

有色金属矿物及其冶炼方法

谢刚 俞小花 李永刚 编著



科学出版社

有色金属矿物及其冶炼方法

谢 刚 俞小花 李永刚 编著

科 学 出 版 社

北 京

前 言

中国经济的快速发展,直接带动了我国有色金属工业的快速发展。同时也使我国现有的可有效利用的有色金属矿产资源日益减少,为满足有色工业的生产和发展要求,获得稳定和多样的资源以及科学经济的冶炼方法已成为有色金属工业面临的迫切问题。本书试图通过对铜、铅、锌、锡、镍、铝、镁、钛八种金属的矿物及冶炼方法的系统介绍,能够对冶炼工作者的科研工作有一定的参考和启示作用。此外,本书也可以作为高等院校矿物工程和冶金工程专业本科生、研究生的参考书。

本书简明介绍了铜、铅、锌、锡、镍、铝、镁、钛八种金属在自然界中存在的主要矿物及其基本性质,金属及其化合物的基本性质、用途和消费量,金属的具体冶炼方法。在介绍各种金属的传统冶炼方法的同时,也注意介绍近年来出现的一些冶金新技术,以及在此方面的具体研究进展。

本书由昆明理工大学谢刚教授、俞小花博士和昆明冶金研究院李永刚高工编著。其中李永刚编写第3、4章,俞小花编写第1、2、5、7章,谢刚编写第6、8章并担任全书的校稿和修改工作。此外,李荣兴研究员,研究生杨妮、侯彦青、何恩、刘志东、唐慧鑫、彭如振、姚云、田林、方宁等同学在资料的收集,书稿的打字、排版,图表的绘制等方面做了大量的工作。对于所有对本书提供资料、宝贵意见和建议、帮助的各方人士,借此一并表示诚挚的谢意。

由于有色金属的种类繁多,其矿物结构及冶炼方法等都较复杂,再加上有些冶炼工艺缺乏实践经验,本书不妥和错误之处在所难免,恳请读者批评指正!

编 者

2011年5月

目 录

前言

第 1 章 铜的矿物及冶炼方法	1
1.1 铜的矿物	1
1.1.1 自然铜 copper	1
1.1.2 黄铜矿 chalcopyrite	2
1.1.3 方黄铜矿 cubanite	3
1.1.4 斑铜矿 bornite	3
1.1.5 辉铜矿 chalcocite	4
1.1.6 铜蓝 covellite	4
1.1.7 黝铜矿 tetrahedrite	5
1.1.8 砷黝铜矿 tennantite	6
1.1.9 硫砷铜矿 enargite	6
1.1.10 赤铜矿 cuprite	7
1.1.11 黑铜矿 Tenorite	7
1.1.12 蓝铜矿 azurite	8
1.1.13 孔雀石 malachite	8
1.1.14 硅孔雀石 chrysocolla	9
1.1.15 氯铜矿 atacamite	10
1.1.16 水胆矾 brochantite	10
1.1.17 胆矾 chalcantinite	10
1.2 铜矿资源	11
1.2.1 世界铜资源	11
1.2.2 中国铜资源	12
1.2.3 中国铜资源特点	13
1.3 铜及其主要化合物的物理化学性质	13
1.3.1 铜的主要物理化学性质	13
1.3.2 铜的主要化合物及其性质	15
1.3.3 铜的用途	17
1.4 铜的冶炼方法	18
1.4.1 铜的火法冶炼	20

1.4.2 铜的湿法冶炼	37
参考文献	47
第2章 铅的矿物及冶炼方法	49
2.1 铅的矿物	49
2.1.1 自然铅 lead	49
2.1.2 方铅矿 galena	50
2.1.3 脆硫锑铅矿 jamesonite	50
2.1.4 硫锑铅矿 boulangerite	51
2.1.5 车轮矿 bournonite	51
2.1.6 白铅矿 cerussite	52
2.1.7 铅矾 anglesite	53
2.1.8 铬铅矿 crocoite	54
2.1.9 钼铅矿 wulfenite	54
2.1.10 钒铅矿 vanadinite	55
2.1.11 铅丹 minium	55
2.1.12 砷铅石 mimetite	56
2.1.13 磷氯铅矿 pyromorphite	56
2.1.14 钒铅锌矿 descloizite	56
2.1.15 块黑铅矿 plattnerite	57
2.2 铅矿资源	57
2.3 铅及其主要化合物的物理化学性质	58
2.3.1 铅的主要物理化学性质	58
2.3.2 铅的主要化合物及其性质	59
2.3.3 铅的用途及其消费	61
2.4 铅的冶炼方法	62
2.4.1 铅的火法冶金	62
2.4.2 铅的湿法冶金	87
参考文献	97
第3章 锌的矿物及冶炼方法	100
3.1 锌的矿物	100
3.1.1 自然锌 zinc	100
3.1.2 闪锌矿 sphalerite	100
3.1.3 菱锌矿 smithsonite	101
3.1.4 水锌矿 hydrozincite	102
3.1.5 纤锌矿 wurtzite	102

