 \text{ wt} \%$ 。镍精矿含铜高的原因争议较大, 主要认为是由于镍精矿混入了极细的辉铜矿, 即颗粒互含<sup>①</sup>。笔者认为其主要原因是赫硫镍矿以固溶体形式含铜离子所致, 即元素互含。当然, 含铜原因不一样。除铜的工艺也不一样。Hayward认为赫硫镍矿并不以固溶体形式含铜<sup>[4]</sup>, W. Koster提出赫硫镍矿可含少量铜<sup>[5]</sup>, G. H. Moh和G. Kullerud认为赫硫镍矿并不含铜<sup>[6]</sup>。本文从合成赫硫镍矿和辉铜矿入手做进一步研究。

### 一、矿物合成实验

首先, 人为控制Cu、Ni、S比例合成矿物。合成反应的化学方程式为:



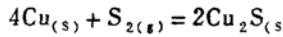
化学反应的自由能变化:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -319205 + 30.33T \log T + 59.37T^{(7)} \\ &= -221523.29 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

① “高冰镍”是铜、镍冶炼过程中的中间产品。铜镍硫化物矿石经选矿、电炉熔炼、转炉吹炼, 使铁含量降到3%以下, 得到主要成分为镍、铜、硫的熔体。冷却时, 铜以硫化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ , 约30%)、镍以二硫化三镍 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , 约60%)形式组成的产物称为“高冰镍”。“高冰镍”经铜镍选矿分离多道工序处理后生产出镍金属和铜金属。

● 地质矿产部, 1986, 地质矿产部1983—1985年科技成果, P 130,

式中,  $T = 673\text{K}$  ( $400^\circ\text{C}$ )



化学反应的自由能变化:

$$\Delta G^\circ = -63945 + 17.22T^{(62)} = -52355.94\text{J/mol}$$

式中,  $T = 673\text{K}$  ( $400^\circ\text{C}$ )

从反应的热力学观点来看, 反应的自由能变化计算结果为负值, 有利于反应进行, 合成矿物是可行的。合成实验采用 JWK-702 仪自动控温。合成容器使用钛合金全体封闭式高压釜。容器体积 50ml。化学原料含杂质情况见表 1。用光电天平称样, 精度达 0.1mg。当硫量为 26.7wt%, 镍量为 73.3wt% (实际称量为: 硫粉 2.4g, 镍粉 6.59g)。在干体系下直接加入硫粉和镍粉, 温度  $500^\circ\text{C}$ , 釜内压力用经验公式<sup>①</sup> 计算为 481.6KPa, 恒温 48h 后得到无几何外形的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 。合成的赫硫镍矿反射色为白色微带黄色。无内反射。加  $\text{HNO}_3$  浸蚀后呈灰棕色。差热分析用理学 CN8078B<sub>2</sub> (TG-DTA) 型高温差热仪, 用随机所带的标准样品校正,  $200^\circ\text{C}$  温度区误差为  $-2^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  温度区误差为  $-1^\circ\text{C}$ 。合成的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  差热分析曲线见图 1。图 1 与 G. Kullerud<sup>(63)</sup> 和 G. H. Moh<sup>(64)</sup> 所作的赫硫镍矿的图形相同。X 射线衍射分析在 Rigaku 衍射仪上进行。X 射线衍射谱见图 2, 计算和分析结果见表 2。分析结果表明, 合成的产物是赫硫镍矿。低温相  $\alpha$ -赫硫镍矿为三方晶系, 在  $536^\circ\text{C}$  时转变为高温相  $\beta$ -赫硫镍矿, 为等轴晶系<sup>(65)</sup>。合成其它矿物的条件与上述实验条件相同。当硫量为 31.90wt%, 镍量为 68.1wt% 时, 合成的产物为  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  (Godlevskite)。在反光显微镜下,  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  与  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  不易区分。但加  $\text{HNO}_3$  浸蚀后,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  成灰棕色, 而  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  无明显反应。合成的  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  的 X 射线衍射谱见图 2, 计算结果见表 3。当硫量为 30wt%、镍为 73.3wt% 时, 得到  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  和  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  的共生相产物。当硫量为 23wt%, 合成产物为  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  和镍金属的共生相。金属镍呈四方形和三角形。在正交偏光下完全消光, 这一特点易与 Cu-Ni-S 三元系中其它的矿物区别。金属镍为等轴晶系。硫量为 20.14 wt%, 铜量为 79.86% (实际称量硫粉为 2g, 铜粉 7.93g), 合成产物是辉铜矿。合成的辉铜矿在偏光反光镜下呈现微带蓝色的浅灰色, 形态为它形, 加  $\text{HNO}_3$  浸蚀后呈蓝色, 易与镍的硫化物区别。辉铜矿的 X 射线衍射谱见图 2, 计算分析结果见表 4。分析结果也证实合成产物是辉铜矿。以上合成实验结果 (见表 5) 遵循 Cu-Ni-S 三元系相图的相平衡关系<sup>(66)</sup>, 因此是可靠的。

