

硫化物中“不可见金”的赋存状态研究

李增胜,朱笑青,韩涛

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002)

金是我国短缺的矿产资源之一,硫化物中的“不可见金”是金的重要来源。按金矿物的粒度,一般分为明金($> 0.2 \text{ mm}$)、显微金($0.2 \mu\text{m} - 0.2 \text{ mm}$)和次显微金($< 0.2 \mu\text{m}$)。Cook 等(1990)将 $< 0.1 \mu\text{m}$ 一般扫描电镜不能检出的次显微金又称为“不可见金”(invisible gold)。关于不可见金在硫化物中的赋存状态,基本上有两种观点:一是认为金是次显微的包裹金颗粒存在于硫化物中,另一种认为是金是以类质同象的形式存在于硫化物的晶格中,称为晶格金或固溶体金,或两种赋存状态都有。

毒砂和黄铁矿是“不可见金”的最主要的载体矿物,此外方铅矿、黄铜矿和辰砂中也含有少量的“不可见金”。毒砂中的含金量一般高于黄铁矿中的含金量,富砷的黄铁矿比贫砷的黄铁矿含金性好。以前研究不可见金赋存状态的研究方法主要是化学法,化学法主要有化学物相分析、浸取实验、选择性分步溶解以及电渗析。近二十年来,一些微束分析技术和一些波谱法被用来研究“不可见金”的赋存状态。微束分析技术主要有电子探针(EMPA)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)以及质子探针(SPM)等微束分析手段。波谱法主要有X射线光电子谱(XPS)、XAFS(X射线吸收精细结构谱)和穆斯鲍尔谱等。

1 湘西柳林汉金矿带黄铁矿的PIXE分析

柳林汉金矿带位于湘西成矿区内北部,是湘西雪峰山地区重要的成矿带之一,在该金矿带有许多钠长石-石英脉型金矿。矿区含矿地层为元古界板溪群马底驿组。马底驿组下段未出露,中段以紫红色绢云母板岩为主,夹灰绿色条带绢云母板岩,上段为灰绿色薄层砂质板岩。近矿围岩

有少量硅化、碳酸盐化、高岭石化、黄铁矿化、绿泥石化褪色等现象。该区断裂与褶皱构造发育,含金的钠长石-石英脉多产于背斜或次一级褶皱的轴部及岩层层间裂隙中。

矿化主要表现为发育顺层、切层的钠长石-石英脉,矿体一般呈脉状、网脉状,存在分支复合现象。此外该区无岩浆岩出露,以浅变质程度的板岩为主。金属矿物有自然金、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等,矿石矿物主要为钠长石、石英,脉石矿物中可见方解石、高岭石。主要载金矿物为石英、钠长石、黄铁矿。

本次研究选取金矿带的桐树面金矿和合仁坪金矿做研究,采用复旦大学现代物理研究所微米束PIXE系统对黄铁矿S, Fe, As, Au四种元素进行分析。系统将质子能量加速到 $2 \sim 3 \text{ MeV}$,最小束斑为 $2 \mu\text{m}$,最大束流为 $30 \text{ Pa}/\mu\text{m}^2$,样品移动范围是 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$,最小移动距离是 $1.6 \mu\text{m}$ 。获得的黄铁矿的能谱图和元素扫描图显示,Fe和S均匀分布,As在黄铁矿中是以环带存在,Au在黄铁矿中均匀分布未见富集点或富集环带,初步认为Au可能是以晶格金的形式存在于黄铁矿中。对于Au在黄铁矿中的具体价态,还需要通过谱学的一些方法如XPS、XANES等来确定。

2 硫化物中“不可见金”的形成机制

2.1 硫化物中“不可见金”的价态

硫化物中“不可见金”的价态一直是一个难题,研究价态对“不可见金”的赋存状态以及形成机制都有重要意义。国内外的研究者对此做了大量工作,大多数学者认为金主要是以 Au^0 或 Au^+ 的价态存在,还有少数学者认为金的价态是 Au^{3+} 和 Au^- 。

2.2 “不可见金”的形成机制

2.2.1 晶格金的形成机制

对于晶格金, Au 以何种价态、替代哪种元素, 怎样进入硫化物, 目前主要有 3 种观点: ①大多数学者认为 Au 是以 Au^+ 进入载体硫化物中, 替代 Fe 的位置; ②还有部分学者认为 Au 是以 Au^{3+} 进入硫化物中, 替代 Fe 的位置; ③另有学者认为 Au 是以 Au^0 进入硫化物中, 替代 S 的位置。

2.2.2 包裹金的形成机制

有些学者认为硫化物在生长过程中, 从富含金流体中吸附 Au^+ , 在硫化物的表面被还原从而生成包裹金。还有学者在研究美国的卡林型金矿时, 认为包裹金的形成是因为 Au 含量超过其在含砷黄铁矿中的溶解度极限, 或是从准稳定态的

含砷黄铁矿中出溶。在含砷黄铁矿中 $Au/As < 0.02$ 时, 金主要以晶格金形式存在, 当 $Au/As > 0.02$ 时, 会有包裹金产出。

许多测试数据表明, 硫化物中 Au 和 As 有密切的关系, 但缺乏 Au-As-S 的络合物的有关热力学数据, 因此很难从热力学角度解释 Au 和 As 之间的关系。另外 Au 在硫化物中的价态, 取代哪种原子, 周围的配位数, 以及电价补偿机制等目前还没有确切证据, 这就期待晶体化学能进一步完善。

研究硫化物中“不可见金”的赋存状态, 对于金矿的勘探以及矿石的选冶有很大的帮助, 可以提高金的回收率。除了工业上的意义, 还有重要的学术意义, 对于研究硫化物的晶体化学、矿床成因以及成矿演化等, 都提供了一些理论依据。