3.1.6 红锌矿 zincite	103
3.1.7 异极矿 hemimorphite	103
3.1.8 硅锌矿 willemite	104
3.1.9 水砷锌矿 adamite	104
3.2 锌矿资源	105
3.3 锌及其主要化合物的物理化学性质	106
3.3.1 锌的主要物理化学性质	106
3.3.2 锌的主要化合物及其性质	107
3.3.3 锌的用途及其消费量	107
3.4 锌的冶炼方法	108
3.4.1 火法炼锌工艺	108
3.4.2 湿法炼锌工艺	110
3.4.3 其他炼锌方法	146
参考文献	148
第4章 锡的矿物及冶炼方法	152
4.1 锡的矿物	152
4.1.1 自然锡 tin	152
4.1.2 锡石 cassiterite	152
4.1.3 黑锡矿 romarchite	153
4.1.4 羟锡石 hydroromarchite	154
4.1.5 钼锡矿 thoreaulite	154
4.1.6 硼钙锡石 nordenskioldine	154
4.1.7 马来亚石 malayaite	155
4.1.8 硫锡矿 herzenbergite	155
4.1.9 黝锡矿 stannine	155
4.1.10 圆柱锡矿 cylindrite	156
4.1.11 硫锡铅矿 teallite	156
4.1.12 辉锑锡铅矿 franckeite	156
4.1.13 二硫锡矿 berndtite	156
4.1.14 斜方硫锡矿 ottemannite	157
4.1.15 水镁锡矿 schoenfliesite	157
4.1.16 锌黄锡矿 kesterite	157
4.1.17 镉黄锡矿 cernyite	158
4.1.18 蔷薇黄锡矿 rhodostannite	158
4.2 锡矿资源	158

4.2.1	世界锡矿资源	159
4.2.2	中国锡矿资源	159
4.3	锡及其主要化合物的物理化学性质	160
4.3.1	锡的主要物理化学性质	160
4.3.2	锡的主要化合物及其性质	161
4.3.3	锡的用途	165
4.4	锡的冶炼方法	165
4.4.1	锡精矿的炼前处理	166
4.4.2	锡精矿的还原熔炼	168
4.4.3	富渣的熔炼	174
4.4.4	锡的火法精炼	176
4.4.5	粗锡的电解精炼	183
	参考文献	186
第5章	镍的矿物及冶炼方法	188
5.1	镍的矿物	188
5.1.1	自然镍 nickel	189
5.1.2	针镍矿 millerite	189
5.1.3	镍黄铁矿 pentlandite	189
5.1.4	方硫镍矿 vaesite	190
5.1.5	硫镍矿 polydymite	190
5.1.6	紫硫镍矿 violarite	191
5.1.7	砷镍矿 maucherite	191
5.1.8	红砷镍矿 niccolite	192
5.1.9	辉砷镍矿 gersdorffite	192
5.1.10	绿镍矿 bunsenite	193
5.1.11	镍华 Annabergite	193
5.1.12	镍磁铁矿 trevorite	193
5.1.13	镍矾 retgersite	194
5.1.14	碧矾 morenosite	194
5.1.15	翠镍矿 zaraitite	194
5.1.16	镍滑石 willemseite	194
5.1.17	富镍绿泥石 nimite	195
5.1.18	含镍磁黄铁矿 Ni-pyrrhotite	195
5.1.19	镍蛇纹石 genthite	195
5.2	镍矿资源	196

