

贵州丫他微细浸染型金矿床金的赋存形式 与矿床成因的研究*

朱笑青 王中刚 陈 福

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 用化学物相法并结合物理选矿及微束分析研究了丫他微细浸染型金矿床中金的赋存形式,测定了各种形式所占的比例。表明金主要呈超细微粒子的单质附着于黄铁矿等硫化矿物的表面及裂隙面上。用水解还原法配制含纳米金单质的溶液,研究了不同矿物对其中纳米金粒子的吸附作用,表明硫化物类矿物普遍具有较强的吸附能力,与地质观察的结果很一致。金可以呈纳米级微粒单质存在于溶液中,构成胶体体系并随之运移。在遇有早期晶出或早已存在的硫化物、自然铜及炭质岩石时,金可以被吸附而富集成矿,可解释微细浸染型金矿的成因。

关键词 微细浸染型金矿 化学物相法 矿床成因

元素在矿床中的赋存形式与矿床的成因有密切的联系,应该说是一个问题的两个方面。微细浸染型金矿的成因之所以扑朔迷离,其金的赋存形式难以查明是一个主要原因。

由于微细浸染型金矿中金的粒度极细,用常规方法研究难于奏效。近几年来人们采用3种途径来解决这一难题:第1种是微束分析;第2种是化学物相法;第3种是物理选矿、化学物相及微束分析等多种方法的结合。第1种方法,由于测试技术的提高,已经能够观测到近于纳米级的金粒子。这种方法具有直观、可靠、可测定金矿物成分的优点,但因为其观测样品的面积很小,不足以代表全貌,即使找到了金的独立矿物,也不能作出矿床中金主要呈独立矿物存在的结论,因为若还有相当一部分金是以类质同像形式存在于其他非矿石矿物中,而这种赋存形式的金乃是微束分析无能为力的。化学物相法的优点在于能够对各种赋存形式所占的比例给出一个定量的数据,但对于各种存在形式的确定,在一定程度上带有推测性。此外,对矿物成分复杂的矿石,化学物相法亦不易进行。因此作者认为,将化学物相法与物理选矿及微束分析结合起来对微细浸染型金矿金的赋存形式的研究可以获得最佳的效果,本文即为采用综合方法研究以贵州丫他金矿床为代表的微细浸染型金矿中金的赋存形式之一例。此外,对于微细浸染型金矿床成因的探讨也比较困难,除 Radtk^[1]曾提出过一个理想的“卡林型金矿热液循环模式图”外,大多还在讨论阶段^[2],本文根据金的超微粒级的特点及表生循环水向成矿溶液转换的构想,运用纳米实验技术模拟矿床的成因并取得了较好的结果。

1999-02-23 收稿,1999-07-05 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号:49773203)及中国科学院重大项目(KZ951-B1-411)资助

1 丫他金矿地质概况

丫他矿区位于贵州册亨县城南(距兴义市约 150 km)。据何立贤等人^[3]研究, 该区出露地层为中三叠统许满组, 该组地层为砂岩和泥岩互层, 个别地方可见薄层状泥质岩及粉砂质粘土岩, 但矿化主要发育在砂岩与泥岩中。

构造控矿是丫他金矿的一个明显特点。压扭性断层与层间断裂带的交汇处及其附近常是矿化发生的场所。金的成矿与热液蚀变作用关系密切。破碎、硅化、黄铁矿化是矿体的标志, 但矿体与围岩没有肉眼可分的界限, 只有依据采样分析圈定矿体。矿体的形态有似层状、透镜状和脉状。成矿热液蚀变作用以硅化和黄铁矿化为主, 还有绢云母化、毒砂化、辉锑矿化、雄黄化、碳酸盐化等, 但必须有黄铁矿化才能形成有价值的矿体。次生氧化作用以褐铁矿化为主。矿石类型可分为 4 种: 砂岩型矿石、泥岩型矿石、石英脉型矿石和黄铁矿型矿石。尤以前两种分布最广泛、最重要。本文即以此两种矿石为对象, 研究金的赋存形式以及各占的比例。

2 金的赋存形式

根据样品中大量分布的矿物为硅酸盐类、碳酸盐类及硫化物类(以黄铁矿为主, 另有少量辉锑矿、毒砂、黄铜矿、雄黄、雌黄等), 以及微束分析的观测^{1)[4,5]}, 证明有一部分微粒自然金存在, 因此制定了如下的化学物相分析流程:

(1) 称取样品 10 g 左右(粒度为 1~2 mm)置于烧杯中, 用 HCl(1:1)加热溶解后过滤, 滤液测金。这部分金是以类质同象形式存在于硫化物及碳酸盐类矿物内的。

(2) 将上一步骤所留残渣洗净烘干, 置于坩埚内, 加入约 5 倍于样品的 KOH, 拌匀后在马弗炉内灼烧至 375℃, 保持 1.5 h 后取出, 冷却, 用水浸取(需浸泡 10 h 以上)过滤, 滤液测金, 这部分金以离子态主要存在于硅酸盐类矿物的晶格中。

(3) 将上步之残渣, 再用王水(1:1)溶解后过滤, 滤液测金, 这部分金是自然金或其他金的独立矿物。

经过两次实验所获平均结果如表 1 所示:

