地 质 学 报
1985 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 2 期
http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx

硫钴矿与紫硫镍矿及其固溶体的合成

张承信 李九玲 张桂兰
(中国地质科学院矿床地质研究所)

本文是 Fe-Co-Ni-S 四元系的一项实验研究成果。作者采用石英管技术合成了 11 种硫化物。其中 6 种的化学式是: Co_3S_4; $(Fe_{0.10}\ Ni_{0.20}\ Co_{0.70})_3S_4$; $(Fe_{0.15}\ Ni_{0.30}\ Co_{0.55})_3S_4$; $(Fe_{0.20}\ Ni_{0.40}\ Co_{0.40})_3S_4$; $(Fe_{0.25}\ Ni_{0.50}\ Co_{0.25})_3S_4$; $FeNi_2S_4$。它们均属硫尖晶石型,晶胞参数 a_0 值分别为 9.403Å; 9.411Å; 9.413Å; 9.424Å; 9.436Å 和 9.468Å。实验说明,硫钴矿 (Co_3S_4) 与紫硫镍矿 ($FeNi_2S_4$) 可以完全互溶;组成硫钴矿-紫硫镍矿矿物系列。

一、引 言

七十年代初期,对四川攀枝花一西昌地区钒钛磁铁矿床中钴镍的赋存状态,曾有人进行过研究[1)]。他们认为矿石中的钴镍主要呈如下三个硫化物系列存在: 镍黄铁矿-钴镍黄铁矿,硫钴矿-硫镍钴矿,紫硫镍矿-钴紫硫镍矿。 最后的紫硫镍矿-钴紫硫镍矿系列是以含钴量高为特征,含量为 5.3—47.4%, 这在世界上是很少见的。七十年代后期,国外陆续报道了一些含钴较高的紫硫镍矿异种, 进一步充实了紫硫镍矿和钴紫硫镍矿之间的钴含量资料[1-3]。但是由于缺少系统的矿物X射线数据,钴镍是否呈连续类质同象关系, 富钴端员矿物是什么,都有待进一步确定。在 Fe-Co-Ni-S 四元系中,紫硫镍矿与硫钴矿、硫镍钴矿的关系也未经实验查明,因此对这些矿物的正确命名和鉴定都存在一定困难。 为了解决这些问题,作者用石英管技术成功地合成了硫钴矿,紫硫镍矿及其间的一系列固溶体矿物, 证明了 Fe-Co-Ni-S 四元系中存在一个新的矿物系列: 硫钴矿-紫硫镍矿矿物系列。紫硫镍矿-钴紫硫镍矿只是这个矿物系列的一部分。

二、实验技术与实验方法

本实验研究采用石英管技术[4],利用 SiO_2 含量 >99.99% 的石英管作反应器,在适当温压条件下,试料在密封的石英管中进行反应。 因为金属硫化物成矿实验要受到较多技术条件限制,比较突出的问题是化学反应时组分很易与金属容器发生化学作用,使样品受到污染,甚至损坏设备,石英管在高温状态性能稳定,可以克服这些弊病。

实验方法及过程基本可分三个步骤:

1. 首先合成 Fe-Co-Ni 简单硫化物—— FeS、NiS 及 CoS。主要目的是加快实验进

本文 1983 年 10 月收到,1984 年 6 月改回,罗正华编辑。

1) 820 协作组, 1973, 四川红格钒钛磁铁矿床北矿区物质成分特点及其与西昌地区同类型矿床的对比(内部刊物)。

表 1 Fe-Co-Ni 单硫固溶体合成过程

Table 1 Synthetic processes for Fe-Co-Ni monosulfide solid solution

试样号 Sample No.	实验次数 Experimental No.	试 料 Starting materials (mg)	温 度 (T℃)	时 间 Duration (day)	产 物 Products
8201	1	FeS 43.96 NiS 95.10 CoS 314.20	600	8	1p.
	2	1p. 436.75 S 3.75	600	4	2p.
	3	2p. 400.00 S 3.75	600	8	3p.
	4	3p. 383.10 S 4.00	600	4	4p.
	5	4p. 374.70 S 0.80	600	9	$(Fe_{0.10}\ Ni_{0.20}\ Co_{0.70})_{0.92}S$
2802	1	FeS 65.93 NiS 136.16 CoS 250.22	600	8	1p.
	2	1p. 444.20 S 5.00	600	4	2p.
	3	2p. 410.00 S 1.70	600	8	3p.
	4	3p. 406.30 S 2.00	600	4	4p.
	5	4p. 390.60	600	9	$(Fe_{0.15}\ Ni_{0.30}\ Co_{0.55})_{0.94}S$
8203	1	FeS 87.91 NiS 181.54 CoS 181.98	600	8	1p.
	2	1p. 441.80 S 3.50	600	4	2p.
	3	2p. 443.30 S 3.00	600	8	3p
	4	3p. 441.56 S 1.40	600	4	$(Fe_{0.20}\ Ni_{0.40}\ Co_{0.40})_{0.95}S$
8204	1	FeS 109.89 NiS 226.93 CoS 113.74	600	8	1p.
	2	1p. 437.00 S 2.00	600	4	2p.
	3	2p. 410.00 S 0.80	600	8	3p.
	4	3p. 399.80 S 0.80	600	4	4p.
	5	4p. 391.90 S 0.70	600	9	$(Fe_{0.25}\ Ni_{0.50}\ Co_{0.25})_{0.97}S$

