

紫硫镍矿交代镍黄铁矿的水热反应机理及动力学

夏方¹⁾, 陈国荣²⁾, Allan PRING³⁾, Joël BRUGGER³⁾, Yung NGOTHAI¹⁾,

Brain O'NEILL¹⁾, Chris COLBY¹⁾, Christophe TENAILLEAU³⁾, 王海鹏⁴⁾, 杨云霞²⁾

1) School of Chemical Engineering, University of Adelaide, Adelaide, SA 5005, Australia

2) 华东理工大学材料科学与工程学院, 超细粉末教育部重点实验室, 上海, 200237

3) Department of Mineralogy, South Australian Museum, North Terrace, Adelaide, SA 5000, Australia

4) BHP Billiton Innovation, 1/18 Vale Street, Birmingham Gardens, NSW 2287, Australia

内容提要:本工作首次在实验室条件下对浅生区紫硫镍矿($(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$)交代镍黄铁矿($(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$)水热反应的机理及动力学进行了研究。起始反应矿物采用高纯自然镍黄铁矿, 合成纯镍黄铁矿或合成镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体。反应 pH 值采用 0.2 M 醋酸-醋酸钠缓冲溶液控制在 3~5 的范围内。反应进程由 X-射线衍射物相定量分析及扫描电镜观察进行跟踪。结果表明, 当反应温度恒定在 80℃ 时, 交代 20(4)% 的镍黄铁矿需 792 h。相同条件下加入少量 H_2S 可将反应速率提高一倍。当反应在 125℃ 饱和蒸汽压水热环境下进行时, 完全交代纯镍黄铁矿需约 168 h。此过程由于磁黄铁矿的存在而被催化, 交代集合体中的镍黄铁矿仅需 68 h, 进一步反应磁黄铁矿被交代成白铁矿。磁黄铁矿的催化作用可能源于溶解产生的微裂纹加速了流体的传质过程。当反应温度升高至 145℃ 时, 速率反而下降, 不遵循 Arrhenius 经验规律。动力学分析得 80℃ 速率常数介于 $5.8 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-7} / \text{s}$ 之间, 125℃ 及 145℃ 速率常数分别介于 $2.8 \times 10^{-6} \sim 2.08 \times 10^{-5} / \text{s}$ 及 $1 \times 10^{-6} \sim 5.1 \times 10^{-6} / \text{s}$ 之间, 远高于同温度下固相扩散反应的速率常数, 表明该反应在地质时标上为一快速反应。此外, 用背散射电子显微技术对矿物表面形貌进行了分析, 发现交代产物紫硫镍矿具有颗粒细小及存在微裂纹等特征, 与自然界浅生矿床中的紫硫镍矿非常相似; 电镜实验还表明该交代作用是一个典型的耦合溶解-再沉淀反应。其耦合机制的驱动力可能与反应界面处微空隙对流体饱和度的控制有关。

关键词:水热反应; 交代作用; 动力学; 镍黄铁矿; 紫硫镍矿; 磁黄铁矿

镍黄铁矿($(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$)和紫硫镍矿($(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$)作为两种重要的含镍硫化物矿物, 广泛共存于硫化物矿床的浅生蚀变区(Misra et al., 1974; Nickel et al., 1974)。镍黄铁矿的成矿主要源于单硫化物固溶体(mss)的出溶反应, 通常与出溶反应的另一种产物磁黄铁矿 Fe_{1-x}S ($x=0 \sim 0.125$) 以矿物集合体的形式共存于同一矿体中(Kelly et al., 1983; Grguric, 2002)。自然界中尚未发现纯镍黄铁矿。镍黄铁矿和磁黄铁矿集合体按其产状可分为 3 类: ①少量磁黄铁矿以岛状分布于镍黄铁矿主矿体中; ②镍黄铁矿部分或全部占据磁黄铁矿主矿体颗粒的边缘位置; ③镍黄铁矿以板状或泡状分布于磁黄铁矿中(Francis et al., 1976)。该现象可能起因于出

溶反应的反应条件(如温度、压力)不同或单硫化物固溶体(mss)的组成中金属/硫比例多变(Kelly et al., 1983)。此外, 最近研究还表明单硫化物固溶体(mss)中金属/硫比例的微小变化将引起该出溶反应速率数量级的变化(Etschmann et al., 2004; Wang et al., 2005)。

紫硫镍矿($(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$)为镍铁固溶体, 组成可扩展到端员矿物 Fe_3S_4 和 Ni_3S_4 及之间的广泛组分(Vaughan et al., 1985)。自然界中以 FeNi_2S_4 组成最为稳定多见。一般认为紫硫镍矿的成因与镍黄铁矿的浅生蚀变过程有关, 主要成矿于一定水热条件下镍黄铁矿的交代反应, 并已在加拿大、澳大利亚等地发现大量证据(Nickel, 1973; Nickel et al.,

注: 本文为澳大利亚政府 ARC 项目(编号 DP0772229)资助的成果。

收稿日期: 2006-12-12; 改回日期: 2007-05-25; 责任编辑: 周健。

作者简介: 夏方, 男, 1979 年生, 澳大利亚 Adelaide 大学在读博士生, 主要研究金属硫化物矿物化学反应性质及其热动力学。通讯地址: School of Chemical Engineering, University of Adelaide, Adelaide, SA 5005, Australia; 电话: 61-8-82077448; Email: fang.xia@adelaide.edu.au。

1974; Thornber, 1975; Thornber, 1983; Richardson et al., 1989)。也有报道显示,紫硫镍矿还可能源于镍黄铁矿在一定条件下的出溶反应,但此种紫硫镍矿主要存在于岩体较基性的岩相中,在矿石中并不多见(Grguric, 2002; 骆华宝, 1994)。

上世纪 70 年代,地质工作者就开始认识到镍黄铁矿交代紫硫镍矿是一个矿物替代反应(Nickel, 1973; Misra et al., 1974)。Misra 等(1974)的研究表明,浅生区的紫硫镍矿具有被取代的镍黄铁矿的假象。Thornber(1975)提出紫硫镍矿通过固态反应取代镍黄铁矿的假设,并认为金属离子的扩散是由电化学过程驱动,即整个矿体表现为一个巨大的原电池,在地下镍黄铁矿矿体通过固态氧化反应转变成紫硫镍矿并释放出电子,而在地表水溶氧接受电子转变成氢氧根离子。Warner 等(1992)试图用电化学方法实现从镍黄铁矿到紫硫镍矿的交代,实验中他们将块状镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体作为电池阳极浸入氧化势为 0.8V 的酸性溶液中,结果只得到了无定形的硫单质。Putnis(2002)研究比较了大量取代反应实例后指出,浅生区紫硫镍矿的多孔性及微裂纹等特征表明该反应是一个溶解-再沉淀反应,而不是由固态扩散主导的局部定向转变反应。最近的研究也表明,耦合的溶解-再沉淀反应可使反应物的晶体取向得到保留(Labotka et al., 2004; Putnis et al., 2005)。

镍黄铁矿是全球镍资源的主要来源(Naldrett et al., 1967)。最近报道中国镍储量世界排名第九,其中 60% 以硫化物的形式存在(韩春明等, 2002; 兰兴化, 2003; 曹昇生, 2005)。目前我国镍消费量高居世界第二,预计到 2010 年将超过日本跃居第一,而生产能力远远跟不上消费水平,供求矛盾突出(曹昇生, 2005)。因此,研究含镍硫化物的成因及动力学对探矿、采矿、冶金工业及国民经济的远景发展具有重要意义。此外,研究浅生蚀变区镍黄铁矿到紫硫镍矿的交代反应不仅有助于加深对镍矿床蚀变过程的认识,而且对矿物冶炼工艺的改进具有重要意义,这是因为,一方面浅生蚀变区的紫硫镍矿颗粒细小且多裂纹多气孔,严重影响工业上的矿物浮选工艺,而另一方面由于紫硫镍矿的燃烧是一个高放热反应,通常希望在镍精矿中存在一定比例的紫硫镍矿,从而有利于矿物的熔炼工艺(Dunn et al., 1996)。鉴于该取代反应的反应速率及驱动因素至今尚未明确,而先前对该反应的认识大多基于

对自然界矿物的观察及其推测和假设,对该反应的机理及动力学研究显得十分重要。基于此,本工作采用温水浴和循环水热反应器模拟并研究了水热环境下的镍黄铁矿到紫硫镍矿的交代反应动力学,并对反应机理进行了初步的探讨。

1 实验

1.1 实验样品

最初在 80℃ 水浴实验中采用的起始反应矿物镍黄铁矿来源于西澳大利亚 Mount Keith 矿床,纯度较高,X-射线衍射物相分析表明镍黄铁矿含量在 90% 以上,其余 10% 主要是黄铁矿和微量的滑石、蛇纹石和磁铁矿。