5.2.1	世界镍资源	196
5.2.2	中国镍资源	196
5.3	镍及其主要化合物的物理化学性质	197
5.3.1	镍的主要物理化学性质	197
5.3.2	镍的主要化合物及其性质	198
5.3.3	镍的用途	198
5.4	镍的冶炼方法	199
5.4.1	镍的火法冶金	200
5.4.2	镍的湿法冶金	213
	参考文献	227
第6章	铝的矿物及冶炼方法	230
6.1	铝的矿物	230
6.1.1	自然铝 aluminium	230
6.1.2	铝土矿 bauxite	231
6.1.3	莫来石 mullite	233
6.1.4	霞石 nepheline; nephelite	234
6.1.5	高岭石 kaolinite	234
6.1.6	明矾石 alunite	235
6.1.7	刚玉 corundum	236
6.1.8	红柱石 andalusite	236
6.1.9	蓝晶石 kyanite	237
6.1.10	水铝英石 allophone	238
6.1.11	石榴石 garnet	238
6.1.12	斜长石 plagioclase	239
6.1.13	白榴石 leucite	239
6.1.14	绢云母 sericite	240
6.1.15	硅线石 sillimanite	240
6.1.16	磷铝锶石 goyazite	241
6.2	铝矿资源	241
6.2.1	世界铝资源	241
6.2.2	中国铝资源	243
6.3	铝及其主要化合物的物理化学性质	243
6.3.1	铝的主要物理化学性质	243
6.3.2	铝的主要化合物及其性质	245
6.3.3	铝的用途	245

6.4	铝的冶炼方法	246
6.4.1	氧化铝生产	246
6.4.2	铝电解生产	258
	参考文献	273
第7章	镁的矿物及冶炼方法	276
7.1	镁的矿物	276
7.1.1	菱镁矿 magnesite	276
7.1.2	白云石 dolomite	278
7.1.3	水氯镁石 bischofite	279
7.1.4	光卤石 carnallite	279
7.1.5	方镁石 periclase	280
7.1.6	水镁石 brucite	280
7.1.7	水菱镁矿 hydromagnesite	281
7.1.8	水纤菱镁矿 artinite	282
7.1.9	海水、盐湖水	282
7.2	镁矿资源	283
7.3	镁及其主要化合物的物理化学性质	283
7.3.1	镁的主要物理化学性质	283
7.3.2	镁的主要化合物及其性质	284
7.3.3	镁的用途及其消费量	285
7.4	镁的冶炼方法	286
7.4.1	熔盐电解法	286
7.4.2	热还原法	305
	参考文献	308
第8章	钛的矿物及冶炼方法	310
8.1	钛的矿物	310
8.1.1	钛铁矿 ilmenite	310
8.1.2	金红石 rutile	311
8.1.3	板钛矿 brookite	312
8.1.4	锐钛矿 anatase; octahedrite	312
8.1.5	钛磁铁矿 titanomagnetite	313
8.1.6	白钛石 leucoxene	314
8.1.7	钙钛矿 perovskite	314
8.1.8	榍石 sphene	314
8.2	钛矿资源	315

8.2.1 世界钛资源的储量及其分布	315
8.2.2 中国钛矿资源的分布	316
8.3 钛及其主要化合物的物理化学性质	317
8.3.1 钛的主要物理化学性质	317
8.3.2 钛的主要化合物及其性质	318
8.3.3 钛的用途	320
8.4 钛的冶炼方法	322
8.4.1 钛渣和人造金红石的生产	323
8.4.2 粗四氯化钛的生产	335
8.4.3 四氯化钛的精制	339
8.4.4 镁还原制取海绵钛	344
8.4.5 其他制取金属钛的方法	346
参考文献	350

彩图

第 1 章 铜的矿物及冶炼方法

铜是人类最早发现和应用的金属之一,据考证,西亚地区是世界上最早应用铜并掌握炼铜技术的地区。在靠近西亚的土耳其南部查塔尔萤克发现的含有铜粒的炉渣距今已有 9000~8000 年历史。我国是世界四大文明古国之一,大批出土文物表明,我国在夏代就进入了青铜时代,在甘肃马家窑文化遗址发现的青铜刀,距今已有 5000 年历史,湖北大冶铜绿山矿附近的古矿冶遗址距今已达 2700~2500 年。该矿址已出土 8 座炼铜竖炉,炉周边堆放着大量炼铜炉渣和金属铜。

铜是一种典型的亲硫元素,在自然界中主要形成硫化物,只有在强氧化条件下形成氧化物,而在还原条件下可形成自然铜。

1.1 铜的矿物

目前,在地壳上已发现铜矿物和含铜矿物共计 250 多种,主要是硫化物及其类似的化合物和铜的氧化物、自然铜以及铜的硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐类等矿物。其中,能够适合目前选冶条件,可作为工业矿物原料的有 16 种。其中,自然元素:自然铜。铜的硫化物:黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、铜蓝、方黄铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿、硫砷铜矿。铜的氧化物:赤铜矿、黑铜矿。铜的硫酸盐、碳酸盐和硅酸盐矿物:孔雀石、蓝铜矿、硅孔雀石、水胆矾、氯铜矿等^[1-2]。