1p., 2p., 3p., 4p. 表示 $(Fe, Ni, Co)_{1-x}S$ 与 $(Fe, Ni, Co)_9S_8$ 不同比例的混合物(1p., 2p., 3p., 4p. = The mixtures of $(Fe, Ni, Co)_{1-x}S$ and $(Fe, Ni, Co)_9S_8$ in different ratio)。

程。因为直接用单质去合成较复杂的硫化物，反应速率很低，特别是在低温条件下反应更加缓慢。通常需要先合成二元简单硫化物，用已合成的简单硫化物和硫作为试料进一步配制样品，这样可以大大提高反应速率[1]。

2. 第二步合成 Fe-Ni 单硫固溶体及 Fe-Co-Ni 单硫固溶体。目的是为直接合成紫硫镍矿及硫钴矿与紫硫镍矿固溶体准备试料。

3. 分别用 CoS，Fe-Ni 单硫固溶体及 Fe-Co-Ni 单硫固溶体化合物配适量 S，直接合成硫钴矿，紫硫镍矿及硫钴矿与紫硫镍矿固溶体化合物。

主要实验过程的化学反应如下：

$$Fe + S \longrightarrow FeS \tag{1}$$

$$Co + S \longrightarrow CoS \tag{2}$$

$$Ni + S \longrightarrow NiS \tag{3}$$

$$3CoS + S \longrightarrow Co_3S_4 \tag{4}$$

$$n_1FeS + 2n_1NiS \longrightarrow n_2(Fe, Ni)_{1-x}S + n_3(Fe, Ni)_9S_8 \tag{5}$$

$$n_2(Fe, Ni)_{1-x}S + n_3(Fe, Ni)_9S_8 + n_4S \longrightarrow n_5(Fe, Ni)_{1-x}S \tag{6}$$

$$n_6(Fe, Ni)_{1-x}S + n_7S \longrightarrow n_8FeNi_2S_4 \tag{7}$$

$$n_9FeS + 2n_9NiS + n_{10}CoS \longrightarrow n_{11}(Fe, Co, Ni)_{1-x}S + n_{12}(Fe, Co, Ni)_9S_8 \tag{8}$$

$$n_{13}(Fe, Co, Ni)_{1-x}S + n_{14}(Fe, Co, Ni)_9S_8 + n_{15}S \longrightarrow n_{16}(Fe, Co, Ni)_{1-x}S \tag{9}$$

$$n_{17}(Fe, Co, Ni)_{1-x}S + n_{18}S \longrightarrow n_{19}(Fe, Co, Ni)_3S_4 \tag{10}$$

（n_1，n_2，$\cdots n_{19}$ 表示摩尔数）

由反应(5)及(8)可知，一次实验并不能得到纯的单硫固溶体化合物，反应中会伴随

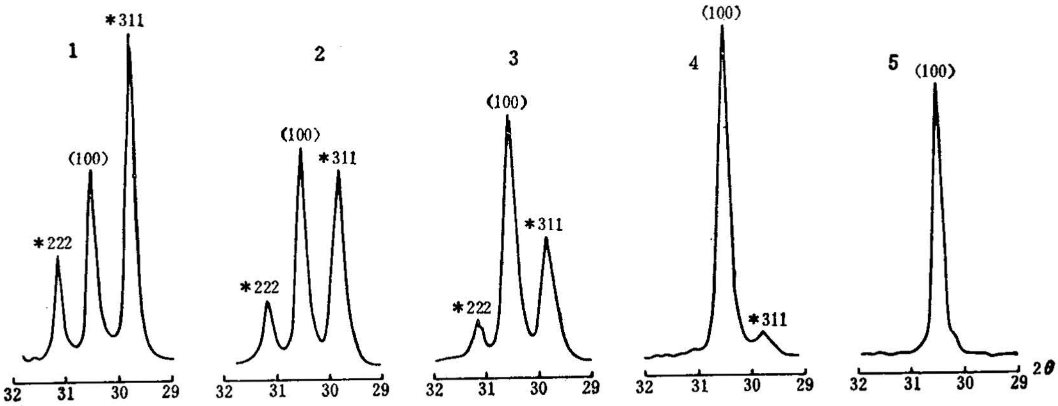

图 1　8201 试样实验过程 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of experimental process for sample 8201

1, 2, 3, 4, 5为实验序次(1, 2, 3, 4, 5 = sequence of experiment)　*222 及*311 属 $(Fe,Ni,Co)_9S_8$ 的(222)及(311)衍射线。

1) 西德海德堡大学王乃鼎博士在中国地质科学院讲稿(1979)。

$(Fe,Ni)_9S_8$ 或 $(Fe,Ni,Co)_9S_8$ 的形成。实验要求，单硫固溶体化合物中不允许有任何杂质混入，不然便无法保证实验结果的可靠性，必须设法将杂质排除。清除 $(Fe,Ni)_9S_8$ 或 $(Fe,Co,Ni)_9S_8$ 的办法是逐次向试样中加硫，重复实验，使其不断转变成单硫固溶体化合物，直至杂质全部消失为止。如上列反应(5)与(6)之间及(8)与(9)之间是经过多次加硫实验的。表 1 列出了 Fe-Co-Ni 单硫固体较完整的合成过程。