表 1 原始化学原料  
Table 1 Primary chemical materials

镍 粉 (%)		铜 粉 (%)		硫 粉 (%)
Cu 0.03	C 0.08	Ag 0.005		S含量 > 99.5
Si 0.03	Fe 0.04	Sn 0.05		
Mg 0.01	Co < 0.2	硝酸不溶物 0.02		
Mn 0.01				

① 据《冶金物理化学研究方法》, 东北工学院印, 1980年。公式为:  $P = \frac{W \times R \times T}{M \times V}$ , 式中,  $P$ —压力;  $R$ —常数 (0.082);  $T$ —温度;  $M$ —硫的分子量 (64.12);  $W$ —加入硫的量 (克);  $V$ —反应器体积。

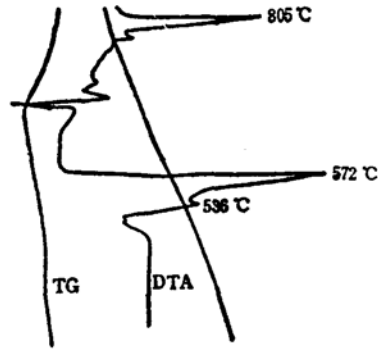


图1 赫硫镍矿DTA曲线

Fig. 1 Differential thermal curve of heazlewoodite

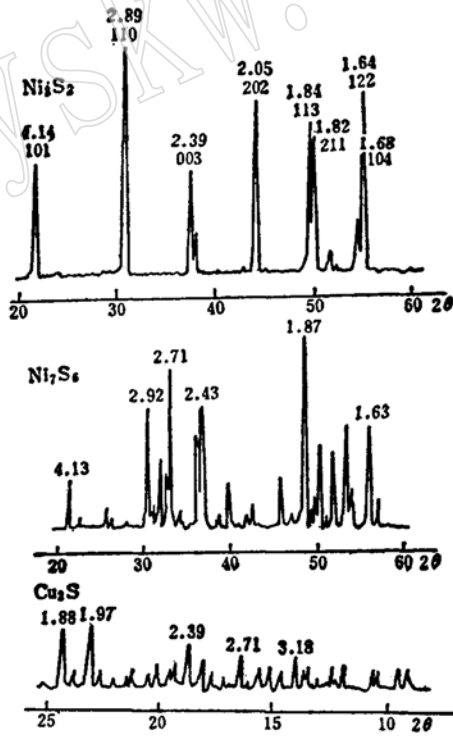


图2  $Ni_3S_2$ 、 $Ni_7S_6$ 、 $Cu_2S$  X射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of synthetic  $Ni_3S_2$ ,  $Ni_7S_6$  and  $Cu_2S$   
(测试条件同表2)

表 2 合成的Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>X射线粉末衍射数据Table 2 X-ray powder diffraction data for synthetic Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

