

УДК 552.11 : 553.062

МИНЕРАЛОГИЯ

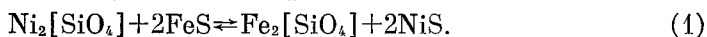
А. И. СЛАВСКАЯ, Е. И. БОГОСЛОВСКАЯ, В. А. КУКОВЕВ,
В. Е. РУДНИЧЕНКО, Л. Г. САМОХВАЛОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРТОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ И ПИРРОТИНА ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 16 X 1975)

Сульфидирование никеля, входящего в состав силикатов, может идти при воздействии твердых, жидких и газообразных сульфидизаторов. Мы исследовали взаимодействие ортосиликата никеля с пирротинном при температурах 800—1050° С. Образцы нагревали в вакуумированных кварцевых ампулах ⁽¹⁾ и в токе инертного газа. Фазовые превращения регистрировали методом высокотемпературной рентгеновской съемки ⁽²⁾ и д.т.а. Охлажденные продукты исследовали микроскопически и методом рентгеновского фазового анализа. Состав фаз определяли с помощью электронного микронзонда МС-46 «Камека».

Исходными веществами служили синтезированный нами ортосиликат никеля ⁽³⁾ и пирротин, полученный обжигом пирита. По данным микроскопического и рентгеновского анализов, исходные вещества были практически чистыми. Состав пирротина — Fe_{0,92}S (определен рентгенографически ⁽⁴⁾). Смесь составляли в весовой пропорции Ni₂[SiO₄] : FeS=1,2 : 1, что соответствует стехиометрии обменной реакции



Установлено, что состав продуктов сульфидирования, полученных в ампулах (закрытая система) и в токе газа (открытая система), различен.

Полученные в вакуумированных ампулах продукты (выдержка 3 часа при температурах 800 и 1000° и закалка в холодную воду) состояли из пентландита, небольшого количества хизлевудита, кристобалита и магнетита. Состав этих образцов был одинаковым, что указывает на достигнутое системой состояние равновесия. Пентландит образует агрегаты размером 0,05—0,1 мм, развивающиеся на месте зерен пирротина, среди пентландита встречаются изометричные зерна магнетита размером 0,01—0,015 мм. На месте зерен ортосиликата никеля образуются очень тонкие кружеподобные выделения пентландита в срастании с кристобалитом. Размер отдельных зерен пентландита не превышает нескольких микрон. Хизлевудит образует мелкие выделения в пентландите.

Нагревание исходной смеси в высокотемпературной приставке в токе инертного газа до температур 1000 и 1050° с последующим медленным охлаждением привело к образованию хизлевудита, небольшого количества пентландита и фаялита. При температуре 985° начинается плавление сульфидной части образца, на что указывает исчезновение на рентгенограмме линий, соответствующих сульфидам. На рентгенограмме, снятой при температуре 1050°, наблюдаются только линии, соответствующие фаялиту. Методом д.т.а. установлены наличие эндотермического эффекта при температуре 980—1000° и потери веса за счет улетучивания серы. Изучение образцов под микроскопом после нагревания в высокотемпературной приставке показало, что фаялит образует тончайшие кружевоподобные выделения, тесно переплетаясь с хизлевудитом и пентландитом. Сульфиды в свою очередь образуют тончайшие взаимопрорастания, причем мелкие

округлые зерна пентландита окружены чрезвычайно тонкодисперсной смесью хизлевудита и пентландита. Состав новообразованных фаз приведен в табл. 1.

Содержание серы в сульфидах почти постоянно, а соотношение металлов колеблется в широких пределах. Пентландит отличается высоким содержанием никеля, а хизлевудит — повышенной железистостью по сравнению с природными минералами ⁽⁵⁾.

Таблица 1

Состав новообразованных фаз

Фаза	Формула	Содержание, вес. %		
		никель	железо	сера
Хизлевудит *	$(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_2$	55–70	20–5	25
Пентландит **	$(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$	~45	~20	32
Никелистый фаялит *	$(\text{Ni}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$	7–20	—	—
Магнетит **	Fe_3O_4	1–1,5	—	—
Кристаллит **	SiO_2	Не обнаружено		

* Образец получен в токе инертного газа.