在此一系列实验过程中，要不断进行镜下观察及X射线分析，以不断了解与掌握杂质清除的程度。现仅以图 1 为例说明清除 $(Fe,Ni,Co)_9S_8$ 过程的X射线分析结果：(100) 是 $(Fe,Ni,Co)_{1-x}S$ 的(100)衍射线，*222 及 *311 属 $(Fe,Ni,Co)_9S_8$ 的(222)及(311)衍射线。第一次实验出现了较多 $(Fe,Co,Ni)_9S_8$，经过 4 次加硫实验，$(Fe,Ni,Co)_9S_8$ 才全部消失。

三、实验结果

该实验共合成硫化物 11 种(不包括 FeS，NiS 及 CoS)。图 2 表示它们在 Fe-Co-Ni-S 四元系中相对位置。这些硫化物分属六方晶系和等轴晶系，其晶体结构，$Co_{1-x}S$-$(Fe,Ni)_{1-x}S$ 系列单硫固溶体属红砷镍矿型，Co_3S_4-$FeNi_2S_4$ 系列化合物属硫尖晶石型。

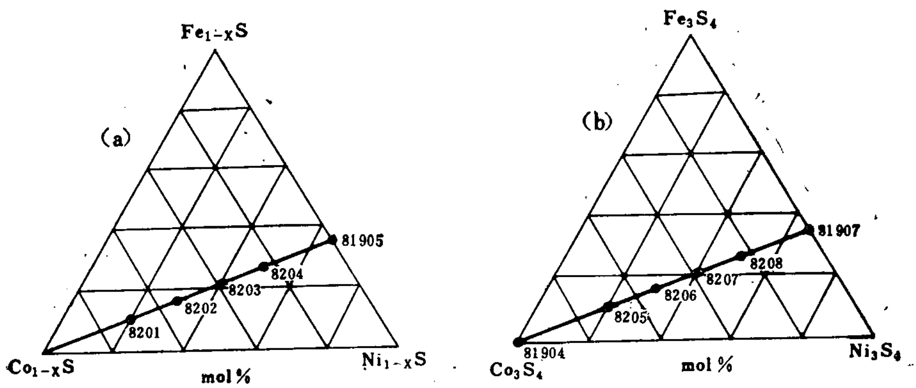

图 2 (a) 单硫固溶体试样分布 (b) 硫尖晶石试样分布

Fig. 2 (a) Sample distribution for monosulfide solid solution; (b) Sample distribution for thiospinel

(一) 单硫固溶体

共 5 个试样，样号分别为 8201，8202，8203，8204 及 81905。图 3 和图 4 为各合成物的X射线粉末衍射图；表 2 列出了各生成物面网间距测试结果；表 3 为它们的化学式及晶胞参数值。

由于各试样产物相同面网衍射强度比较一致，图 3 仅绘出了 8201，8202，8203 及 8204 各衍射图的一部分。81905 衍射图之较完整的强度变化可参照图 4。

从表 3 所列的化学式可以看出这些单硫固溶体化合物的铁镍比是固定的，组分含量

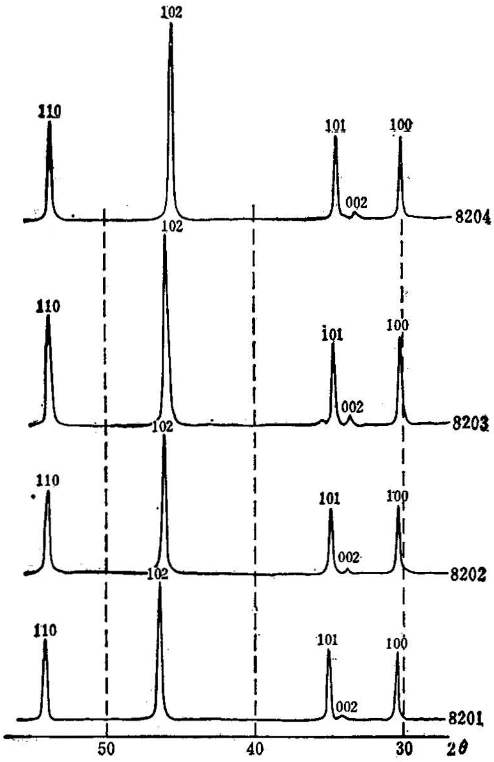

图 3　Fe-Co-Ni 单硫固溶体 X 射线粉末衍射图

Fig.3 X-ray diffraction pattern for Fe-Co-Ni monosulfide solid solution

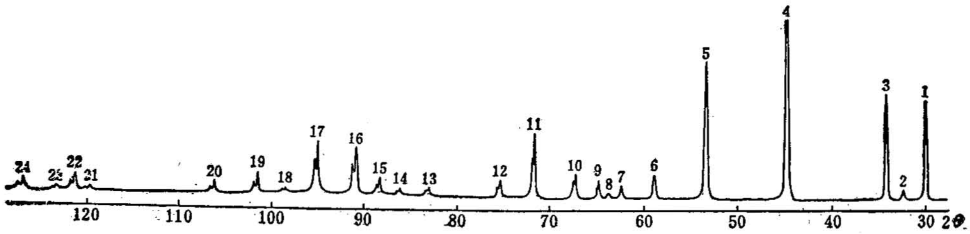

图 4　81905 试样生成物 X 射线粉末衍射图

Fig. 4　X-ray diffraction pattern for sample 81905

的变化主要表现在 $(Fe, Ni)_{1-x}S$ 与 $Co_{1-x}S$ 的差别；表 3 所列 5 件试样随着钴的增加及铁镍的减少，硫八面体空隙被阳离子充填的程度在不断降低，晶胞大小也在不断变小，图 5 中 5 件试样清楚地反映了这种变化规律。