编号	合成产物		JCPDS 8-126 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>			编号	合成产物		JCPDS 8-126 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>			EDAX 分析 (wt%)	原子比 S:Ni	分析 结论
	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl		d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl			
1	4.14	50	4.11	50	101	15	1.178	5	1.171	5	042			
2	2.89	100	2.89	90	110	16	1.137	10	1.135	10	125			
3	2.39	40	2.38	40	003	17	1.126	15	1.124	10	321			
4	2.37	15	2.36	10	021	18	1.101	20	1.099	20	116	S		
5	2.05	80	2.03	50	202	19	1.089	5	1.089	5	134	26.51		赫硫镍矿 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
6	1.84	70	1.826	100	113	20	1.086	20	1.083	30	234			
7	1.821	60	1.816	100	211	21	1.019	15	1.017	20	404			
8	1.682	20	1.673	10	401	22	0.963	5	0.960	10	324		2:3	
9	1.660	80	1.660	80	122	23	0.939	5	0.936	5	045	Ni		
10	1.372	5	1.371	5	015	24	0.917	10	0.915	10	226	73.49		
11	1.357	10	1.357	10	303	25	0.910	10	0.908	10	422			
12	1.299	20	1.294	20	214	26	0.887	10	0.886	10	511			
13	1.299	25	1.222	20	401	27	0.878	5	0.878	5	018			
14	1.226	10	1.188	5	006									

注:成分分析作了归一化处理。

测试条件: CuKα, 电压40kV, 电流30mA

表 3 合成的Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>X射线粉末衍射数据Table 3 X-ray powder diffraction data for synthetic Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>

编号	合成产物		JCPDS14-275 Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>		编号	合成产物		JCPDS14-275 Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>	
	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>		d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
1	5.66	10	5.67	10	17	2.330	15	2.333	15
2	4.68	20	4.67	25	18	2.245	25	2.246	25
3	4.52	5	4.50	10	19	2.143	5	2.146	5
4	4.13	30	4.11	25	20	2.117	15	2.113	10
5	3.95	10	3.93	10	21	1.967	30	1.969	30
6	3.43	15	3.42	15	22	1.930	5	1.930	10
7	3.34	0	3.32	10	23	1.877	100	1.875	100
8	3.15	5	3.14	5	24	1.845	15	1.846	10
9	2.92	65	2.920	50	25	1.830	20	1.830	25
10	2.84	15	2.841	15	26	1.814	45	1.812	50
11	2.795	35	2.792	30	27	1.782	10	1.783	5
12	2.732	30	2.734	30	28	1.762	40	1.760	35
13	2.714	85	2.713	90	29	1.713	55	1.715	45
14	2.631	10	2.630	10	30	1.695	20	1.698	25
15	2.466	50	2.465	55	31	1.639	50	1.673	50
16	2.437	60	2.438	65	32	1.628	15	1.626	25