1.1.1 自然铜 copper (见彩图 1)

【组成与结构】自然铜是铜元素在自然界天然生成的各种片状、板状、块状集合体。元素符号为 Cu,理论上含金属铜应为 100%。原生自然铜常含少量或微量 Fe、Ag、Au、Hg、Bi、Sb、V、Ge 等元素,次生自然铜较为纯净。等轴晶系, $a_0 = 0.361\text{nm}$, $Z=4$ 。晶形多呈立方体、六八面体、四六面体,原子呈立方最紧密堆积,位于立方晶胞的角顶和各个面的中心,构成按立方面心排列的铜型结构。完好晶体少见,集合体常呈不规则树枝状、片状或扭曲的铜丝状、纤维状等。次生自然铜多呈粗糙的粉末状或片状、细脉状、致密块状等^[1-2]。

【物化性质】没有氧化过的自然铜表面为红色,具有金属光泽,但因为氧化的原因,通常自然铜会呈棕黑色或绿色,条痕铜红色,金属光泽,不透明;断口参差状;莫氏硬度 2.5~3;相对密度 8.4~8.95;具延展性;良好的导电性、导热性。溶于稀硝酸;加氨水溶液呈天蓝色。

【**光学性质**】显微镜下成玫瑰色，铜红色；反射光下显金属光泽，浅黄铜色；均质性^[3]。

【**鉴定特征**】铜红色，表面氧化膜棕黑色；密度大；延展性强。

【**产状与产地**】自然铜是地质作用中还原条件下的产物。形成于原生热液矿床；也形成于含铜硫化物矿床氧化带下部，常与赤铁矿、孔雀石、辉铜矿等伴生，由铜的硫化物还原而成。在氧化条件下不稳定，常转变为铜的氧化物和碳酸盐，如赤铜矿、黑铜矿、孔雀石、蓝铜矿等。我国湖北大冶、江西德兴、安徽铜陵、云南东川、四川会理等铜矿床氧化带有自然铜。美国有著名的上湖(lake superior)区自然铜矿床。

【**主要用途**】大量富集时可作为铜矿。

1.1.2 黄铜矿 chalcopyrite (见彩图 2)

【**组成与结构**】黄铜矿是一种铜铁硫化物矿物。化学式为 CuFeS_2 ，理论上含 Cu34.60%、Fe30.52%、S34.88% (这里均为质量分数，下同)。常含微量的 Ag、Au、Pt、Ni、Ti、Se、Te 等，大多为机械混入物。四方晶系， $a_0 = 0.524\text{nm}$ ， $c_0 = 1.032\text{nm}$ ， $Z=4$ 。晶体结构与闪锌矿、黝锡矿相似。晶体相对少见，晶形多呈四面体；集合体常呈不规则粒状、致密块状、肾状及葡萄状^[1-2]。

【**物化性质**】黄铜矿常呈黄铜色或绿黄色，常带有杂斑状锈色，条痕为微带绿的黑色，金属光泽，不透明；断口为参差状至贝壳状；莫氏硬度 3~4，性脆；相对密度 4.1~4.3；能导电；无发光性。溶于硝酸并析出硫；不溶于盐酸^[1-2]。

【**光学性质**】反射色为黄色；反射率：41.5(绿光)，40.5(橙光)，40(红光)；双反射不明显^[4]。

【**鉴定特征**】黄铜矿可以从它的颜色和条痕中鉴别出来；它和黄铁矿相像，但是硬度不如黄铁矿；它和金类似，但是硬度比金高，也比金脆，在野外很容易被误认为黄金，因此被称为愚人金(fool's gold)^[4]。

【**产状与产地**】黄铜矿是一种较常见的铜矿物，可形成于不同的环境下。但主要是热液作用和接触交代作用的产物，常形成具有一定规模的矿床；主要形成于铜镍硫化物矿床、斑岩铜矿床、接触交代铜矿床以及某些沉积成因(包括火山沉积)的层状铜矿床氧化带。黄铜矿易于氧化分解而转变为易溶于水的硫酸铜。后者与含碳酸的溶液作用时便形成孔雀石、蓝铜矿；与原生的硫化铜矿物作用，可形成次生斑铜矿、辉铜矿和铜蓝，形成铜的次生富集^[1-2]。