（二）Co_3S_4 与 $FeNi_2S_4$ 及其固溶体

共 6 个试样，样号为 81904, 8205, 8206, 8207, 8208 及 81907。81904 合成物为硫钴

表 2 单硫固溶体面网间距

Table 2 The d-spacing for monosulfide solid solution

衍射线号 Diffraction line No.	hkl	试样号 Sample No. 8201	8202	8203	8204	81905
1	100	2.9421	2.9459	2.9459	2.9621	2.9785
2	002	2.6299	2.6503	2.6602	2.6881	2.7740
3	101	2.5679	2.5743	2.5786	2.5938	2.6254
4	102	1.9605	1.9701	1.9750	1.9918	2.0290
5	110	1.6986	1.7021	1.7042	1.7098	1.7220
6	103	1.5052	1.5149		1.5324	1.5728
7	200	1.4708	1.4731		1.4797	1.4920
8	112	*	1.4330		*	1.4629
9	201	1.4164	1.4200		1.4281	1.4407
10	004	1.3131	1.3255		1.3292	1.3890
11	202	1.2831	1.8278		1.2971	1.3141
12	104	1.2007	1.2082		1.2246	1.2587
13	203	1.1261	1.1315		1.1421	1.1617
14	210	1.1114	1.1140		1.1194	1.1277
15	211	1.0874	1.0902		1.0960	1.1052
16	114	1.0396	1.0456		1.0575	1.0808
17	212	1.0235	1.0270		1.0336	1.0448
18	204	0.98974	0.99751		1.0118	1.0165
19	300	0.97988	0.98258		0.98734	0.99444
20	213	0.93876	0.94258		0.94977	0.96320
21	205					0.89094
22	106					0.88420
23	214					0.87543
24	220					0.86143

* 测不准 (Difficult in measurement)。

表 3 单硫固溶体化学式及晶胞参数

Table 3 Chemical formula and cell size of monosulfide solid solution

试样号 Sample No.	化学式 Chemical formula	晶胞参数 Cell size (Å)
81905	$(Fe, Ni)_{0.99}S$ (Fe:Ni = 1:2)	$a_0 = 3.445$, $C_0 = 5.554$
8204	$(Fe_{0.25}, Ni_{0.50}, Co_{0.25})_{0.97}S$	$a_0 = 3.419 \pm 0.001$, $C_0 = 5.384 \pm 0.002$
8203	$(Fe_{0.20}, Ni_{0.40}, Co_{0.40})_{0.95}S$	$a_0 = 3.410 \pm 0.001$, $C_0 = 5.328 \pm 0.004$
8202	$(Fe_{0.15}Ni_{0.30}, Co_{0.55})_{0.94}S$	$a_0 = 3.403 \pm 0.002$, $C_0 = 5.300 \pm 0.002$
8201	$(Fe_{0.10}, Ni_{0.20}, Co_{0.70})_{0.92}S$	$a_0 = 3.395 \pm 0.002$, $C_0 = 5.260 \pm 0.005$

矿 (Co_3S_4)，81907 合成物为紫硫镍矿 (Fe, Ni_2S_4)，其它 4 个均为硫钴矿与紫硫镍矿固溶体产物。图 6 及图 7 为它们的粉末衍射图；照片 1，2 分别为两种端元物相在显微镜下的照片；表 4 列出了各物相面网间距测试结果；表 5 为合成各种化合物的实验条件及它们的晶胞参数值；图 8 表示各物相化学组成与晶胞参数相互变化关系。

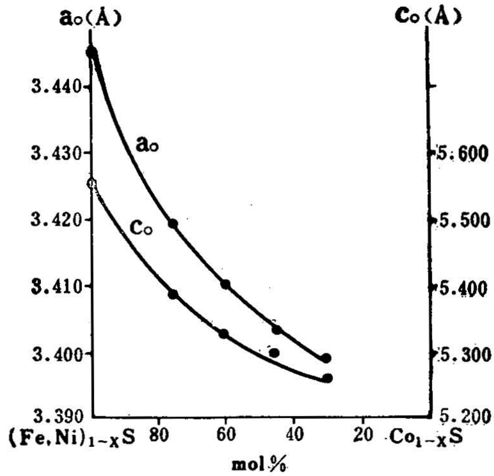

图 5　$(Fe, Ni)_{1-x}S-Co_{1-x}S$ 固溶体组分与 a_0c_0 变化关系

Fig. 5　Relation between the component of $(Fe, Ni)_{1-x}S-Co_{1-x}S$ solid solution and cell size