自然镍黄铁矿颗粒小于 0.1 mm(尺寸大于 1 mm 的镍黄铁矿自然界罕见)致使它们不适用于高温(> 100℃)顺流水热反应器进行实验(原因详见实验装置部分),因此我们采用合成纯镍黄铁矿或镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体进行了 125℃ 及 145℃ 的水热反应。矿物的合成采用标准石英安瓿管熔融方法(Etschmann et al., 2004)。采用两种不同的合成镍黄铁矿旨在研究磁黄铁矿对镍黄铁矿交代作用的影响,因为在自然界镍黄铁矿通常与磁黄铁矿一同成矿。

纯镍黄铁矿的合成步骤如下(Drebushchak et al., 1998):将单质原料 S(直径 0.5 mm 片状,纯度 99.99+%,Aldrich 公司),Fe(直径 1 mm 线状,纯度 99.9+%,Aldrich 公司),Ni(直径 0.5 mm 线状,纯度 99.9+%,Aldrich 公司)按组成 $\text{Fe}_{4.8}\text{Ni}_{4.8}\text{S}_8$ 精确称量并置于直径为 10 mm 的石英安瓿管中进行真空封接;封接后将石英安瓿管置于马弗炉中以 1℃/min 的升温速率先升温至 500℃ 保温 3 h,再以相同升温速率升至 700℃ 保温 3 h,然后升温至 1150℃ 保温 48 h,关闭炉子并随炉冷却至室温;取出固体用玛瑙坩埚研磨成粉末重新装入另一支石英安瓿管中进行真空封接,再次放入马弗炉以 10℃/min 快速升温至 1150℃ 并保温 10 h,关闭炉子随炉冷却至室温。将柱状产物从安瓿管中取出,刮去表面杂质(X-射线衍射证实为希兹硫镍矿, Ni_3S_2),可得纯度 99% 以上的镍黄铁矿(XRD 谱及扫描电镜均显示为单一相,其中 XRD 探测极限为 1%)。电子探针成分分析见表 1。矿物处理过程如下:先将柱状镍黄铁矿敲碎,然后用实验室标准筛网选取直径介于 400~1000 μm 的颗粒,最后用超声波水浴清洗 3 次,每次 15min。

镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体的合成步骤如下

表 1 样品的电子探针成分分析

Table 1 Summary of electron microprobe analyses of samples

	纯镍黄铁矿反应前后		镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体	
	镍黄铁矿	紫硫镍矿	镍黄铁矿	磁黄铁矿
Fe	32.65	21.50	40.42	57.27
Ni	33.94	33.61	26.06	4.96
S	32.54	41.42	33.14	38.61
总计	99.12	96.53	99.32	100.84
原子比	Fe	4.60	1.19	5.55
	Ni	4.55	1.77	3.43
	S	8	4	8
				1

注:自然镍黄铁矿,以及镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体之反应产物紫硫镍矿、白铁矿均由于颗粒太细小而未能获得电子探针分析值。

(Etschmann et al., 2004):将高纯单质原料 S、Fe 和 Ni 按略微富硫的单硫化物固溶体组成 $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{S}_{1.02}$ 精确称量并置于直径为 10 mm 的石英玻璃管中进行真空封接;封接后将石英玻璃管置于马弗炉中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率逐步升温至 500°C 、 700°C 、 1000°C 并分别在各自温度保温 10 h、10 h 及 48 h,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 900°C 并保温 48 h,关闭炉子将产物与安瓿管一起在水中淬冷得到单硫化物固溶体(mss);将制得的单硫化物固溶体研磨成粉末重新装入另一支石英安瓿管进行真空封接,再次放入马弗炉以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 快速升温至 250°C 并在此温度保温 500 h 进行镍黄铁矿出溶反应,处理完毕后再次在水中淬冷得到尺寸分布均匀(直径 0.5 mm 左右)的镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体。Rietveld 结构精修显示该磁黄铁矿属于六方晶系,这与 Etschmann 等(2004)的结构分析结果一致。电子探针成分分析见表 1。矿物处理过程与纯镍黄铁矿类似,即选取 $400\sim 1000\ \mu\text{m}$ 的颗粒进行超声波水浴清洗 3 次,每次 15 min。

1.2 实验装置

采用恒温水浴槽(S. E. M. Model N759)进行了 80°C 常压水浴反应试验。高温高压(100°C 以上饱和蒸汽压)实验采用了循环水热反应器(图 1)。该反应器由 Adelaide 大学化学工程学院设计建造。总容积为 260 mL,其中膨胀釜容积为 75 mL,反应器容积为 25 mL。流体在装置内的循环流动由热虹吸原理实现:流体在加热釜中被加热而在热交换器中被冷却,两端的温差造成流体的密度梯度,从而引起热虹吸流动。热交换器中出来的流体流经反应器和矿物发生反应,之后流回加热釜形成环流。流体速率可通过调节加热釜与热交换器之间的温差控制,在本实验中流体流速控制在 $0.06\sim 0.08\ \text{m/s}$ 之间。

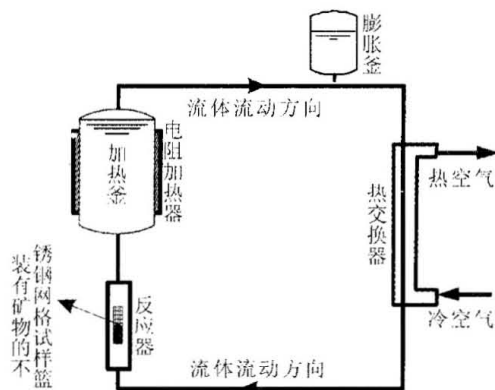


图 1 循环水热反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flow-through hydrothermal reactor design

该装置全部由 316 不锈钢部件构建,样品篮为 316 不锈钢网格篮。网格尺寸为 $280\ \mu\text{m}\times 280\ \mu\text{m}$,从而使流体顺利通过。因此,为保证矿物颗粒不在反应中流失,本组实验采用颗粒较大的合成矿物。

1.3 实验方法

为确定该交代反应的最佳反应条件,我们首先在 80°C 常压下对该反应进行了一系列水浴实验。反应 pH 值由醋酸-醋酸钠缓冲溶液(0.2M)控制。反应气氛分别为氩气气氛及氩气+硫化氢(少于 0.05%)混和气氛。实验过程如下:首先将装有 100 mL 缓冲溶液和 1.0 g 镍黄铁矿精矿的烧瓶置于 80°C 水浴槽中;然后在一定的 pH 值(3~5)、不同气氛下反应一定的时间(312 h、552 h 和 792 h);最后将产物进行 XRD 物相定量分析以跟踪反应进程。

水浴实验之后我们对该反应在高温高压反应条件下进行了两组实验。反应温度分别控制在 125°C 和 145°C 左右,实验过程如下:首先将 1~2 g 矿物样品置于不锈钢网格篮中,然后将网格篮小心封入循环水热反应器中,接着装入 210 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(0.2M, pH 3~5)并密封装置,加热到设计温度进行反应。反应通常每隔一定时间(通常为一天)停顿一次,取出一小部分样品进行 XRD 物相分析和 SEM 形貌分析,直到反应完全。每次停顿后均换新鲜的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。

1.4 测试分析方法

X-射线衍射分析在 Huber Imaging Plate Guinier Camera 上进行,采用 $\text{CoK}\alpha_1$ 射线($\lambda = 0.178892\ \text{nm}$),工作电压电流分别为 35 kV 和 34 mA。采用 Rietveld 方法(拟合软件 Rietica 版本

1.77)对样品的粉末 XRD 谱进行全谱拟合,得到各物相其重量百分比(Hunter, 1997)。其中以标准硅作为内标,镍黄铁矿、紫硫镍矿、磁黄铁矿及白铁矿的初始散射体模型分别取自 Pearson 等(1956), Vaughan 等(1985), Alsen(1925)及 Brostigen 等(1973)。

反应前后样品形貌观察在场发射扫描电镜 PHILIPS XL30 型(Adelaide 大学显微镜中心)上进行。

矿物样品的化学成分由 Cameca CAMEBAX SX51 型电子探针(Adelaide 大学显微镜中心)测得。加速电压为 20 kV,探针电流为 20 μ A。采用镍黄铁矿(Manibridge, Canada)作为测试的标准样品。

反应后溶液中镍离子及铁离子的浓度由 GBC 933 plus 型原子分析光谱(AAS)测定。

80℃的 $\lg f_{O_2(g)} - pH$ 图采用 GWB(Geochemist's Workbench)软件计算而得。其中数据来源于 Lawrence Livermore 国家实验室数据库(版本 8,修订 6), $H_2S(aq)$ 的第一电离常数来源于 Suleimenov 和 Seward(1997)的工作;紫硫镍矿和镍黄铁矿的数据来源于 Warner 等(1996)的工作。

2 实验结果

2.1 X-射线衍射定量分析及动力学研究

图 2 为纯镍黄铁矿在 125℃和 pH 3.9 反应前后的 XRD 谱。XRD 定量分析由 Rietveld 最小二乘拟合法实现,计算得到的水热反应过程中各相重量百分比的变化曲线示于图 3。