世界主要产地有中国的长江下游地区(包括大冶、九江、德兴、铜陵等)、川滇地区、山西南部中条山地区、甘肃的河西走廊、西藏高原；智利、南非、赞比亚、澳大利亚、英国的康沃尔郡、德国萨克森州的弗莱贝格、西班牙的力拓和美国蒙大拿州的比尤特等地^[1-2]。

【**主要用途**】在工业上，黄铜矿为炼铜及生产铜合金的主要原料；在宝石学领

域,它很少被单独利用,偶尔用做黄铁矿的代用品。另外,黄铜矿是彩石、砚石和玉石的组成成分^[1-2]。

1.1.3 方黄铜矿 cubanite(见彩图 3)

【组成与结构】方黄铜矿是一种铜和铁的硫化物矿物。化学式为 CuFe_2S_3 ,理论上含 Cu23.39%、Fe41.16%、S35.36%。有时混入 Ni、Zn。斜方晶系,晶体常为拉长的扁平棱柱体。集合体呈 V 形双晶、放射状六连晶或片状,块状少见^[1-2]。

【物化性质】方黄铜矿呈黄色或古铜黄色,条痕黑色,金属光泽,不透明;莫氏硬度 3.5~4;相对密度 4.03~4.17;断口贝壳状,具纵向条纹;弱可塑性。用硝酸浸蚀产生浅棕褐色薄膜;用碱熔合有铜和铁的反应^[1-2]。

【鉴定特征】青铜黄色,弱可塑性;化学性质较稳定;与黄铜矿和磁黄铁矿易混淆,在反射镜下可因反射色及非均质性的差异来区别。

【产状与产地】方黄铜矿常与黄铜矿、石英、自然金、菱铁矿、方解石、黄铁矿、磁黄铁矿及其他铜硫化物共生。主要产于与基性和超基性岩有关的铜镍矿床中。世界主要产地有中国甘肃金川、新疆哈密东黄山、吉林通化县赤柏松、青海玛沁县德儿尼矿区等。此外,在新疆哈巴河县阿舍勒矿区和安徽铜陵市冬瓜山矿区也偶见^[1-2]。

【主要用途】多产于高温铜矿床或与基性、超基性岩有关的铜矿床中,指示矿床特征^[5]。

1.1.4 斑铜矿 bornite(见彩图 4)

【别名】斑岩型铜矿。

【组成与结构】斑铜矿是铜和铁的硫化物矿物。化学式为 Cu_5FeS_4 ,理论上含 Cu63.31%、Fe11.17%、S25.52%。矿物中常有黄铜矿、辉铜矿、铜蓝等显微包体及 Bi、In、Ga、Pb、Sb、As、Ge、Co 等微量元素。实际成分范围:Cu52%~65%,Fe8%~18%,S20%~27%。高温(大于 475℃)时,斑铜矿与黄铜矿、辉铜矿成固熔体;低温时,斑铜矿和黄铜矿分离。四方晶系, $a_0=0.1095\text{nm}$,也有三方和等轴晶系, $a_0=1.093\text{nm}$, $Z=8$ 的;其高温变体为等轴晶系,称等轴斑铜矿。四方偏三角面体晶类;晶形呈等轴状的立方体、八面体和菱形十二面体,但极为少见。集合体常呈致密块状或不规则粒状^[1-2]。

【物化性质】斑铜矿的新鲜面呈暗红色,表面易氧化呈蓝紫斑状的锈色,因而得名,条痕灰黑色,金属光泽,不透明;贝壳状断口;莫氏硬度 3,性脆;相对密度 4.9~5.0;无发光性;具导电性。溶于硝酸,并析出硫;新鲜面上加硝酸起泡,立即变绿,呈黄色斑点,是稳定性较差的次生铜的硫化物^[1-2]。

【光学性质】反射色:新抛光面亮玫瑰褐色,但很快变暗而带紫;反射率:18.5(绿光),19(橙光),21(红光)^[6]。

【鉴定特征】暗铜红色，锍色；溶于硝酸，有铜的焰色反应^[6]。

【产状与产地】斑铜矿为许多铜矿床中广泛分布的矿物。形成于基性岩及有关的 Cu-Ni 等矿床中，与黄铜矿、钛铁矿等共生；产于热液型矿床中的斑铜矿，常含有显微片状黄铜矿包裹体，与黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、黝铜矿、硫砷铜矿、辉铜矿、辉钼矿、自然金等共生；形成于某些硅卡岩矿床中，与其他铜的硫化物共生；形成于铜矿床的次生富集带，但不稳定，被次生辉铜矿和铜蓝置换。在氧化带易转变成孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿、褐铁矿等。世界主要产地有中国云南东川，江西、甘肃等地铜矿区也有产出。代表性产地有美国蒙大拿州的比尤特、墨西哥卡纳内阿、智利丘基卡马塔等。另外，法国、智利、玻利维亚、南澳大利亚等地也有世界主要矿区^[1-2]。