测试条件: CuKα, 电压40kV, 电流30mA

表4 合成的Cu<sub>2</sub>SX射线粉末衍射数据

Table 4 X-ray powder diffraction data for synthetic Cu<sub>2</sub>S

编号	合成产物		JCPDS12-227 Cu <sub>2</sub> S			编号	合成产物		JCPDS12-227 Cu <sub>2</sub> S			EDAX 分析 (wt%)	原子比 S:Cu	分析结论
	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl		d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	hkl			
1	6.395	50	6.40	50	131	27	2.468	50	2.467	75	413	S 20.44  Cu 80.09	辉铜矿 Cu <sub>2</sub> S  1:2	
2	4.666	40	4.66	50	231,151	28	2.445	40	2.443	50	215			
3	4.266	40	4.27	50	222	29	2.401	80	2.401	100	344			
4	3.854	40	3.85	50	251	30	2.396	80	2.398	100	084			
5	3.776	40	3.77	50	062	31	2.371	40	2.369	50	373			
6	3.742	50	3.73	75	242	32	2.331	40	2.328	50	471			
7	3.587	40	3.591	75	162	33	2.241	40	2.240	50	480			
8	3.504	30	3.479	25	053	34	2.208	50	2.206	75	522			
9	3.328	40	3.330	50	233	35	2.182	40	2.180	50	126			
10	3.318	40	3.311	75	322	36	2.116	40	2.116	50	444			
11	3.275	40	3.270	75	024	37	2.025	40	2.025	50	2,12,2			
12	3.187	50	3.181	75	262	38	2.008	40	2.008	50	562			
13	3.045	40	3.051	75	342	39	2.002	40	2.002	50	464			
14	2.956	50	2.960	50	280,400	40	1.981	50	1.985	25	195			
15	2.951	40	2.950	75	182	41	1.972	100	1.972	100	3,12,0			
16	2.934	50	2.930	75	204	42	1.947	50	1.959	75	580			
17	2.886	40	2.882	75	411	43	1.917	30	1.915	25	631			
18	2.864	50	2.864	50	173,224	44	1.905	40	1.908	50	266			
19	2.764	60	2.764	75	431	45	1.894	50	1.895	50	8,12,2			
20	2.733	50	2.731	75	362	46	1.879	100	1.879	100	346			
21	2.726	50	2.724	75	440	47	1.877	40	1.875	50	582			
22	2.712	60	2.692	50	244	48	1.862	30	1.862	25	137			
23	2.618	50	2.615	75	115,353	49	1.844	30	1.844	25	651			
24	2.533	50	2.530	75	0,10,2	50	1.793	40	1.795	50	366			
25	2.526	50	2.528	75	442	51	1.784	40	1.785	50	2,14,2			
26	2.476	50	2.475	75	1,10,2	52	1.776	40	1.779	50	633			

表5 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>、Cu<sub>2</sub>S合成实验结果

Table 5 Experimental results of synthesizing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub> and Cu<sub>2</sub>S

编号	实验加入原料(wt%)			实验条件		实验产物
	S	Ni	Cu	温度 (°C)	时间 (h)	
1	26.7	73.3	0	500	48	H
2	20.14	0	79.86	500	48	C
3	25	73.3	0	400	48	H
4	23	73.3	0	400	48	H+N
5	31.9	68.1	0	400	48	G
6	30	73.3	0	400	48	H+G

注: H—赫硫镍矿; C—辉铜矿; N—镍金属; G—哥德列夫矿(Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>)  
哥德列夫矿在《英汉矿物种名称》上称作“斜方硫镍矿”。

## 二、赫硫镍矿的含铜研究

从现有资料得知 $Ni^{2+}$ 离子半径为 $0.69\text{\AA}$ ， $Cu^{2+}$ 为 $0.72\text{\AA}$ ， $Cu^{1+}$ 为 $0.96\text{\AA}$ 。如果 $Cu^{2+}$ 或 $Cu^{1+}$ 进入赫硫镍矿晶格，应该引起晶格中某些面网的 $d$ 值发生变化。可用下面的实验证实以上的推论，论证赫硫镍矿能否以固溶体的形式含铜。首先，合成含铜和不含铜的赫硫镍矿，然后在Philip X射线衍射仪上测定 $d$ 值，研究加入铜后，赫硫镍矿晶胞参数的变化。为了使测定结果精确，选用114.6mm德拜相机，用不对称式方法安装底片，用阿贝比长仪进行测量，毫米读数精确到小数点后第三位，第四位为估读数。实验条件：铜靶，未滤波，电压40 kV，管流12mA，曝光8h。整个对比实验在同一条件、同一相机上完成（这里强调的是同一条件下铜使赫硫镍矿晶胞参数发生的相对变化。根据计算出的 $d$ 值，参照JCPDS卡片确定衍射线指标。