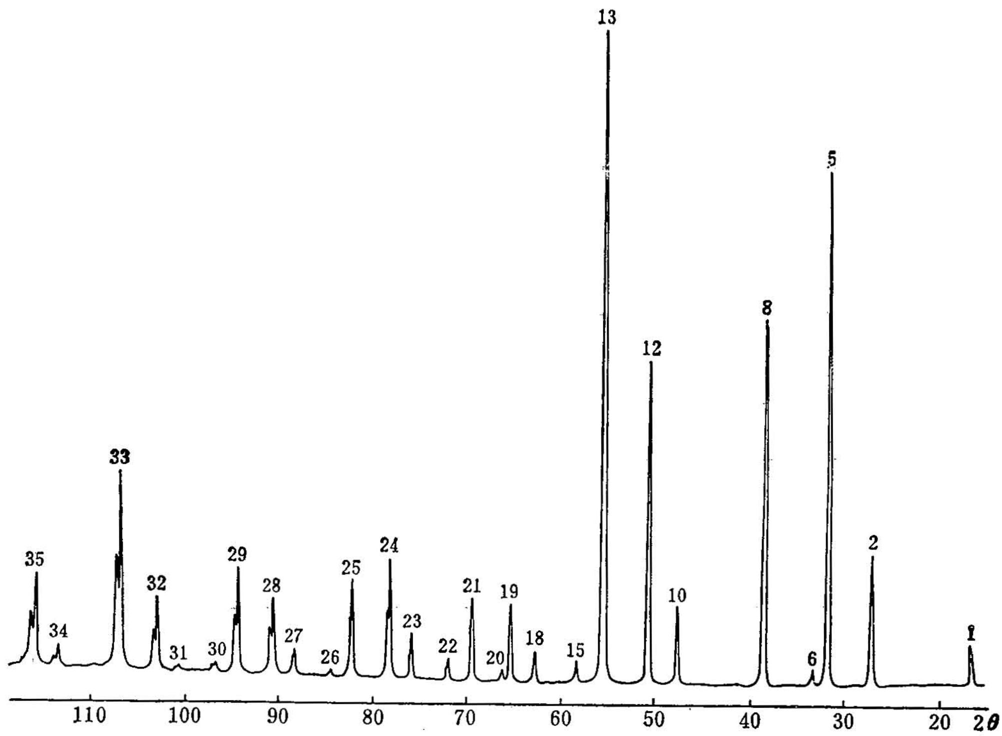

图 6　合成硫钴矿（81904）X 射线衍射图

Fig. 6　X-ray diffraction pattern for synthetic linnaeite (81904)