【主要用途】铜矿床的次生富集带的重要铜矿物；提炼铜的主要矿物原料之一。

1.1.5 辉铜矿 chalcocite(见彩图 5)

【组成与结构】辉铜矿是一种黑色到灰色的矿物。化学式为 Cu_2S ，理论上含 Cu79.87%、S20.13%。一般含 Ag，有时含 Fe、Co、Ni、As、Au 等。到目前为止，完全纯的辉铜矿结晶非常少见。正交晶系， $a_0 = 1.192\text{nm}$ ， $b_0 = 2.733\text{nm}$ ， $c_0 = 1.344\text{nm}$ ；高温变种属六方晶系；低温变种属斜方晶系，斜方双锥晶类。晶体为六方形厚板状、短柱状或具六方形态。集合体常呈致密块状或细粒状^[1-2]。

【物化性质】新鲜面铅灰色，风化表面黑色，常带锍色，条痕铅灰色、暗灰色，金属光泽，氧化后暗淡无光；贝壳状断口，不透明；莫氏硬度 2~3；相对密度 5.5~5.8；为电的良导体；无发光性；略具延展性；无电磁性；小刀刻画时不成粉末，留下光亮刻痕。辉铜矿溶于硝酸，使溶液呈绿色；将小刀置于溶液中即可镀上金属铜^[1-2]。

【鉴定特征】暗铅灰色；低硬度；弱延展性；金属光泽，表面常带晕彩；溶于硝酸起泡，溶液呈绿色。

【产状与产地】辉铜矿通常可以在沉积岩中发现。和斑铜矿、石英、方解石、蓝铜矿、黄铜矿等共生于热液矿脉，是构成富铜贫硫矿石的主要成分；外生辉铜矿形成于含铜硫化物矿床氧化带下部。我国云南东川铜矿床中辉铜矿属次要铜矿物，而在砂岩铜矿床中则以含 Ag 较高的辉铜矿为主要铜矿物，形成铜银共生矿体，如云南大姚县的六直铜银矿床、牟定县郝家河铜银矿床、四川会理县鹿厂铜银矿床。世界主要产地有美国的布里斯托尔、康涅狄格、巴特、蒙大拿州、摩伦和比斯比、亚利桑那州、宾厄姆峡谷、犹他州、达克敦、田纳西州；英国康沃尔郡；纳米比亚的楚梅布；意大利的托斯卡纳和西班牙力拓等地^[1-2]。

【主要用途】指导找富矿体；炼铜主要的矿砂；形成铜银共生矿床^[1-2]。

1.1.6 铜蓝 covellite(见彩图 6)

【组成与结构】铜蓝是一种成分为硫化铜的矿物。化学式为 CuS ，理论上含

Cu66.49%、S33.51%。混入物有 Fe,少量 Ag、Se 和 Pb。六方晶系, $a_0=0.3796\text{nm}$, $c_0=1.636\text{nm}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。单晶体极为少见,晶形呈细薄六方板状或片状。

【物化性质】铜蓝呈蓝色、靛蓝、浅蓝、深蓝或黑色,间或有紫色晕色,条痕灰黑色,不透明,金属光泽、半金属光泽到油脂光泽;莫氏硬度 1.5~2,性脆;相对密度 4.67。溶于硝酸或王水,溶液变黄绿色,再加入黄血盐粉末,产生褐红色铜的沉淀^[1-2]。

【鉴定特征】靛青蓝色;低硬度;块体呵气后变紫色^[8]。

【产状与产地】铜蓝主要是外生成因,它是含铜硫化物矿床次生富集带中最常见的一种矿物。由热液作用形成的铜蓝是极其稀少的;在火山熔岩中也曾发现铜蓝;铜蓝主要形成于其他铜矿床附近,与辉铜矿等伴生,组成含铜很富的矿石。我国湖北大冶、江西德兴、福建上杭、四川白玉等县、市铜矿床中有产出。代表性的产地有俄罗斯乌拉尔的布利亚温;美国蒙大拿州的比尤特;南斯拉夫的博尔等^[1-2]。