计算面网间距( $d$ )用下列公式：

$$\theta = \frac{90^\circ + 2l}{2\pi R}$$

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

$\theta$ —衍射角； $2l$ —衍射线间距 (mm)；

$R$ —相机半径 (mm)； $\lambda$ —CuK $\alpha$ 波长

X射线衍射分析计算结果表明，含铜赫硫镍矿 $d$ 值比不含铜的 $d$ 值增大，101、110、003、202衍射线的 $d$ 值增大到小数点后第二位，详见表6。这里强调研究的是相对变化。

表6 含铜 $Ni_3S_2$ 与不含铜 $Ni_3S_2$ 的 $d$ 值变化时比

Table 6 Comparison of X-ray powder diffraction data between Cu-bearing  $Ni_3S_2$  and Cu-absent  $Ni_3S_2$  in the solid solution

编号	合成 $Ni_3S_2$			合成的含铜 $Ni_3S_2$			$hkl$	$d$ 值的 差值( $\text{\AA}$ )	JCPDS8-126	
	$\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	$\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$			$d(\text{\AA})$	$I/I_1$
1	11.0628	4.0175	50	11.0220	4.0322	50	101	0.0147	4.11	50
2	15.5774	2.8707	80	15.4598	2.8920	80	110	0.0213	2.89	90
3	18.6570	2.4098	50	18.4986	2.4297	50	003	0.0199	2.38	40
4	21.6724	2.0873	80	21.4807	2.1052	80	202	0.0179	2.03	50
5	24.9762	1.8257	100	24.8573	1.8339	100	113	0.0072	1.826	100
6	25.1842	1.8112	100	25.0897	1.8180	100	211	0.0051	1.816	100
7	27.6206	1.6628	80	27.5326	1.6677	80	122	0.0059	1.660	80
8	57.7422	0.9116	20	57.6330	0.9127	20	511	0.0011	0.886	10

计算晶胞参数用下列公式（赫硫镍矿为三方晶系，按六方晶胞计算），对于 $hk0$ 型衍射线：

$$\sin^2\theta_{hk0} = \frac{1}{3} \left( \frac{\lambda}{a} \right)^2 \cdot (h^2 + hk + k^2)$$

$a$ —晶胞参数； $hk0$ —衍射线指标

对于 $00l$ 型衍射线：

$$\sin^2\theta_{00l} = \left( \frac{\lambda}{2c} \right)^2 \cdot l^2$$

c—晶胞参数

计算结果见表7。分析结果表明，含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>比不含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的晶胞参数a增大了0.0426 Å，c增大0.0597 Å。含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>晶胞参数增大，无疑是铜离子进入Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>晶格所致。由此可见，Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>以固溶体的形式含铜。

表7 含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>与不含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>晶胞参数变化对比  
Table 7 Comparison of unit cell dimensions between Cu-bearing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> and Cu-absent Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> in the solid solution

成分	编号	合成的 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>					JCPDS 8-126		
		θ	d(Å)	a(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	a(Å)	c(Å)
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	2	15.5774	2.8707	5.7414		110	2.89		
含铜的Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	2	15.4598	2.8920	5.7840		110			
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	3	18.6570	2.4098		7.2294	003	2.38	5.741	7.139
含铜的Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	3	18.4986	2.4297		7.2891	003			
差值				0.0426	0.0597				

为了进一步确定含铜赫硫镍矿含铜数量，利用透射电镜作样品的选区衍射结构分析（电子束斑直径400 Å）定相，然后再利用该仪器所带的能谱仪（EDAX）对该点作微区成分分析，确定赫硫镍矿含铜的数量。实验在EM400T透射电镜上进行，样品先经离子减薄，然后上机分析。实验条件：加速电压100kV，仪器常数Lλ=19.633mm。(I41)\*带轴选区电子衍射花样见照片1及其示意图。用一般量角器测量R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>夹角，其夹角为90°，理论计算值为89.23°。计算d值时用下列公式：

$$d = \frac{l\lambda}{R}$$

R—透射斑点至衍射斑点间距

含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>选区电子衍射结构分析的电子衍射花样计算分析结果见表8。同一样品相同分析点的EDAX成分分析谱见照片2，计算结果见表8。金川和红旗岭冶炼厂生产的高冰镍中均可见到锯齿边状出溶结构，说明从高温到常温的过程中赫硫镍矿固溶体中的铜部分被析出形成辉铜矿相，从而构成出溶结构（照片3）。