水浴实验表明镍黄铁矿交代反应可在 80℃, pH3~5 的环境下进行。Rietveld 分析表明:当反应在 Ar

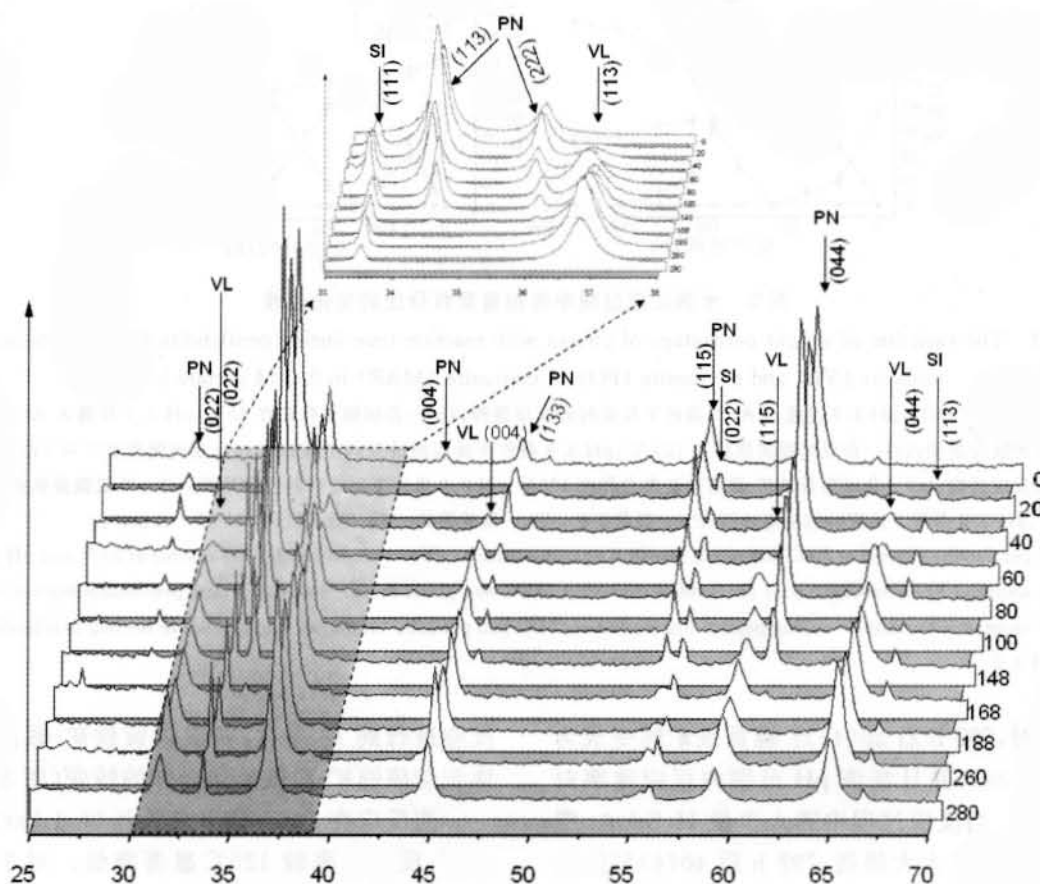


图 2 水热反应前后镍黄铁矿物相演变与反应时间的关系的 X 射线衍射谱

(该水热反应在 125℃, pH 值为 3.9 的醋酸缓冲溶液(0.2M)中进行)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of pure pentlandite prior to and after hydrothermal alteration at 125℃ in a pH 3.9 buffer solution (0.2 M acetic acid/sodium acetate) for up to 280 h

PN—镍黄铁矿; VL—紫硫镍矿; SI—标准硅

PN—Pentlandite; VL—violarite; SI—silicon standard

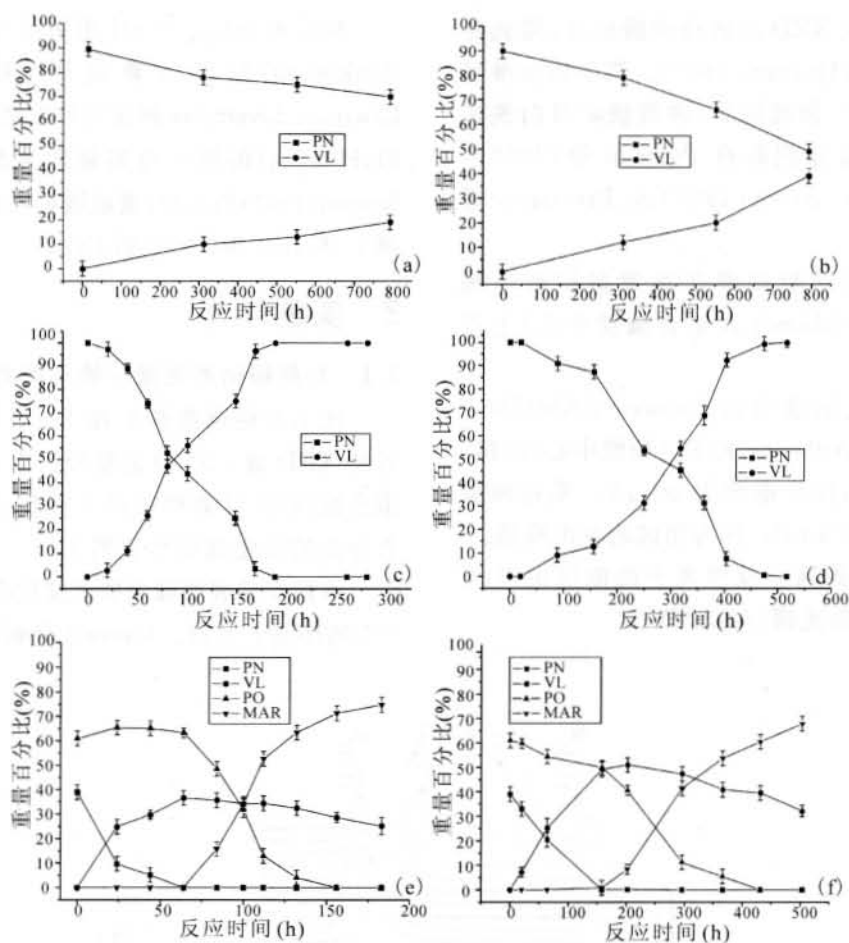


图 3 水热反应过程中各相重量百分比的变化曲线

Fig. 3 The variation of weight percentage of phases with reaction time during pentlandite (PN) alteration to violarite (VL) and pyrrhotite (PO) to marcasite (MAR) in 0.2 M acetate buffer

(a)—自然镍黄铁矿在 80℃, pH 3.9 及通入 Ar 气条件下反应时的反应进程; (b)—自然镍黄铁矿在 80℃, pH 3.9 及通入 Ar+H₂S 混合气条件下反应时的反应进程; (c)—合成纯镍黄铁矿在 125℃, pH 3.9 条件下反应时的反应进程; (d)—合成纯镍黄铁矿在 145℃, pH 3.9 条件下反应时的反应进程; (e)—合成镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体在 125℃, pH 3.9 条件下反应时的反应进程; (f)—合成镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体在 145℃, pH 3.9 条件下反应时的反应进程; PN—镍黄铁矿; VL—紫硫镍矿; PO—磁黄铁矿; MAR—白铁矿

(a)—Natural pentlandite reacted at 80℃ and pH 3.9 with Ar gas in solution; (b)—natural pentlandite reacted at 80℃ and pH 3.9 with Ar + H₂S gas in solution; (c)—synthetic pure pentlandite reacted at 125℃ and pH 3.9; (d)—synthetic pure pentlandite reacted at 145℃ and pH 3.9; (e)—synthetic pyrrhotite-bearing pentlandite reacted at 125℃ and pH 3.9; (f)—synthetic pyrrhotite-bearing pentlandite reacted at 145℃ and pH 3.9

气氛下进行, 792 h 后 20(4)% 镍黄铁矿转变成成为紫硫镍矿(图 3a), 并且在该 pH 范围内反应速率对 pH 值不敏感。当反应过程中通入少量 H₂S+Ar 混和气体后反应速率大大提高, 792 h 后 40(4)% 的镍黄铁矿被交代成紫硫镍矿(图 3b)。

循环水热反应器实验结果表明: 当反应在 125℃ 饱和蒸汽压(2.3 bar) 环境下进行时, 对于纯镍黄铁矿, 全部镍黄铁矿转变成紫硫镍矿需 168 h (图 3c), 继续反应没有新相产生。而对于镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体, 镍黄铁矿交代反应在 68 h 内完成, 进一步反应磁黄铁矿开始被交代成白铁矿, 并在

反应进行到 183 h 后完成镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体到紫硫镍矿-白铁矿集合体的转变(图 3e)。