【主要用途】提炼铜的矿物原料;与其他铜矿物一起作为铜矿石利用。

【名称来源】英文名 covellite 来源于意大利矿物学家 N. 科维利(N. Covelli)的姓氏,中文名由此而来^[8]。

1.1.7 黝铜矿 tetrahedrite(见彩图 7)

【组成与结构】黝铜矿是一种硫盐矿物。化学式为 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$,理论上含 Cu45.77%、Sb29.24%、S24.99%。黝铜矿成分中的铜可被某些其他元素如 Zn、Ag、Hg、As 等置换,当新置换的元素达一定数量后,黝铜矿就会变成另一种矿物,如银锑黝铜矿(Ag 高达 18%)、汞锑黝铜矿(Hg 高达 17%)、锌锑黝铜矿(Zn 高达 9%)、黑黝铜矿、砷黝铜矿等。等轴晶系,晶体呈四面体。集合体常呈粒状或致密块状产出。与砷黝铜矿构成类质同象系列^[1-2]。

【物化性质】黝铜矿的颜色为钢灰色至铁黑色,条痕铁黑色,有时带褐色,金属至半金属光泽,不透明;断口不规则;莫氏硬度 3~4;相对密度 4.6(砷黝铜矿)~5.0(黝铜矿);弱导电性。溶于浓硝酸,析出粉末状 S 和 Sb;加入氨水溶液呈蓝色;在风化条件下易变化。

【鉴定特征】断口呈黝黑色,脆性;微化试验有无锑和铜;必要时进行光谱半定量分析及 X 射线粉晶分析确定^[1-2]。

【产状与产地】黝铜矿在铜的硫盐矿物中数量不大,但分布较广。常分布于 Cu、Pb、Zn、Ag 等硫化物的热液矿床中,与其他含铜矿物一起作为铜矿石被开采利用。中国和世界各国许多金属矿床的矿石中都含有不同数量的黝铜矿。中国一些多金属矿床中有不同数量的黝铜矿产出。美国爱达荷州的桑夏恩以产银黝铜矿著名^[1-2]。

【主要用途】重要的铜矿石矿物;重要的银矿石矿物。

【名称来源】单晶体常呈四面体(tetrahedron),英文名即由此而来^[9]。

1.1.8 砷黝铜矿 tennatite(见彩图 8)

【组成与结构】砷黝铜矿是黝铜矿族的富砷单元。化学式为 $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$,理论上含 Cu51.57%、As20.28%、S28.15%。还含 Ag(可达 13.62%)、含 Zn(可达 6.28%)、含 Fe(可达 10.90%)、含 Bi(可达 13.07%)的砷黝铜矿变种,及含微量的 Au、Se、Te、Ge 等。等轴晶系,晶形为四面体。集合体常呈细粒结构的连生体及致密块状^[1-2]。

【物化性质】砷黝铜矿颜色呈暗灰色和暗褐灰色,有时在颗粒表面覆有绿色和褐色薄膜,粉末为黑色、暗灰色,不透明;断口不规则,断口处为金属光泽;无解理;莫氏硬度 3~4,性脆;相对密度 4.6~5.4;易磨光。溶于浓硝酸,析出粉末状 S 和 As 的氧化物^[1-2]。

【鉴定特征】四面体形粒状;钢灰色到暗灰色;置于硝酸溶液中加入氨水呈蓝色^[10]。

【产状与产地】是含铜量较高的铜矿物之一,常与其他重要铜矿物伴生,也产出于 Au、Ag、Pb、Zn、Sn 矿床中。砷黝铜矿在我国主要产于甘肃白银厂、新疆哈巴河阿舍勒、四川白玉县呷村、江西德兴市铜厂和福建上杭县紫金山等铜矿区^[1-2]。

【主要用途】与其他重要铜矿物一起构成铜矿石;有综合回收价值。

1.1.9 硫砷铜矿 enargite(见彩图 9)^[1-2,11]

【组成与结构】硫砷铜矿是铜和砷的硫化物,属硫盐矿物。化学式为 Cu_3AsS_4 ,理论上含 Cu48.41%、As19.06%、S32.53%。常有少量 Sb、Zn、Fe 及微量 Ge、Ga、V、Sn、Te、Pt 等。斜方晶系,晶体呈柱状、板状。集合体呈粒状或柱粒状^[1-2]。

【物化性质】硫砷铜矿颜色为钢灰色、灰黑色或黄黑色,条痕灰黑色,弱金属光泽至暗淡无光,不透明;不平整断口;莫氏硬度 3.5;相对密度 4.3~4.5。溶于水;硝酸、浓盐酸、三氯化铁、氢氧化钾均不起作用^[1-2]。