表8 含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>选区电子衍射分析和EDAX分析数据  
Table 8 Electron microdiffraction analyses and EDAX data for Cu-bearing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> in the solid solution

衍射斑点编号	R (mm)	d (Å)	hkl	分析元素	EDAX成分分析 (wt%)	原子数比值 (Ni+Cu):S	JCPDS8-126 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>		分析结论
							d(Å)	I/I <sub>1</sub>	
A	4.77	4.116	101	S	26.51		4.11	50	含铜 Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
B	10.75	1.826	11 $\bar{3}$	Ni	71.86	3:2	1.826	100	
C	11.84	1.658	21 $\bar{2}$				1.660	80	
E	14.47	1.356	31 $\bar{1}$	Cu	1.63		1.35	30	

上述实验结果说明，赫硫镍矿可以有限地以固溶体形式含铜形成含铜固溶体。借助上述方法研究，也可证明辉铜矿以固溶体形式含镍，其分析结果见表9。

表 9 含镍Cu<sub>2</sub>S EDAX分析数据  
Table 9 EDAX data for Ni-bearing Cu<sub>2</sub>S in the solid solution

EDAX分析(wt)%			电子衍射结构分析 结 论
S	Cu	Ni	
22.67	75.15	2.18	含镍 Cu <sub>2</sub> S
20.77	77.09	2.14	
20.99	76.82	2.19	

注：成分分析作了S、Ni、Cu的归一化处理。

### 三、赫硫镍矿晶体中铜、镍离子的价态

在镍的提取冶金过程中，确定镍的硫化物中阳离子的价态十分有意义。本研究应用X射线光电子能谱法(ESCA)来研究赫硫镍矿中Cu、Ni离子存在价态。

Ni、Cu原子的电子构型分别为3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>和3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>。原子中各壳层电子结合能均受核内电荷和核外电荷分布的影响。如果从价壳层中移出电子，则价电子云密度会减少，内壳层电子受到的引力加强，产生化学位移，位移向结合能增加的方向， $\Delta E_i$ 为正值，数学表达式为：

$$\Delta E_i = E_f - E_i$$

式中： $E_f$ —原子终态能量； $E_i$ —原子初态能量； $\Delta E_i$ —结合能位移量

实验在RIBERMK—II型X射线光电子能谱仪上进行。样品制成10mm大小片状，经离子溅射处理后上机分析。用ALK $\alpha$ 作激发源，VFI=10.0V，窗口宽为1/4。上机分析时，先作宽扫描识别元素，然后选定Cu和Ni的2P<sub>1/2</sub>和2P<sub>3/2</sub>二轨道峰测定。计算电子结合能用下列公式：

$$E_b = h\nu - E_k + \phi$$

$E_b$ —电子亚层中电子结合能； $E_k$ —光电子动能； $\phi$ —仪器功函数校正(-4eV)；

$h\nu$ —光子能量(1486.3eV)

赫硫镍矿的ESCA分析谱见图3和图4，计算分析结果见表10。实验所得的铜离子价态数据与标准谱<sup>①</sup>比较，说明赫硫镍矿中的铜离子是以一个正电子价态存在于晶体中，其ESCA谱图与K. Siegbahn<sup>②</sup>(1958)的Cu<sup>+</sup>离子谱图是一致的，见图4。同时，实验结果证实，赫硫镍矿中的镍元素部分以正二价离子状态(Ni<sup>2+</sup>)、部分以金属镍状态存在于晶体中(表10)。