当反应在 145℃ 饱和蒸汽压(4.1 bar) 环境下进行时, 反应速率较 125℃ 显著降低。对于纯镍黄铁矿, 紫硫镍矿完全交代镍黄铁矿需约 474 h (图 3d)。而对于镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体, 镍黄铁矿在 158 h 内完全被紫硫镍矿交代, 继续反应磁黄铁矿开始转变成白铁矿, 并在反应进行到 431 h 后完成镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体到紫硫镍矿-白铁矿集合体的转变(图 3f)。

根据等温动力学方程 Avrami 方程(式 1)计算

得到反应速率常数 k 及 Avrami 指数 n 并列于表 2。

$$\ln \ln [1/(1-y)] = n \ln k + n \ln t \tag{1}$$

其中 t 表示反应时间, y 为反应进度。

综上,可得以下结论:第一,通入硫化氢有利于反应的进行;第二,最佳反应温度为 125℃,温度过低(80℃)或过高(145℃)均不利于反应的进行;第三,磁黄铁矿的存在对该反应具有催化作用。

2.2 扫描电镜分析

反应前后的矿物扫描电镜背散射电子像示于图 4、5。由图可知:对于纯镍黄铁矿,反应前矿物质地均匀(图 4a);随着反应的进行,矿物颗粒从边缘开始逐渐转变为紫硫镍矿,反应物与产物之间具有非常明显的反应界面(图 4b);该界面随着反应的进行慢慢向中心移动,直到镍黄铁矿全部被交代成紫硫

表 2 反应速率常数及 Avrami 指数 n

Table 2 Reaction rate constants and Avrami index n			
温度(℃)	矿物(气氛)	$k(1/s)$	n
80	自然 PN(Ar 气)	5.8×10^{-8}	0.70
	自然 PN(Ar+H ₂ S 混合气)	3.0×10^{-7}	1.44
125	合成 PN	2.8×10^{-6}	2.05
	合成 PN+PO	2.08×10^{-5}	0.64
145	合成 PN	1×10^{-6}	2.22
	合成 PN+PO	5.1×10^{-6}	1.51

注:PN—镍黄铁矿;PO—磁黄铁矿。

镍矿而消失(图 4d)。此外,反应产物紫硫镍矿中存在大量树枝状微裂纹,并保留了原镍黄铁矿的形状及体积(图 4c)。

对于镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体,反应前镍黄铁矿以板状平行均匀分布于磁黄铁矿中(图 5a);随着

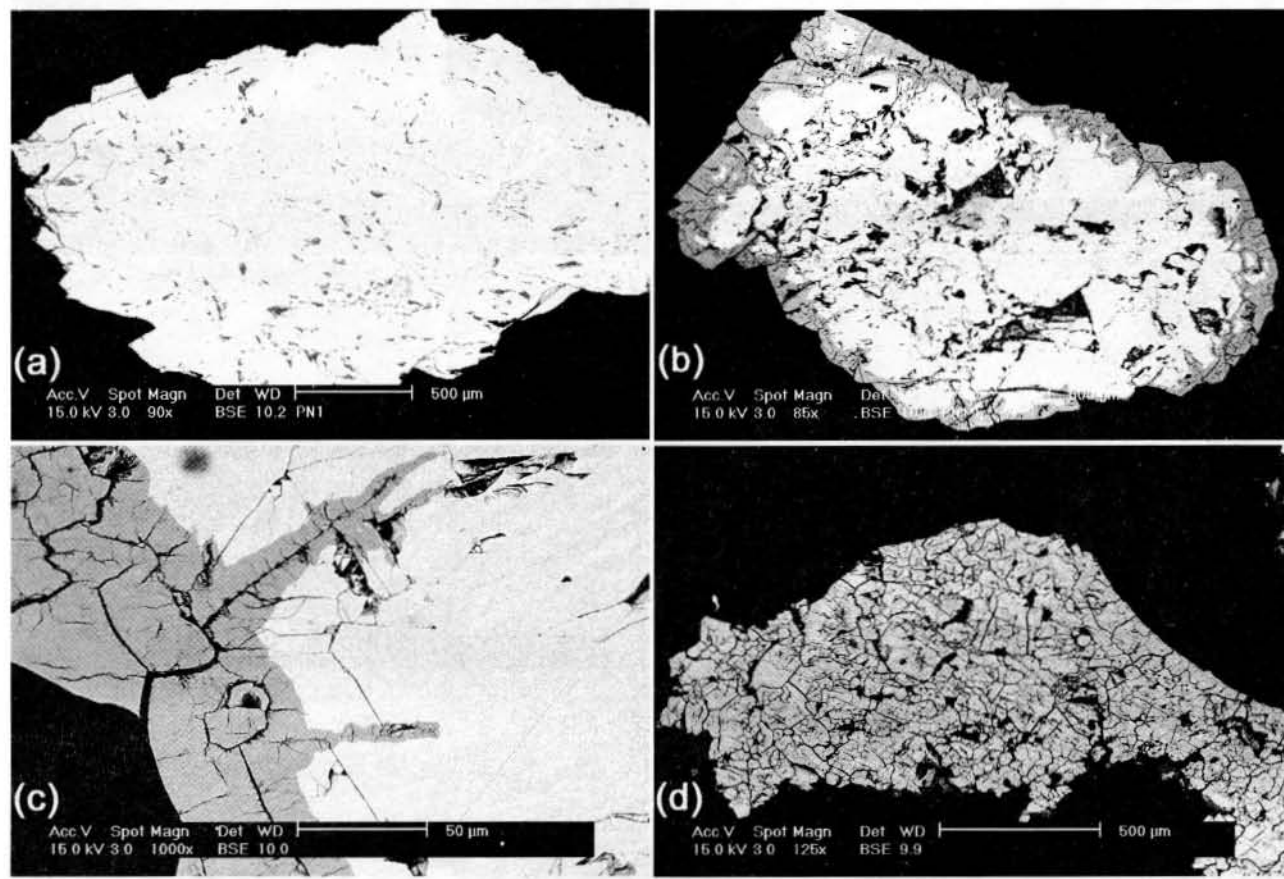


图 4 水热反应前后镍黄铁矿横断面的背散射电子像(该水热反应在 125℃, pH 值为 3.9 的醋酸缓冲溶液(0.2M)中进行)
Fig. 4 Backscattered images of the cross-section of pure pentlandite prior to and after hydrothermal alteration at 125 C in a pH 3.9 buffer solution (0.2 M acetic acid/sodium acetate)

(a)—反应前纯镍黄铁矿;(b)—反应 100 h 时矿物全图(边缘区镍黄铁矿已被紫硫镍矿交代);(c)—反应 100 h 时矿物边缘放大图(在紫硫镍矿相中可清晰观察到裂纹);(d)—反应 280 h 时镍黄铁矿被紫硫镍矿完全交代,并留下大量裂纹
(a)—pure pentlandite prior to reaction;(b)—after 100 h soaking (the border of the mineral grain has been altered to violarite while the inertial core keeps intact, indicating inward direction of this reaction);(c)—enlargement of a grain border after 100 h soaking (cracks can be clearly seen);(d)—after 280 h soaking (all pentlandite has been altered to violarite)