【鉴定特征】钢灰色,硬度较低。但与之相似矿物较多。详细鉴别要通过光片观察,供粉晶分析及电子探针分析。

【产状与产地】硫砷铜矿是中温热液铜矿床的特征矿物,与黄铜矿、黄铁矿等共生。中国台湾金瓜石的主要矿石为硫砷铜矿,福建上杭县紫金山、辽宁省和安徽省铜矿床中也有硫砷铜矿的存在。世界主要产地有秘鲁的莫罗科查、基鲁维尔卡、赛罗的帕斯卡;智利、阿根廷、菲律宾的吕宋岛、美国等^[1-2]。

【主要用途】砷矿的主要矿物组分之一;可成为重要的铜矿石;可作为制取砷和铜的原料。

1.1.10 赤铜矿 cuprite(见彩图 10)^[1-2,12]

【组成与结构】赤铜矿是一种红色氧化矿。化学成分为 Cu_2O ，理论上含 Cu88.81%、O11.12%。含铜量仅次于自然铜。有时含有 Fe、Mg、Ca、Zn、Pb、Al、Si 等混入物。等轴晶系，晶形呈立方体或八面体，或与菱形十二面体形成聚形，晶形沿立方体棱的方向生长形成毛发状或交织成毛绒状形态，也包括长条形、闪闪发亮的晶体。集合体呈致密块状、针状、粒状或土状。呈明亮晶体状的赤铜矿很美丽，鲜红的颜色发出类似金刚石般的光泽。但它们如果在空气中暴露的时间稍长，就会变得暗淡而成暗红色。有的赤铜矿则成粒状或土状，外观不如明亮晶体状美观。有的赤铜矿在形成晶体时成为松散的毛发交织状态，称为毛赤铜矿，毛赤铜矿是赤铜矿不多见的变种^[1-2]。

【物化性质】赤铜矿的颜色为红色至近于黑色，表面有时为铅灰色，条痕为深浅不同的棕红色，新鲜面为洋红色，长时间暴露于空气中即呈暗红色而光泽暗淡，金刚光泽至半金属光泽；断口贝壳状至不平坦，透明至半透明；莫氏硬度 3.5~4.5，性脆；相对密度 5.85~6.15；均质体。质软却很重。条痕加盐酸产生白色氯化铜沉淀；在吹管焰下赤铜矿开始变黑，随后熔化，还原为金属小球^[1-2]。

【鉴定特征】矿物颜色和条痕都为红色，金刚光泽。性脆。硝酸浸蚀起泡，并出现红色金属铜的沉淀。以盐酸浸蚀形成 CuCl_2 白色沉淀。

【产状与产地】赤铜矿一般是黝铜矿、黄铜矿及其他铜的硫化物经风化后而形成的。多形成于铜矿床的氧化带，与自然铜密切共生；常与蓝铜矿、辉铜矿、黑铜矿伴生或共生。法国、智利、玻利维亚、南澳大利亚、美国等地有世界主要矿区。其中，美国的比斯贝矿床形成了以赤铜矿为主的铜矿石。中国湖北大冶铜录山、云南大姚县、四川会理县鹿厂矿区产出赤铜矿；江西、甘肃等地铜矿区也有产出^[1-2]。

【主要用途】赤铜矿含铜量高，是一种重要的铜矿石矿物；大量堆积时，是炼铜的理想矿物；可作宝石；可作为原生铜矿的找矿标志。

1.1.11 黑铜矿 Tenorite(见彩图 11)^[1-2,13]

【组成与结构】黑铜矿是一种铜的氧化物。化学式为 CuO ，理论上含 Cu79.87%、O20.13%，成分较纯。单斜晶系， $a_0=0.4662\text{nm}$ ， $b_0=0.3417\text{nm}$ ， $c_0=0.5118\text{nm}$ 。斜方柱晶类。晶形呈发育的细小板状或叶片状，有时弯曲。黑铜矿有一种变体呈块状^[1-2]。

【物化性质】黑铜矿的颜色为钢灰色、铁黑色到黑色等，条痕黑色，不透明，金属光泽，细鳞片透光呈棕色；贝壳状断口至不平坦状断口；莫氏硬度 3.5~4.0，性脆，细鳞片有弹性和挠性；相对密度 5.8~6.4；无发光性；易溶于盐酸和硝酸中；吹管焰中不熔；还原焰作用形成金属铜小球^[1-2]。