M. E. Fleet<sup>(11)</sup>测出赫硫镍矿中有两对Ni—Ni距离为2.51Å，它与金属镍Ni—Ni的距离2.492Å接近，由此提出赫硫镍矿中存在金属镍。显然，本实验进一步证实了M. E. Fleet的认识，联系赫硫镍矿具有较好的导电性，本实验得出的结论无疑是有道理的。

综合上述研究认为，Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>可以以固溶体形式含部分铜。铜以一价正离子状态进入晶格后为补偿电价平衡，以两个Cu<sup>+</sup>置换一个Ni<sup>2+</sup>，造成负离子缺位，形成缺位式固溶体。但是，Cu对Ni的置换是有限度的。研究认为，镍精矿含铜高的原因不只是“颗粒互含”所致，主要是赫硫镍矿含有部分固溶体形式的铜。因此，降低镍精矿的含铜量，冶炼工艺上应研究排除赫硫镍矿中的固溶体的铜。

① 赵庆海，1983，电子显微分析附录，东北工学院印刷。



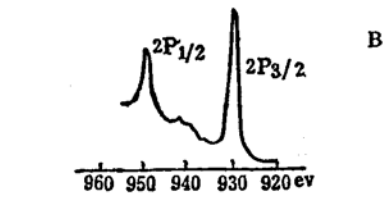
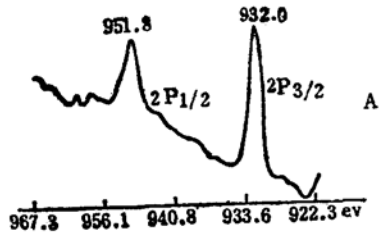


图3 含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>中铜离子的ESCA谱

Fig. 3 ESCA patterns of Cu<sup>+</sup> in Cu-bearing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

A. 本文; B. 引自K. Siegbahn

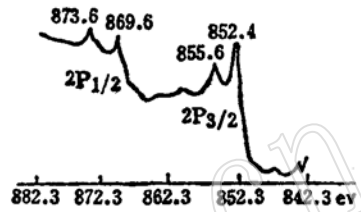


图4 含铜Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>中Ni的ESCA谱

Fig. 4 ESCA patterns of Ni in Cu-bearing Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

表10 镍硫镍矿中Cu、Ni离子的ESCA分析数据  
Table 10 ESCA data of Cu<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in synthetic heazlewoodite

电子轨道	实验结果	标准谱 Cu <sup>+</sup>	分析结论	实验结果	标准谱 Ni <sup>2+</sup>	分析结论	实验结果	标准谱 金属镍	分析结论
2P <sub>1/2</sub>	951.8	951	Cu <sup>+</sup>	873.6	871.7	Ni <sup>2+</sup>	869.6	869.7	金属镍
2P <sub>3/2</sub>	932	931		855.6	853.3		852.4	852.3	
差值	19.3	20		18.0	18.4		17.2	17.4	

本文得到东北工学院陈祖荫教授的指导, 该院测试中心肖序刚、贺礼端教授审阅了实验分析结果, 并提供指导性帮助。地矿部郑州矿产综合利用研究所葛书华研究员、北京矿冶研究总院田福纯高级工程师提供了帮助。金川、红旗岭冶炼厂提供部分样品, 并协助作了部分实验。北京矿冶研究总院、中科院金属所协助检验了部分实验结果, 在此深表感谢。

参 考 文 献

- (1) Moh, G. H., 1982, Applied experimental ore petrology. N. Jb. Miner. Abh, v. 144-3, pp.291-342.
- (2) Sproule, K., 1960. Treatment of Nickel-Copper matte. Jour. Metals, v. 12, pp. 214-219.
- (3) Gill, C. B., 1980. Nonferrous extractive metallurgy. New York, pp. 33-43.
- (4) Hayward, C. R., 1914. Métallurgie, v. 1, pp. 141-152.
- (5) Koster, W and Mulfinser, W. Z., 1940. Electro. Chem, v. 46, pp. 135.
- (6) Moh, G. H., 1982. Ore genesis. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, pp. 677-688.
- (7) Nagamori, M., 1983. Predominance area diagram of the system Ni-S-Co. Mineral process and Extr. Metall, v. 92, pp. 225-228.