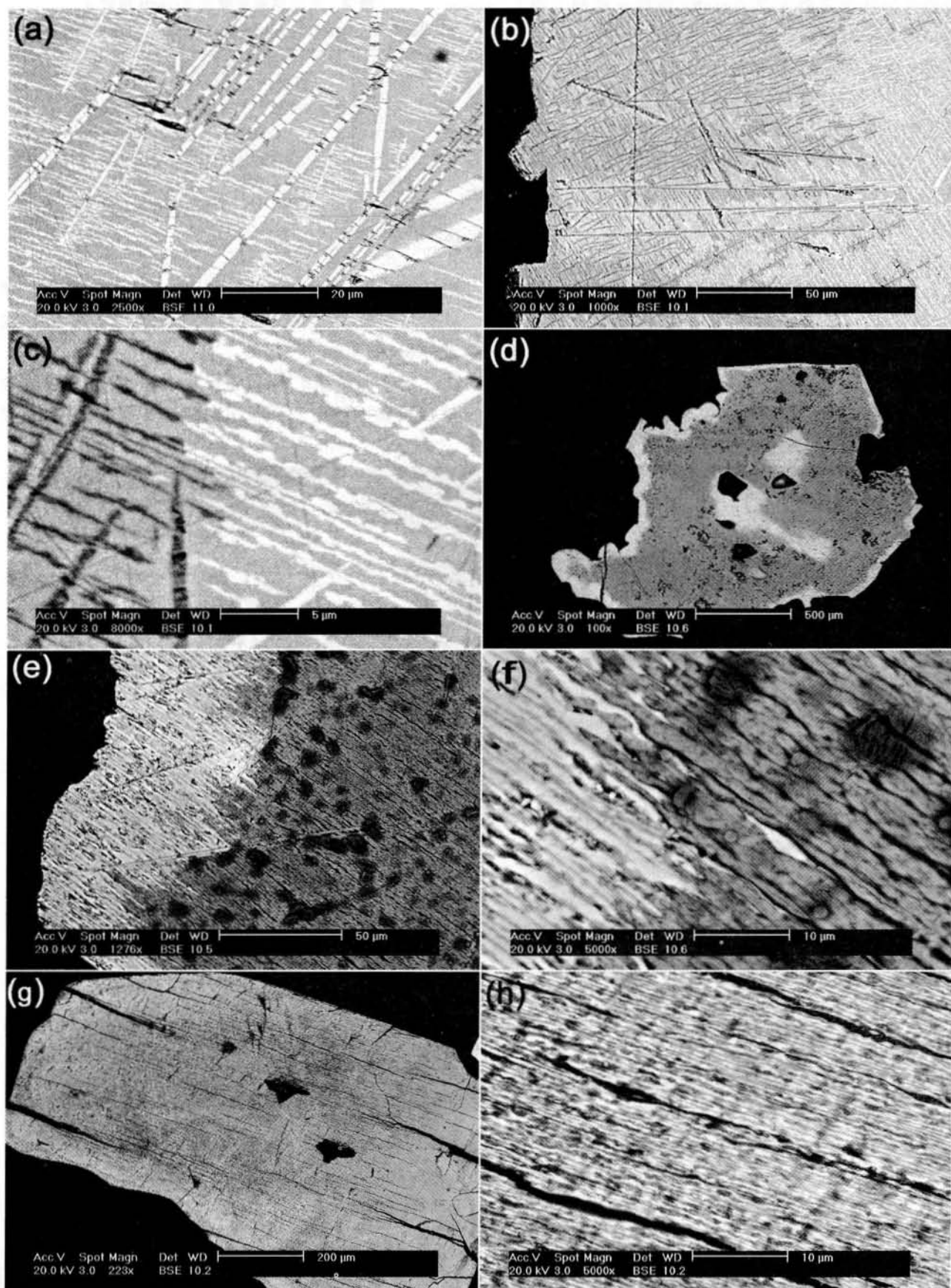


图 5 水热反应前后镍黄铁矿和磁黄铁矿集合体横断面的背散射电子像
(该水热反应在 125℃, pH 值为 3.9 的醋酸缓冲溶液(0.2M)中进行)

Fig. 5 Backscattered images of the cross-sections of pentlandite and pyrrhotite assemblage prior to and after hydrothermal alteration at 125℃ in a pH 3.9 buffer solution (0.2 M acetic acid/sodium acetate)

(a)—反应前镍黄铁矿板块(白色)平行均匀出溶并均匀分布于磁黄铁矿(灰色),形成矿物集合体;(b)—反应 24 h 时边缘处镍黄铁矿已被紫硫镍矿(黑色区域)交代,表明该反应由表及里进行;(c)—反应 24 h 时反应前沿(可见紫硫镍矿相中存在裂纹和气孔);(d)—镍黄铁矿被紫硫镍矿完全交代之后,白铁矿开始由里及表交代磁黄铁矿;中间深色区域表示紫硫镍矿和白铁矿集合体,边缘浅色区域表示紫硫镍矿和磁黄铁矿集合体;(e)—反应 112 h 时(白铁矿交代磁黄铁矿阶段)矿物边缘图;(f)—白铁矿交代磁黄铁矿反应前沿,旧裂纹扩大的同时伴有新裂纹和空洞的产生;图中灰色区为紫硫镍矿,深灰色区为白铁矿,浅色区为尚未反应的磁黄铁矿,而黑色区为裂纹和空洞;(g)—反应 183 h 时起始镍黄铁矿和磁黄铁矿集合体已完全被交代成紫硫镍矿和白铁矿集合体;(h)——完全反应后矿物集合体放大图,其中白色区为紫硫镍矿,灰色区为白铁矿,而黑色区为裂纹和空洞

(a)—Pentlandite and pyrrhotite assemblage prior to reaction; white dendritic pentlandite lamellas can be clearly seen in the grey pyrrhotite; (b)—part of pentlandite lamellas (near the grain border) have been transformed to violarite (dark phase) after 24 h soaking, indicating the inward direction of the pentlandite alteration; (c)—enlargement of the reaction front, showing cracks and pores in the violarite phase; (d)—after completion of pentlandite alteration, pyrrhotite phase starts to be altered to marcasite from inertial to the border while keeping violarite intact; grey area refers to violarite and marcasite assemblage whilst bright area stands for violarite and pyrrhotite assemblage; (e)—a view near the border of a mineral grain in the stage of pyrrhotite alteration (after 112 h soaking); (f)—an enlargement of reaction front in the stage of pyrrhotite alteration, within which previous introduced cracks become even wider and new cracks and holes are introduced; in this image, grey phase refers to violarite, dark grey phase stands for marcasite, bright phase represents unreacted pyrrhotite while dark area denotes cracks and holes; (g)—after 183h reaction, the initial pentlandite and pyrrhotite assemblage has been totally altered to violarite and marcasite assemblage; (h)—amplified view of completely altered assemblage; bright area refers to violarite phase, grey area stands for marcasite phase, whilst dark area represents cracks and holes

反应的进行,镍黄铁矿板块从边缘开始慢慢转变成紫硫镍矿并在紫硫镍矿中间产生树枝状裂纹(图 5b、c);镍黄铁矿交代完毕后,磁黄铁矿开始由中心慢慢向外被交代成白铁矿(图 5d),造成旧裂纹扩张并同时产生新裂纹及大量空洞(图 5e、f),交代残余中紫硫镍矿和白铁矿杂乱地混在一起,并被大量均匀分布的平行状裂纹分割(图 5g、h)。

3 讨论

3.1 形貌分析

本实验首次在温和水热环境下对浅生区镍黄铁矿到紫硫镍矿的交代反应进行实验室模拟。扫描电镜背散射电子像清楚地显示反应产物紫硫镍矿不仅可以完全替代镍黄铁矿,而且保留了镍黄铁矿原有的体积与形状,并同时产生大量微裂纹,表明此反应属于矿物替代反应。矿物替代反应具有普遍性,例如方沸石替代白榴石(Putnis et al., 1994),三水铝矿替代石英(Nahon et al., 1997),及羟基磷灰石替代氟磷酸钙(Rendón-Angeles et al., 2000a)等都具有类似的反应特征。

一般认为裂纹的产生归因于产物摩尔体积小于反应物而导致的体积收缩(Brenan, 1993; Rendón-Angeles et al., 2000b)。本实验由 Rietveld 最小二乘法拟合得到的晶胞参数表明,该交代反应造成的

体积收缩达 17.6(9)%,大致符合电镜观察到的裂纹体积。然而,体积收缩并非造成微裂纹的唯一原因,如方沸石替代白榴石的反应为—体积膨胀反应,产物仍然具有微裂纹特征(Putnis et al., 1994)。由此,我们认为矿物的溶解也是微裂纹产生的重要原因之一。产生的微裂纹成为流体侵入的渠道,从而使反应的继续深入进行成为可能。

对于镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体,反应的第一阶段与纯镍黄铁矿交代反应类似。反应第二阶段(即白铁矿交代磁黄铁矿)出现的新裂纹、旧裂纹宽化及空洞等现象可能是由矿物溶解所致。这是因为,白铁矿交代磁黄铁矿为—体积膨胀反应,由 Rietveld 最小二乘法拟合得反应后体积膨胀达 39.3(6)%,表明裂纹不可能源于体积收缩。另一个可能解释为白铁矿难于抛光导致矿物小颗粒在抛光过程中流失。这是因为该体积膨胀反应必然产生大量应力,矿物颗粒在外力作用下极易碎裂使应力得到释放。最终产物白铁矿与紫硫镍矿表现为杂乱混合的形貌,正是反应后期产生的大体积白铁矿挤压先前产物紫硫镍矿,造成两者位置的重排。

X-射线衍射谱中镍黄铁矿峰形尖锐,表明颗粒较大,晶体生长较为完美,而紫硫镍矿的峰形弥散,表明晶粒细小且晶体生长不完全(图 2),与浅生区紫硫镍矿具有类似的特征(Grguric, 2002)。

3.2 反应机理

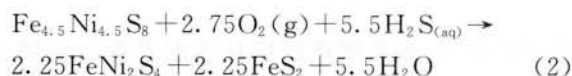
矿物替代反应显然无法用矿物反应中普遍适用的固相扩散反应机理解释,因为固相扩散反应通常不产生微裂纹(Etschmann et al., 2004; Wang et al., 2005)。事实上, ^{18}O 同位素指示研究表明,在此类反应过程中经历了所有化学键的断裂及重建过程(O'Neill, 1977; O'Neill et al., 1967)。而扫描电镜像清晰地显示反应由表及里进行,表明微裂纹的产生是流体与矿物直接作用的结果。由此可知紫硫镍矿产生之前存在相应的镍黄铁矿溶解的前驱过程,即该反应遵循溶解-再沉淀机理而不是固相金属离子扩散主导的反应。反应初始阶段,矿物表面与流体接触产生微裂纹,微裂纹随着反应的进行逐渐向前移动为流体的进一步侵入提供渠道,固态反应产物紫硫镍矿立即在反应界面处沉淀下来,多余的金属离子则由流体带走。在此,流体不仅积极参与反应,而且起反应前沿与主流体相之间传质媒介的作用。