上列X射线分析结果，其实验条件为：X射线类型-CuK_α；自动发散狭缝；闪烁计数器及单色器接收；脉冲幅度分析甄别器。

由于衍射仪采用单色器及自动发散狭缝设备，衍射峰高与固定狭缝相比视差显著。图

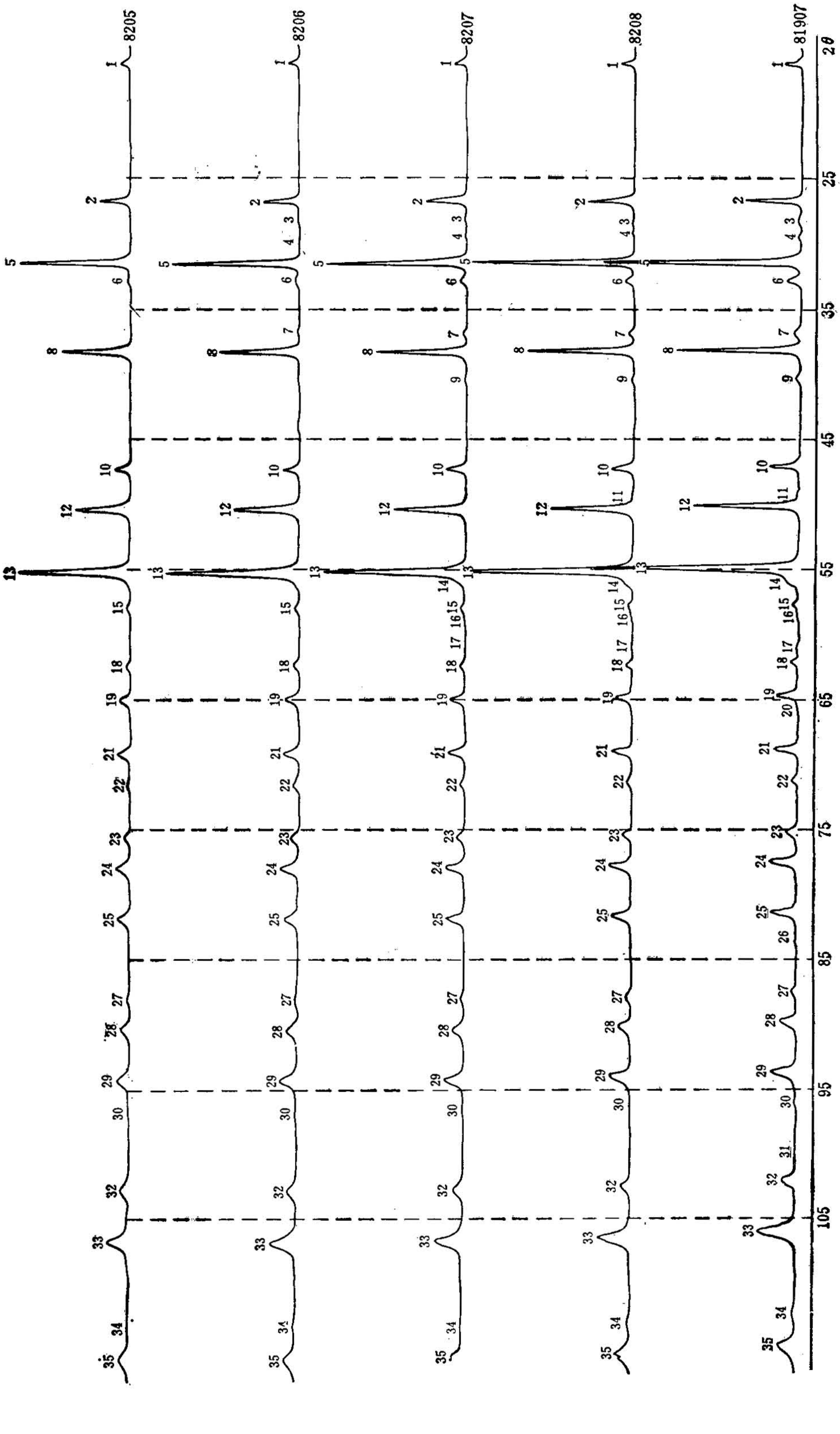

图 7 Co_3S_4-$FeNi_2S_4$ 固溶体 X 射线衍射图

Fig. 7 X-ray diffraction pattern for Co_3S_4-$FeNi_2S_4$ solid solution

表 4　Co_3S_4,$FeNi_2S_4$ 及其固溶体面网间距

Table 4　The d-spacing for Co_3S_4, $FeNi_2S_4$ and thier solid solution

衍射线号 Diffraction line No.	*hkl*	试样号 (sample No.)					
		81904	8205	8206	8207	8208	81907
1	111	5.4279	5.3918	5.4114	5.4016	5.4312	5.4345
2	220	3.3228	3.3107	3.3167	3.3155	3.3313	3.3325
5	311	2.8347	2.8243	2.8269	2.8321	2.8418	2.8444
6	222	2.7167	2.7039	2.7143	2.7175	2.7223	2.7247
8	400	2.3523	2.3453	2.3470	2.3523	2.3553	2.3612
10	422	1.9221	1.9164	1.9183	1.9217	1.9248	1.9286
12	511 333	1.8115	1.8075	1.8095	1.8102	1.8159	1.8190
13	440	1.6642	1.6606	1.6625	1.6617	1.6662	1.6709
15	531	1.5881	1.5876	1.5896	1.5906	1.5946	1.5979
18	620	1.4858	1.4841	1.4860	1.4871	1.4914	1.4946
19	533	1.4328	1.4336	1.4344	1.4353	1.4381	1.4417
20	622	1.4166	*	*	*	*	*
21	444	1.3567	1.3559	1.3576	1.3583	1.3612	1.3647
22	551 711	1.3164	1.3172	1.3175	1.3195	1.3203	1.3243
23	642	1.2560	1.2563	1.2572	1.2578	1.2579	1.2637
24	731 553	1.2242	1.2236	1.2247	1.2252	1.2280	1.2313
25	800	1.1754	1.1747	1.1760	1.1772	1.1788	1.1824
26	733	1.1492					
27	822 660	1.1082	*	1.1087	1.1097	1.1118	1.1149
28	751 555	1.0855	1.0859	1.0864	1.0875	1.0893	1.0923
29	840	1.0514	1.0515	1.0515	1.0528	1.0549	1.0577
30	753 911	1.0321	*	*	*	*	*
31	664	1.0023					
32	931	0.98579	0.98626	0.98626	0.98764	0.98881	0.99195
33	844	0.95969	0.96017	0.96023	0.96123	0.96273	0.96583
34	10,02 862	0.92199	*	*	0.92364	0.92499	0.92823
35	773 951	0.90906	0.90926	0.91077	0.90976	0.91201	0.91495
36	953	0.87693					

* 测不准 (Difficult in measurement)。

表 5　Co_3S_4 与 $FeNi_2S_4$ 及其固

Table 5　Experimental condition and cell size for

试样号 Sample No.	试　料 Starting materials (mg)			
81904	CoS	1813.20	S	213.20
8205	$(Fe_{0.10}, Ni_{0.20}, Co_{0.70})_{0.92}S$	349.14	S	29.47
8206	$(Fe_{0.15}, Ni_{0.30}, Co_{0.55})_{0.94}S$	386.85	S	36.39
8207	$(Fe_{0.20}, Ni_{0.40}, Co_{0.40})_{0.95}S$	423.00	S	41.30
8208	$(Fe_{0.25}, Ni_{0.50}, Co_{0.25})_{0.97}S$	389.20	S	41.69
81907	$(Fe, Ni)_{0.99}S$ (Fe:Ni = 1:2)	963.50	S	233.90

照片 1　合成的硫钴矿

Phot. 1　Synthetic linnaeite

反光 (reflex), 200×

照片 2　合成的紫硫镍矿

Phot. 2　Synthetic violarite

反光 (reflex), 300×

9 表示二者相应关系，根据所附衍射图，利用图 9 即可简便求得各衍射线代表的相对强度值。

四、讨　论

上述 11 种硫化物大部分是首次合成，可以借鉴的 X 射线分析资料只有硫钴矿和紫硫镍矿。我们已将合成的硫钴矿和紫硫镍矿的 X 射线分析结果与 A. S. T. M. 卡片进行过对比，衍射强度的相应变化及晶胞参数是很一致的。但是，有几条衍射线卡片中却没有：硫钴矿的第 6 和第 20 条线，紫硫镍矿的第 6，18 及 22 条。这些衍射线都很弱，却与本底