● 赵庆海, 1983, 电子显微分析附录, 东北工学院印刷。

- [8] Uaushan, D. J., 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. London, New, york, p. 416.
- [9] Kullerud, G. 1962. The Ni-S system and related minerals. *J. Petrol.*, v. 3, pp. 126-175.
- [10] Lamprecht, G., 1973. Phase equilibrium relations in the ternary system Co-Ni-S. *N. Jb. Miner. Mh.*, v. 5, pp. 236-240.
- [11] Fleet, M. E., 1977. The crystal structure of heazlewoodite and metallic bonds in sulfided minerals. *Amer. Mineral.*, v. 62, pp. 341-345.

## The Synthesis and Study of the Major Sulfide Minerals in the Copper Nickel Matte

Lei Guowei

(China Gold Corporation)

Han Yaixin

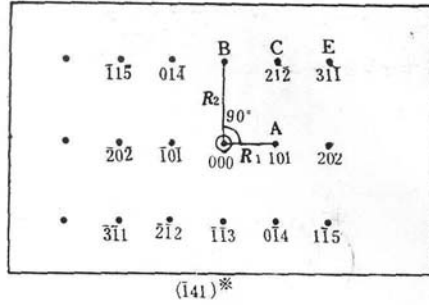
(Northeast Polytechnic College)

Key words: Heazlewoodite; solid solution

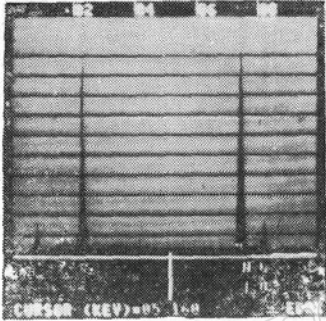
### Abstract

Based on the synthesis of the major minerals in the matte—heazlewoodite and chalcocite, this paper, using varied means of determination as X-ray powder diffraction analysis, electron probe analysis and electron spectroscopy for chemical analysis, expounds the examination of the occurrence state of Ni and Cu ions in the crystal structure of heazlewoodite.

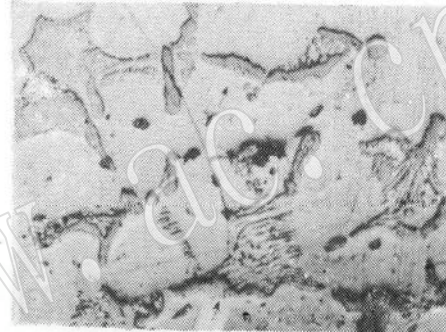
Studies show that nickel exists as  $\text{Ni}^{2+}$  and metallic atom in heazlewoodite, so that the existence of metal-metal bonds of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  is confirmed. Copper has entered the crystal lattice of heazlewoodite in the form of  $\text{Cu}^+$  which partly replaces  $\text{Ni}^{2+}$ . The unit cell dimensions of heazlewoodite containing copper in the solid solution are larger than those of heazlewoodite not containing copper, with the increments being  $a$  0.0426 Å and  $c$  0.0597 Å. Electron microprobe analysis shows that heazlewoodite contains 1.63 wt% Cu in solid solution at low temperature.



照片 1 含铜  $Ni_3S_2$  选区电子衍射花样及其示意图



照片 2 含铜  $Ni_3S_2$  选区EDAX 含铜分析谱



照片 3 辉铜矿“锯齿边”出溶结构(箭头所指)。深色的为辉铜矿，基底为赫硫镍矿。反光镜  $\times 20$