假象得以产生,必然条件是溶解与沉淀两个过程必须耦合,即溶解速率与沉淀速率相等。对于该耦合机制的驱动力,上世纪 90 年代 Merino 等提出了一个晶粒/晶粒应力自调节机理(Wang et al., 1995; Nahon et al., 1997; Merino et al., 1998)。他们认为晶体在岩相中的生长空间有限,由此推测晶体生长必然产生局部应力;而该应力正是耦合溶解-再沉淀反应的驱动力,这是因为,应力的存在改变了周围流体的过饱和状态,使得流体对于反应物和产物的过饱和度降低,从而一方面提高了反应物溶解度及溶解速率,而另一方面提高了产物的溶解度,降低了沉淀速率,由此,溶解速率与沉淀速率朝相反方向变化直至相等,即溶解一定反应物的同时立即沉淀相同数量的产物,从而使体积形状得以保留。

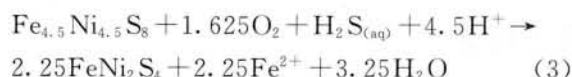
然而,Putnis(2002)在用 AFM 观察到角铅岩转变成白铅矿的耦合溶解-再沉淀反应是一个无应力反应后,指出此类反应还可在无应力场存在时发生。本实验中,产物紫硫镍矿的体积较镍黄铁矿小,由镍黄铁矿溶解提供的空间足以紫硫镍矿的生长所需,从而该过程不存在由产物生长导致的应力场,因此,流体过饱和度的变化应有别的因素。在本实验中,考虑到反应矿物与流体的比例及流体的更换频率,可认为矿物在流体主体相中远未到达饱和状态。事实上,每次反应后均没有在从高温降到室温的主流体相中发现沉淀。然而紫硫镍矿的沉淀要求反应界

面处流体相对于紫硫镍矿处于过饱和状态,由此推测反应前沿处的流体状态,无论是成分,或是相对于矿物的饱和度及氧化还原气氛等,均与主体相有很大区别。Putnis 等(2005)采用实时相移干涉技术清晰地观察到,在 KBr-KCl 矿物替代反应中,反应界面处流体性质与主体相不同。有报道证实流体的过饱和度对气孔的尺寸十分敏感,流体在小尺寸气孔中拥有较高的过饱和状态(Putnis et al., 1995)。本实验中,我们初步推测反应界面处镍黄铁矿的溶解产生的微空隙控制了反应前沿流体的过饱和状态,该状态导致镍黄铁矿的溶解速率与紫硫镍矿沉淀速率相等,从而达到耦合效应。

热动力学性质表明镍黄铁矿交代反应在酸性强还原环境下进行(图 6)。80℃ 反应条件下以 Fe 的硫化物(即热动力学上稳定的黄铁矿 FeS_2)作为 Fe 沉淀形式, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 作为溶液中 S 的存在形式,氧气作为氧化剂,并采用自然界最稳定镍黄铁矿组成 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ 及紫硫镍矿组成 FeNi_2S_4 ,该反应可写成:



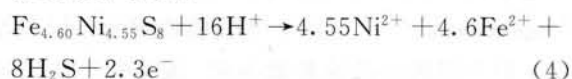
由以上反应方程式可知,紫硫镍矿交代镍黄铁矿的反应与 pH 值无关。这似乎与 80℃ 反应符合。然而在 SEM 背散射电子成像中并没有发现任何除紫硫镍矿以外的沉淀,而且反应后流体中也没有任何沉淀,因此我们设想多余的 Fe 以离子的形态被流体带走:



从该反应式可知高 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 浓度及低 pH 值有利于反应的进行。前者已经在 80℃ 反应中得到证实。虽然 80℃ 反应对 pH 不敏感,初步的 125℃ 实验发现反应速率的提高确实可在低 pH 值条件下实现(未发表数据)。

显然,125℃ 及 145℃ 实验表明,该反应在不提供额外 H_2S 的情况下也可顺利进行。由其耦合机制,我们推测该反应可表示为由 3 个基元反应组成的总包反应(纯镍黄铁矿为例,其中镍黄铁矿与产物紫硫镍矿组成为电子探针分析值),即先是镍黄铁矿溶解,之后紫硫镍矿在镍黄铁矿的溶解点沉淀,释放的电子由溶氧还原反应平衡。

镍黄铁矿溶解:



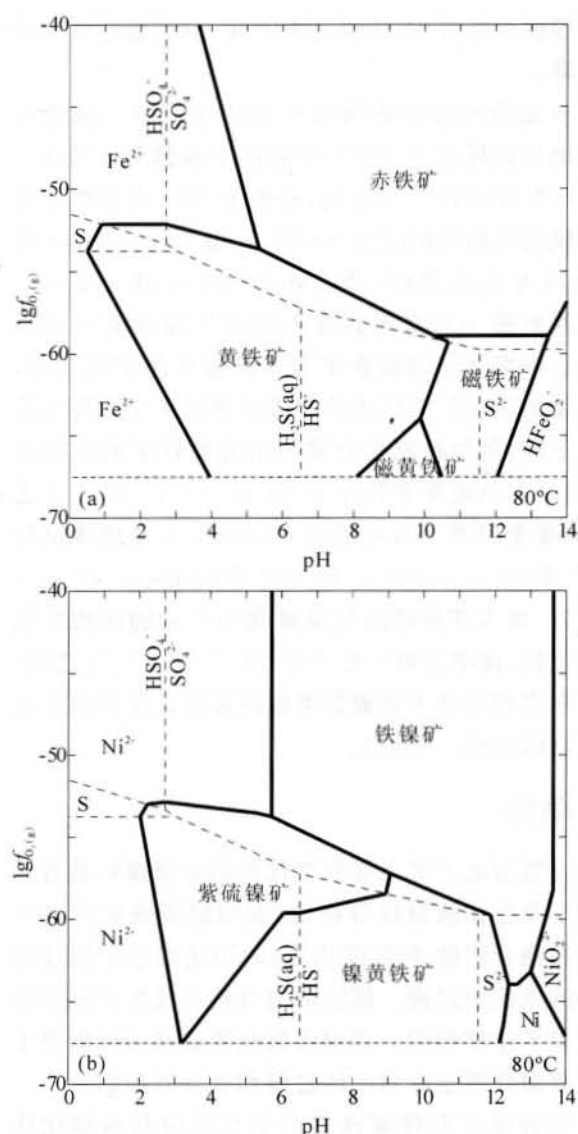


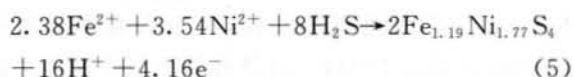
图 6 铁硫化物(a)及镍铁硫化物(b)在 80℃的 $\lg f_{O_2(g)}$ —pH 图(表明各矿物的溶解度及稳定区相互关系)

Fig. 6 $\lg f_{O_2(g)}$ vs. pH diagrams illustrating the solubility and phase relationships among Fe-sulfides (a) and Fe-Ni-sulfides (b) at 80℃

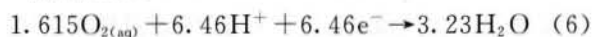
虚线表示 S 元素亚图,其中 S 的总活度为 10^{-3} 。构建(b)图时假设参与形成镍硫化物的铁硫化物来源于(a)图中相应区域。紫硫镍矿相对于方硫镍矿及辉镍矿处于亚稳态,因此后两种矿物在计算时未作考虑

Thin dashed lines on the diagrams show the sub-diagram for sulfur (activity of sulfur species = 10^{-3}). The diagram (b) was built assuming that the Fe involved in the reactions among Ni-bearing minerals is taken from the dominant species in the diagram (a). Violarite is metastable relative to vaesite and polydymite, so these two minerals were not considered

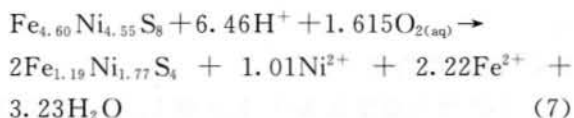
紫硫镍矿沉淀:



溶氧还原:

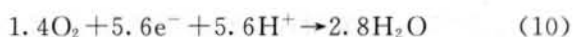
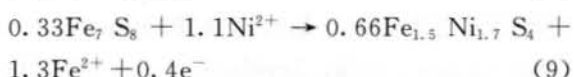
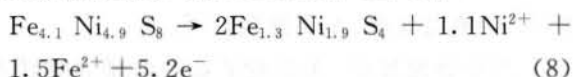


总包反应:



3.3 磁黄铁矿的作用

鉴于镍黄铁矿-磁黄铁矿集合体反应速率明显大于纯镍黄铁矿,可以认为磁黄铁矿对镍黄铁矿交代反应具有催化作用。有文献称磁黄铁矿参与了镍黄铁矿的交代反应,且有部分磁黄铁矿在此过程中被转变成紫硫镍矿(Keele et al., 1974):



该机理似乎解释了磁黄铁矿的催化作用,因为磁黄铁矿消耗了镍黄铁矿交代反应所产生的镍离子,从而使反应(8)朝有利于正反应方向进行。然而本实验 XRD 定量分析表明磁黄铁矿含量在镍黄铁矿交代反应过程中几乎保持恒定(图 3 e 和 f),即使有少量损失也不足以配平上述反应中反应 1 摩尔镍黄铁矿所需的 0.33 摩尔磁黄铁矿;此外,对部分溶液样品进行的原子吸收光谱(AAS)分析显示溶液中镍离子含量较高,例如对 125℃ 反应 24 h 后的溶液样品进行分析表明,镍离子与铁离子浓度分别为 2.25×10^{-6} 和 3.15×10^{-6} (注意部分铁离子最后转变为氧化铁沉淀故其浓度较由总包反应计算的理论值低),由此表明没有进行式(9)的反应。观察电镜照片发现转变区与紫硫镍矿邻接的磁黄铁矿具有裂纹状形貌,表明部分磁黄铁矿可能在此过程中溶于缓冲溶液并被带入流体主相(图 5 c);磁黄铁矿的溶解产生裂纹为流体的侵入和传质过程的加速提供了渠道,从而加速了反应的进程。

磁黄铁矿交代反应恰恰发生在紫硫镍矿完全交代镍黄铁矿之后,这可能是由两个反应中反应物与产物之间的结构匹配度不同引起。Misra 等(1974)对部分被紫硫镍矿交代的镍黄铁矿进行单晶 X-射线衍射后发现紫硫镍矿具有与镍黄铁矿相同的晶体取向,且两者同属 32 硫原子立方紧密堆积结构,而

磁黄铁矿与白铁矿的晶体结构迥然不同,前者属于 NiAs 型六方紧密堆积结构,而后者属于斜方晶系 (Misra et al., 1974)。通常晶体更易于在与之结构相似的晶体表面成核然后结晶(能垒小)。显然相对于镍黄铁矿交代反应,白铁矿交代磁黄铁矿需要克服更高的能垒,从而导致镍黄铁矿交代反应的优先性。

3.4 反应动力学

虽然反应温度从 80℃ 上升到 125℃ 使反应速率有相当程度的提高(表 2),但继续升高反应温度至 145℃ 反应速率反而下降,表明温度对该反应没有直接的促进作用。阿伦尼乌斯定律(式 11)在此似乎并不适用,因为由式计算得活化能为负值。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (11)$$

其中 k 为反应速率, E_a 为反应活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为指数前项。

大量研究显示,无论是矿物溶解动力学还是沉淀动力学均符合阿伦尼乌斯规律(Rimstidt et al., 1980; Lasaga, 1998; Arvidson et al., 1999; Ganor et al., 2005)。本实验现象原因可能有二:其一,这可能与该反应的耦合溶解-再沉淀机理有关。阿伦尼乌斯定律适用于基元反应,对总包反应仅说明速率与温度的大致关系,而由耦合溶解-再沉淀机理知镍黄铁矿的交代反应是由 3 个基元反应(式 4, 5, 6)组成的总包反应(式 7),因此反应速率应取决于最慢的步骤。本文推测镍黄铁矿的溶解速率随温度升高而提高,而紫硫镍矿的沉淀速率随温度升高而降低。这是因为,一方面沉淀反应(式 5)包括新键及新晶体的形成,为一放热反应,由热力学知升高温度必然不利于反应的进行;另一方面,文献中对矿物沉淀动力学研究均采用了过饱和溶液,与本实验有着较大的区别(Arvidson et al., 1999),本实验中升高温度提高了紫硫镍矿的溶解度从而使流体的过饱和度下降。因此,我们认为在低温段(实验中 125℃ 以下)镍黄铁矿的溶解速率较低,而紫硫镍矿的沉淀速率较高,总包反应速率取决于镍黄铁矿的溶解速率;当温度超过 125℃ 时,紫硫镍矿的沉淀速率大大下降,成为该温度段反应速率的决定步骤,从而总包反应速率随温度升高而降低。其二,该现象可能与传质过程有关。流体在微裂纹中的传质过程受到裂纹大小的影响,小尺寸微裂纹将严重限制流体在其中的流动,从而有可能成为制约反应顺利进行的重要因素。矿物在较高温度反应时受到周围流体压力较大(125℃ 约为 2.32 bar, 145℃ 约为 4.12 bar),导

致微裂纹尺寸收缩,传质速率下降,引起总包反应速率下降。

从地质时标讲镍黄铁矿交代反应是一快速反应。例如该反应在 125℃ 下的速率常数介于 $2.8 \times 10^{-6} \sim 2.08 \times 10^{-5}/s$ 之间,外推至 20℃ 在自然界中完成该反应的时间仅为 5~10 a,这与 Michener 等在 1944 年的发现相一致(Michener et al., 1944)。他们在暴露于加拿大北安大略湖气候环境下 25 a 的岩心中发现了镍黄铁矿与紫硫镍矿的交代现象。硫化物的固相扩散反应速率较镍黄铁矿交代反应有较大下降,例如单硫化物出溶镍黄铁矿的反应在 200℃ 左右的速率常数介于 $6 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}/s$ 之间,外推至自然界反应温度(<100℃),完成该反应需要 3000~30000 a 时间(Etschmann et al., 2004)。而大部分硅酸盐或氧化物矿物的固相反应速率更慢,速率常数一般介于 $10^{-10} \sim 10^{-15}/s$ 之间,通常在自然环境下完成该类反应需要几千年至上亿年时间(Putnis, 1992)。

4 结论

背散射电子像观察到交代产物紫硫镍矿具有颗粒细小及存在微裂纹等特征,表明镍黄铁矿交代反应遵循耦合溶解-再沉淀机理,而不是固态扩散过程主导的电化学过程。该特征与自然界浅生矿床中的紫硫镍矿非常相似。其耦合机制的驱动力可能源于反应界面处微空隙对流体过饱和状态的控制。

磁黄铁矿对镍黄铁矿的交代反应具有催化作用,原因初步分析为磁黄铁矿溶解产生的微裂纹为加速了流体的传质过程。

镍黄铁矿交代反应不遵循 Arrhenius 定律,反应速率在 125℃ 左右达到极大值。此现象一方面可能与该反应的耦合机制有关,低温段反应速率取决于镍黄铁矿的溶解速率,而在高温段则取决于紫硫镍矿的沉淀速率,另一方面高温引起的高压可能引起微裂纹收缩,从而降低流体的传质速率,导致交代反应速率的下降。

由 Avrami 方程计算得 80℃ 的反应速率常数介于 $5.8 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-7}/s$ 之间,125℃ 及 145℃ 速率常数分别介于 $2.8 \times 10^{-6} \sim 2.08 \times 10^{-5}/s$ 及 $1 \times 10^{-6} \sim 5.1 \times 10^{-6}/s$ 之间,远高于同温度下固相扩散反应的速率常数,表明该反应在地质时标上为一快速反应,并与自然界规律相一致。

致谢:感谢新加坡学生 Winnie Wann Lim 在 Adelaide 大学实习期间所做的部分实验工作。感谢

华东理工大学杨光同学检索中文文献时提供了便利。感谢匿名审稿人的宝贵修改意见。最后,本文第一作者特别感谢澳大利亚政府及 Adelaide 大学提供其攻读博士学位的全额奖学金。