溶体实验条件和晶胞参数

Co_3S_4 and $FeNi_2S_4$ and thier solid solution

温度 (℃)	反应时间(天) Duration (day)	产物 Products	晶胞参数 Cell size (Å)
600	10	Co_3S_4	$a_0 = 9.403 \pm 0.002$
290	25	$(Fe_{0.10}\ Ni_{0.20}\ Co_{0.70})_3S_4$	$a_0 = 9.411 \pm 0.003$
290	25	$(Fe_{0.15}\ Ni_{0.30}\ Co_{0.55})_3S_4$	$a_0 = 9.413 \pm 0.003$
290	25	$(Fe_{0.20}\ Ni_{0.40}\ Co_{0.40})_3S_4$	$a_0 = 9.424 \pm 0.003$
290	25	$(Fe_{0.25}\ Ni_{0.50}\ Co_{0.25})_3S_4$	$a_0 = 9.436 \pm 0.003$
285	30	$FeNi_2S_4$	$a_0 = 9.468 \pm 0.002$

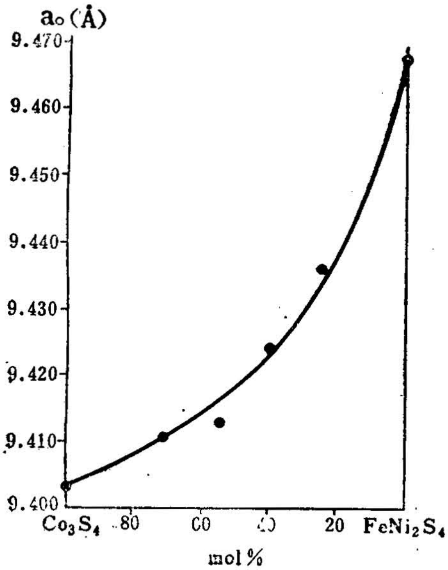

图 8　Co_3S_4-$FeNi_2S_4$ 固溶体组分与 a_0 相互变化关系

Fig. 8　Relation between the component of Co_3S_4-$FeNi_2S_4$ solid solution and cell size

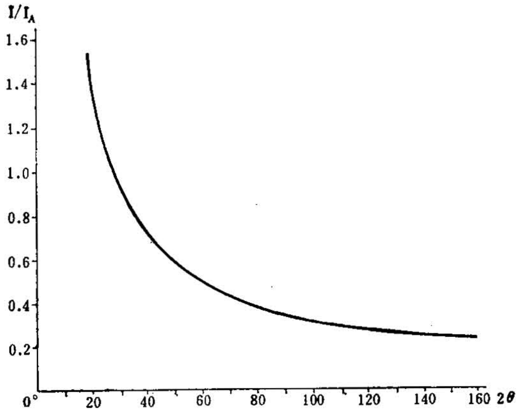

图 9　固定狭缝强度/ 自动狭缝强度与衍射角关系曲线

Fig. 9　Curve for relation between I/I_A fixed slit and automatic slit

I 表示固定狭缝强度 (I = intensity for fixed slit)
I_A 表示自动狭缝强度 (I_A = intensity measured with automatic slit)

差别明显，均可指标化。硫钴矿的两条分别为 (222) 和 (622)，紫硫镍矿的三条分别为 (222)、(620)及 (551)。为证实这个问题，结合结构因数及多重性因数等对部分谱线进行了强度计算。计算结果列于表6，表明硫钴矿的(222)及(622)并不会完全消光。同理，紫硫镍矿的(222)、(620)及(551)也不会完全消光。可见上述衍射线并非其它物相所引起。这几条弱衍射线，在合成的硫钴矿和紫硫镍矿固溶体中也同样有所显示。

应指出，合成的紫硫镍矿中确有杂线。由图 7 可以看出：第 3，7，9，14 和 17 条衍射线是黄铁矿相的 (111)、(210)、(211)、(311)及 (023) 衍射结果；第 4，11 和 16 是

表 6 硫钴矿衍射强度计算结果

Table 6 Calculation of diffraction intensity for linnaeite

衍射线号 Diffraction line No.	hkl	F^2	P	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta - \cos\theta}$	相对累积强度 Relative cumulate intensity 计算值 Calculation		观测结果* Observed value
1	111	11405	8	96	0.88×10^7	21	13
2	220	30796	12	34.35	1.28×10^7	30	30
3	311	74532	24	24.26	4.29×10^7	100	100
4	222	1781	8	22.04	0.03×10^7	1	1
8	400	240022	6	15.94	2.29×10^7	53	61
10	422	15277	24	9.91	0.36×10^7	8	11
12	511, 333	67970 31445	24 8	8.56	1.85×10^7 $(I_{511}+I_{333})$	43	43
13	440	461041	12	6.95	3.85×10^7	90	83
20	622	958	24	4.70	0.01×10^7	(0.2)	1
31	664	10086	24	2.70	0.07×10^7	2	1

* 相当于固定狭缝强度 (Intensity for fi xed slit)。

Ni_3S_2的(111)、(220)及(311)衍射结果;第 6 条和第 16 条应有黄铁矿衍射强度的叠加。这些衍射线都很弱,说明黄铁矿和Ni_3S_2含量很少,实际上镜下也是很难看到的。产生这两种化合物的原因,初步认为有两种可能: **1.** 反应尚未达到真正平衡(James R. Craig(1971)在 300℃ 用 67 天合成了纯的紫硫镍矿[1],比本实验的时间长,温度也稍高)。2. 与实验温度控制不严有关。升温时控温仪往往不能准确控温,常使炉温有短时间的偏高 20—30℃,黄铁矿会因此而形成。 FeS_2 在此体系中比较稳定,它会造成体系中 S 的不足,引起 Ni_3S_2 的产生。