** Образец из ампулы.

Таблица 2

Состав продуктов сульфидирования (в %)

Элемент	Исходная смесь	Образец, полученный в ампуле			Образец, полученный в токе инертного газа		
		сульфиды	кристобалит	магнетит	сульфиды	никелистый фаялит	сера
Сера	16,4	16,4	—	—	12,4	—	4,0
Никель	30,3	30,0	—	0,3	22,6	7,7	—
Кремний	7,3	—	7,3	—	—	7,3	—
Железо	29,2	7,3	—	21,9	7,2	22,0	—
Кислород	16,8	—	8,6	8,2	—	16,8	—
Сумма	100,0	53,7	15,9	30,4	42,2	53,8	4,0

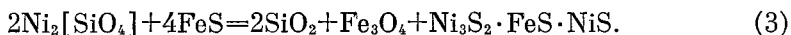
Состав конечных продуктов сульфидирования приведен в табл. 2. Для образцов, синтезированных в запаянных ампулах, приведенные данные получены следующим образом. Количество кристобалита рассчитано по кремнию. По кислороду, не вошедшему в кристобалит, найдено количество магнетита. Остаток железа, весь никель (за вычетом 0,3 % никеля, содержащегося в магнетите) и вся сера входят в состав сульфидов. Для продуктов, образовавшихся в открытой системе, по содержанию SiO_2 рассчитано количество никелистого фаялита, соотношение никеля и железа в нем взято по средним результатам микрозондового анализа. Количество элементарной серы принято равным потере веса до температуры 1050°. Железо и никель, не вошедшие в фаялит, связаны в сульфиды.

Приведенные результаты показывают, что химизм сульфидирования никеля различен в закрытой и открытой системах и не описывается обменной реакцией (1), как предполагалось ранее. В обоих случаях происходят окислительно-восстановительные реакции. Предположительно химизм реакции в закрытой системе может быть объяснен следующим образом: в исходном продукте железо и никель находились соответственно в форме Fe^{2+} и Ni^{2+} , в конечном — часть железа окислилась до Fe^{3+} , что привело к образованию магнетита. Одновременно произошло частичное восстанов-

ление никеля, входящего в хизлевудит. Хизлевудит Ni_3S_2 может быть представлен как твердый раствор никеля в моносulfиде (подобно Ni_2S , который рассматривается как твердый раствор никеля в моносulfиде⁽⁶⁾), т. е.

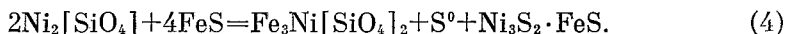


На основании изложенного можно написать следующее уравнение реакции:

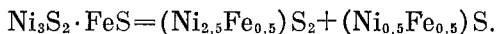


Сульфиды, образующие фазы переменного состава, условно изображены как $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{NiS}$, хотя на самом деле они представлены смесью $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S} + (\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_2$ (распределение фаз с учетом данных табл. 1, возможно, следующее: $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{NiS} = 2(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})\text{S} + (\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,5})\text{S}_2$). Соотношение железа магнетита и сульфидов, согласно уравнению (3), равно 3 : 1, а отношение никеля к железу в сульфиде равно 4 : 1, что хорошо совпадает с данными табл. 2.

В открытой системе часть серы окисляется до элементарной и отгоняется. Окислителем здесь также является никель. Химизм процесса соответствует уравнению



Распределение фаз в этом случае может быть следующее:



Данные табл. 2 и микрозондового анализа никелистого фаялита подтверждают это уравнение (отношение никеля сульфидов к никелю фаялита равно 3 : 1, отношение содержаний железа и никеля в фаялите также равно 3 : 1). Потеря серы (в атомных количествах) эквивалентна трети никеля сульфидов, т. е. соответствует количеству восстановленного никеля (см. уравнения (2) и (4)).

Таким образом, в открытой и закрытой системах реакция сульфидирования проходит по-разному. При высокой температуре наиболее активным восстановителем является сульфидная сера, которая окисляется до элементарной. В открытой системе она удаляется из сферы реакции. В этих условиях часть никеля, эквивалентная потере серы, остается неприсульфидированной, входя в состав никелистого фаялита.

В запаянных ампулах появление газообразной серы приводит к резкому повышению ее парциального давления⁽¹⁾, что тормозит реакцию (3). Вместо нее идет окислительно-восстановительная реакция между Ni^{2+} и Fe^{2+} с образованием хизлевудита и магнетита и одновременным разрушением силиката. Согласно Куллеруду и Янду⁽⁷⁾, при высоких температурах существует незакаливаемая фаза $\alpha\text{-Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$, которая при охлаждении, по данным Кларка и Налдрета⁽⁸⁾, реагирует с моносulfидным твердым раствором, давая фазу со структурой пентландита. Этим, по-видимому, объясняется преобладание в смеси сульфидов богатого никелем пентландита.

Поступило
16 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Kullerud, H. S. Joder, Econ. Geol., v. 54, № 4, 533 (1959). ² В. Е. Рудничко, Аппаратура и методики рентгеновского анализа, в. 4, 32 (1969). ³ А. М. Егоров, М. Н. Смирнова, ЖНХ, т. 8, 1987 (1963). ⁴ П. Тулмин, П. Б. Бартон, В кн.: Термодинамика постмагматических процессов, М., «Мир», 1968, стр. 182. ⁵ Минералы, т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1960. ⁶ J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 15, 1936. ⁷ G. Kullerud, R. A. Jund, J. Petrol., v. 3, Part 1, 126 (1962). ⁸ T. Clark, A. J. Naldrett, Econ. Geol., v. 67, № 7, 939 (1972).