参 考 文 献

- 曹昇生. 2005. 国内外镍工业现状及前景展望. 世界有色金属, 10: 67~71.
- 韩春明, 毛景文. 2002. 东天山晚古生代内生金属矿床类型和成矿作用动力学演化规律. 地质学报, 76(2): 222~234.
- 兰兴化. 2003. 世界镍市场的现状和展望. 世界有色金属, 6: 42~47.
- 骆华宝. 1994. 岩浆型铜镍矿床中紫硫镍矿的成因矿物学研究. 地质与勘探, 1: 38~40.
- Alsen N. 1925. Roentgenographische Untersuchungen der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen. Geologiska Föreningens i Stockholm Föreläsningar, 47: 19~73.
- Arvidson R S, Mackenzie F T. 1999. The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. American Journal of Science, 299: 257~288.
- Brenan J. 1993. Kinetics of fluorine, chlorine and hydroxyl exchange in fluorapatite. Chemical Geology, 110(1~3): 195~210.
- Brostigen G, Kjekshus A, Romming C. 1973. Compounds with the marcasite type crystal structure VIII. Redetermination of the prototype. Acta Chemica Scandinavica, 27(8): 2791~2796.
- Drebushchak V A, Kravchenko T A, Pavlyuchenko V S. 1998. Synthesis of pure pentlandite in bulk. Journal of Crystal Growth, 193: 728~731.
- Dunn J G, Howes V L. 1996. The oxidation of violarite. Thermochimica Acta, 283: 305~316.
- Etschmann B, Pring A, Putnis A, Grguric B A, Studer A. 2004. A kinetic study of the exsolution of pentlandite (Ni, Fe)₉S₈ from the monosulfide solid solution (Fe, Ni) S. American Mineralogist, 89(1): 39~50.
- Francis C A, Fleet M E, Misra K, Craig J R. 1976. Orientation of exsolved pentlandite in natural and synthetic nickeliferous pyrrhotite. American Mineralogist, 61: 913~920.
- Ganor J, Huston T J, Walter L M. 2005. Quartz precipitation kinetics at 180°C in NaCl solutions—Implications for the usability of the principle of detailed balancing. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(8): 2043~2056.
- Grguric B A. 2002. Hypogene violarite of exsolution origin from Mount Keith, Western Australia: field evidence for a stable pentlandite-violarite tie line. Mineralogical Magazine, 66(2): 313~326.
- Hunter B A. 1997. IUCr Powder Diffraction 21, 22. Rietica 1. 7. 7.
- Keele R A, Nickel E H. 1974. The geology of a primary millerite-bearing sulfide assemblage and supergene alteration at the Otter Shoot, Kambalda, Western Australia. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 69(7): 1102~1117.
- Kelly D P, Vaughan D J. 1983. Pyrrhotite-pentlandite ore textures: a mechanistic approach. Mineralogical Magazine, 47: 453~463.
- Labotka T C, Cole D R, Fayek M, Riciputi L R, Stadermann F J. 2004. Coupled cation and oxygen-isotope exchange between alkali feldspar and aqueous chloride solution. American Mineralogist, 89: 1822~1825.
- Lasaga A C. 1998. Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press.
- Merino E, Dewers T. 1998. Implication of replacement for reaction-transport modelling. Journal of Hydrology, 209: 137~146.
- Michener C E, Yates A B. 1944. Oxidation of primary nickel sulfides. Economic Geology, 39: 506~514.
- Misra K C, Fleet M E. 1974. Chemical composition and stability of violarite. Economic Geology, 69: 391~403.
- Nahon D, Merino E. 1997. Pseudomorphic replacement in tropical weathering: evidence, geochemical consequences, and kinetic-rheological origin. American Journal of Science, 297: 393~417.
- Naldrett A J, Craig J R, Kullerud G. 1967. The central portion of the Fe-Ni-S system and its bearing on pentlandite exsolution in iron-nickel sulfide ores. Economic Geology, 62: 826~847.
- Nickel E H. 1973. Violarite—a key mineral in the supergene alteration of nickel sulphide ores. Australia I. M. M. Conference, 111~116. Australia Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, Australia.
- Nickel E H, Ross J R, Thornber M R. 1974. The supergene alteration of pyrrhotite-pentlandite ore at Kambalda, Western Australia. Economic Geology, 69: 93~107.
- O'Neill J R. 1977. Stable isotope in mineralogy. Physics and Chemistry of Minerals, 2: 105~123.
- O'Neill J R, Taylor H P. 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. American Mineralogist, 52: 1414~1437.
- Pearson A D, Buerger M J. 1956. Confirmation of the crystal structure of pentlandite. American Mineralogist, 41(9~10): 804~805.
- Putnis A. 1992. Introduction to mineral science. Cambridge: Cambridge University Press.
- Putnis A, Mauthe G. 1994. The microstructure of analcime phenocrysts in igneous rocks. European Journal of Mineralogy, 6: 627~632.
- Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. Mineralogical Magazine, 66(4): 689~708.
- Putnis A, Prieto M, Fernandez-Diaz L. 1995. Fluid supersaturation and crystallization in porous media. Geological Magazine, 132(1): 1~13.
- Putnis C V, Tsukamoto K, Nishimura Y. 2005. Direct observation of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. American Mineralogist, 90: 1909~1912.
- Rendón-Angeles J C, Yanagisawa K, Ishizawa N, Oishi S. 2000a. Conversion of calcium fluorapatite into calcium hydroxyapatite under alkaline hydrothermal conditions. Journal of Solid State Chemistry, 151: 65~72.
- Rendón-Angeles J C, Yanagisawa K, Ishizawa N, Oishi S. 2000b. Effect of metal ions of chlorapatites on the topotaxial replacement by hydroxyapatite under hydrothermal conditions. Journal of Solid State Chemistry, 154: 569~578.
- Richardson S, Vaughan D J. 1989. Surface alteration of pentlandite and spectroscopic evidence for secondary violarite formation. Mineralogical Magazine, 53: 213~222.
- Rimstidt J D, Barnes H L. 1980. The kinetics of silica-water reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44: 1683~1699.
- Thornber M R. 1975. Supergene alteration of sulphides. I. A

- chemical model based on massive nickel sulphide deposits at Kambalda, Western Australia. *Chemical Geology*, 15: 1~14.
- Thornber M R. 1983. Mineralogical and electrochemical stability of the nickel-iron sulphides-pentlandite and violarite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 13: 253~267.
- Vaughan D J, Craig J R. 1985. The crystal chemistry of iron-nickel thiospinels. *American Mineralogist*, 70: 1036~1043.
- Wang H, Pring A, Ngothai Y, O'Neill B. 2005. A low-temperature kinetic study of the exsolution of pentlandite from the monosulfide solid solution using a refined Avrami method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 415~425.
- Wang Y, Wang Y, Merino E. 1995. Dynamic weathering model: constraints required by coupled dissolution and pseudomorphic replacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1559~1570.
- Warner T E, Rice N M, Taylor N. 1992. An electrochemical study of the oxidative dissolution of synthetic pentlandite in aqueous media. *Hydrometallurgy*, 31: 55~90.

Kinetics and Mechanism of Hydrothermal Alteration from Pentlandite to Violarite

XIA Fang¹⁾, CHEN Guorong²⁾, Allan PRING³⁾, Joël BRUGGER³⁾, Yung NGOTHAI¹⁾,
Brain O'NEILL¹⁾, Chris COLBY¹⁾, Christophe TENAILLEAU³⁾, WANG Haipeng⁴⁾, YANG Yunxia²⁾

1) School of Chemical Engineering, University of Adelaide, Adelaide, SA 5005, Australia

2) Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China

3) Department of Mineralogy, South Australian Museum, North Terrace, Adelaide, SA 5000, Australia

4) BHP Billiton Innovation, 1/18 Vale Street, Birmingham Gardens, NSW 2287, Australia

Abstract

The kinetics and mechanism of the hydrothermal alteration from pentlandite $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ to violarite $(\text{Ni, Fe})_3\text{S}_4$ has been studied by a series of experiments. High purity natural pentlandite, synthetic pure pentlandite or synthetic pentlandite/pyrrhotite assemblages were utilized as the starting minerals. The minerals were reacted with a 0.2 M acetic acid/sodium acetate buffer (pH 3~5) at temperatures ranging from 80°C to 145°C. The reaction progresses were monitored by Rietveld quantitative phase analysis based on X-ray diffraction data. At 80°C, the reaction took 792 h to transform 20(4)% pentlandite to violarite. This rate was improved by adding small amount of hydrogen sulfide gas into the buffer, as 40(4)% pentlandite was altered after an identical time. At 125°C, the reaction took 168 h to reach completion for pure pentlandite. This process was catalyzed by pyrrhotite as the reaction time was reduced to 68 h for pentlandite in pentlandite/pyrrhotite assemblage, with marcasite produced after further soaking. The catalytic role of pyrrhotite is probably due to its dissolution, which provides large surface area as well as cracks for easier mass transfer. The classic Arrhenius rule does not apply to the kinetics as the reaction rate slowed down when increase the temperature from 125°C to 145°C. The rate constants derived from Avrami equation range from $5.8 \times 10^{-8}/\text{s}$ to $3.0 \times 10^{-7}/\text{s}$ for reactions at 80°C, $2.8 \times 10^{-6}/\text{s}$ to $2.08 \times 10^{-5}/\text{s}$ for 125°C, and $1 \times 10^{-6}/\text{s}$ to $5.1 \times 10^{-6}/\text{s}$ for 145°C. These rate constants are far excess those for solid-state diffusion controlled reactions, and indicate a rapid reaction on the geological time scale. Textual evolutions during the reaction were monitored by observing backscattered images of cross-sections of minerals prior to and after reactions. Fine-grained violarite crystals with micro-crack feature have been observed, indicating a coupled dissolution-reprecipitation mechanism rather than a solid state diffusion controlled mechanism. This mechanism is probably driven by the reaction front which controls the saturation state of the fluid.

Key words: hydrothermal reaction; replacement reaction; kinetics; pentlandite; violarite; pyrrhotite