关于单硫固溶体,作者认为 X 射线衍射图谱清晰,本底平整,镜下观察物相单一,测试结果可靠。应说明的是,8203 号试样产物衍射线 3—4 之间有两个弱峰,属于杂线,似钴铁氧化物($CoO\cdot Fe_2O_3$)引起。形成这种氧化物的原因可能是试样保管不善,在空气中放置时间过久所致。

本实验样品少,粒度细,易氧化,若要进行电子探针分析必须及时。 然而当时条件并不具备,无法取得电子探针分析结果。进行化学式计算主要依靠样品化学组成,作者认为精确度百分之一是可靠的。

五、结 论

1. 在适当的物理化学条件下,硫钴矿与紫硫镍矿可以形成连续类质同象化合物,说明攀枝花—西昌地区钒钛磁铁矿床物质成分研究中提出的紫硫镍矿-钴紫硫镍矿系列是符合实际的。据我们的实验,此矿物系列宜称硫钴矿-紫硫镍矿系列,紫硫镍矿-钴紫硫镍矿

应列属这个矿物系列中的一部分。

2.本次合成的一系列单硫化合物，虽然旨在为合成 Fe-Co-Ni 硫尖晶石准备试料，却在一定程度上为 $Fe_{1-x}S$-$Co_{1-x}S$-$Ni_{1-x}S$ 系相平衡研究提供了实验成果。作者不仅查明了 $Co_{1-x}S$ 与 $(Fe, Ni)_{1-x}S$ 在 600℃ 的互溶性，同时对其固溶体化合物的晶胞变化规律作了较详细测试，对研究 Fe-Co-Ni 单硫化合物相关系及红砷镍矿型的钴镍硫化物显然是有意义的。

3.矿物学及实验矿物学研究业已证明，在 Fe-Co-Ni-S 四元系 Fe_3S_4-Co_3S_4-Ni_3S_4 截面上，Co_3S_4（硫钴矿）与 $CoNi_2S_4$（硫镍钴矿），Ni_3S_4（辉镍矿）与 $FeNi_2S_4$（紫硫镍矿）均可以完全互溶。本实验说明硫钴矿和紫镍矿也可以完全互溶。Fe、Co、Ni 诸元素地球化学性质十分相似，如能进一步加强此体系相关系实验研究，可能会发现更多的硫尖晶石型系列化合物。

本研究课题的确定曾得到王乃鼎博士在理论与技术等方面的指导，各级领导都给予了大力支持；工作中苏良赫教授、李鹏九副教授、林盛中博士及刘玉山、卢记仁、黄家山、刘金定、陆峻、顾光先等同志均给予了热情帮助，在此一并致谢。

参　考　文　献

[1] Craig, J. R., 1971, Violarite stability relations. The American Mineralogist, Vol. 56, pp. 1303—1310.

[2] Harland, W. B., Agrell, S. O., Cook, A. H. and Hughes, N. F., 1978, Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge press.

[3] Ostwald, J., 1978, Linnaeite series minerals from the Kalgoorlie district, Western Australia. Mineralogical Magazine, Vol. 42, No 321.

[4] Edgar, A. D., 1973, Experimental petrology basic principles and techniques. Clarendon press, Oxford.

SYNTHESIS OF LINNAEITE, VIOLARITE AND THEIR SOLID SOLUTION

Zhang Chengxin, Li Jiuling and Zhang Guilan

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Abstract

The vanadium-titanium-magnetite deposit occurring in the Panzhihua-Xichang region contains many cobalt-nickel sulfides, in which there are a series of varieties of violarite. They are characterized by a very high cobalt content, varying from 5.3 to 47.4%—a rare case in the world. The phase relations of violarite to linnaeite or siegenite in the quaternary system Fe-Co-Ni-S have not yet been determined by experiments. It remains unclear whether violarite and linnaeite form a continuous isomorphic series or what the Co-rich end member of violarite is. So it is difficult to name and identify these minerals. In order to solve these problems, the authors have successfully synthesized linnaeite (at 600°C), violarite (at 285°C) and a series of solid solution products between them (at 290°C), using the silica tube technique. Their chemical formulas are Co_3S_4, $(Fe_{0.10}Ni_{0.20}Co_{0.70})_3S_4$, $(Fe_{0.15}Ni_{0.30}Co_{0.55})_3S_4$, $(Fe_{0.20}Ni_{0.40}Co_{0.40})_3S_4$, $(Fe_{0.25}Ni_{0.50}Co_{0.25})_3S_4$ and $FeNi_2S_4$. Their cell parameters a_0 obtained by the X-ray powder diffraction analysis are 9.403, 9.411, 9.413, 9.424, 9.436 and 9.468Å, respectively. The results indicate that linnaeite and violarite are completely miscible under certain physico-chemical conditions. There is a new mineral series in the quaternary system Fe-Co-Ni-S: the linnaeite-violarite series.

In order to provide strating materials for the experimental study of the linnaeite-violarite solid solution, the authors have synthesized a series of compounds of monosulfide solid solution. Their chemical formulas are $(Fe_{0.10}Ni_{0.20}Co_{0.70})_{0.92}S$, $(Fe_{0.15}Ni_{0.30}Co_{0.55})_{0.94}S$, $(Fe_{0.20}Ni_{0.40}Co_{0.40})_{0.95}S$, $(Fe_{0.25}Ni_{0.50}Co_{0.25})_{0.97}S$ and $(Fe,Ni)_{0.99}S$. These sulfides belong to the nickeline structure type, which is very significant for studying the phase relations of Fe-Co-Ni monosulfides.