表 1 化学物相法测定的结果

样品性质	重量/g	容量/mL	金的含量/ng·mL ⁻¹	金占有量/μg	分配比例/%
原样	12		10.3 ^{a)}	123.6	
HCl 溶后滤液		300	15.5	4.7	3.8
KOH 溶后滤液		300	32.6	9.8	8.1
王水溶后滤液		400	265.2	106.1	88.0

a) 单位为: μg/g

根据化学物相法的分析, 金似主要以自然金独立矿物存在, 而大量存在的硫化物(黄铁矿等)似乎不含多少金。但用物理选矿法选出的黄铁矿, 经测定含金很高, 达 113.2 μg/g(见表 2)。

1) 刘世荣. 丫他微细粒金矿矿化特征和金的赋存状态. 中国科学院地球化学研究所硕士学位论文, 1991

表 2 物理选矿法测定结果

样品性质	重量/g	金含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	金占有量/ μg	分配比例/%
原样	244	11.2	2732.8	
脉石矿物	220	3.1	682.0	25
黄铁矿等	18	113.2	2038.0	75

这种黄铁矿在 HCl 中却不溶解。若将黄铁矿样品置于马弗炉中灼烧至 650℃ 后则在 HCl 中可以完全溶解。经测定溶液中的含金量后表明,绝大部分的金存在于这种黄铁矿里,残渣(量很少)再用王水溶解后测得的金含量不高。见表 3:

表 3 黄铁矿中金存在形式的检测结果

样品性质	容量/mL	金含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	金占有量/ μg	分配比例/%
黄铁矿经 HCl 溶解后的滤液	10	26	260.0	92.8
残渣用王水溶解后的滤液	10	2.0	20.0	7.2

上述实验表明,大部分的金存在于黄铁矿等硫化物内,而分配在硅酸盐、碳酸盐等矿物以及作为可见的独立金矿物中的金量却很少。然而用电子探针(EPMA)、扫描电子显微镜(SEM)及分析电子显微镜(AEM)对该类型矿石中金的赋存状态进行观测后表明,金呈超细微粒存在,其粒度多在 20~100 nm 之间,而且这种微粒多存在于黄铁矿(还有少量毒砂和黄铜矿)的裂隙面及表面^[4,5]。毛水和^[6]用电子探针配合酸溶法对不可见金的赋存状态的研究后认为,金分布在黄铁矿边缘,不是类质同象,而是一种超显微包体。因此,金的颗粒既然极其细小并附着于黄铁矿的裂隙中或表面上,所以也就无异于黄铁矿含金。上述观测部分地解释了为什么该矿床中的黄铁矿在 HCl 中难以溶解的原因。

上述结论,从以下的实验中得到了有力的证明:

称样 2 g, 在马弗炉中灼烧至 650℃, 保持 1 h 取出冷却后在按以下程序进行: (1) 先用 HCl (1:1) 溶解, 过滤, 滤液蒸干, 再用王水(1:1)溶解, 定容(20 mL), 测定金含量为 1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$; (2) 残渣用王水(1:1)溶解, 定容(20 mL), 测金含量得 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 结果见表 4。

表 4 简易的化学物相法分析结果

样品性质	容量/mL	金含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	金占有量/ μg	分配比例/%
原样经 HCl 溶后滤液	20	1.2	24.0	86
残渣用王水溶后滤液	20	0.2	4.0	14

上述研究说明,矿床中的金 85% 以上存在于以黄铁矿为主的硫化物矿物中,但不是类质同象形式,而是以极细的单质微粒($n \sim n \times 10$ nm)附着于黄铁矿的表面或裂隙面,随着黄铁矿的被溶解,它亦转入溶液。

3 有关矿床成因的实验研究

金的赋存形式的研究表明,矿床中金主要以超显微纳米粒级单质的形式附着于黄铁矿表面及裂隙面,这种单质的粒度与胶体溶液中分散相的粒级相近。因此作者认为,它微细浸染

型金矿是作为分散相在胶体溶液中被搬运的金被黄铁矿等硫化物矿物所吸附而成矿的。作者进行了如下的实验^[7]:

(1) 以氯酸金(AuCl·HCl·4H₂O)为原料,用水解还原法配制含纳米粒级金单质的溶液。

(2) 用高分辨电子显微镜(JEM-2000FXII型,分辨率: 0.3×10^{-9})结合能谱检测分析(Oxford Lind ISIS型能谱仪),对配制的纳米级溶液(藉溶液的表面张力,用微细筛网网取溶液)进行检测,可观测到粒度为2~20 nm的金粒子。

(3) 上述溶液静置25 d后,溶液中金浓度不变,表明无沉淀作用发生。

(4) 将纳米金溶液各取200 mL移到18个小烧杯中,称取已选纯的各类矿物和岩石(每件2 g),分别悬挂于各小烧杯的溶液里。

(5) 将上述有悬挂矿物或岩石的溶液在室温下放置5及25 d后,分别吸取烧杯中的溶液用原子吸收光谱法测定金的含量,所获结果见表5。

表5 溶液中放置矿物及岩石后含金量的变化^{a)}

样品名称	放置5 d	放置25 d	样品名称	放置5 d	放置25 d
自然铜	70	0.2	石英	247	227
闪锌矿	222	3.5	凹凸棒石	248	228
辉锑矿	250	15	方解石	250	238
黄铁矿	238	48	铝土矿	254	241
方铅矿	236	63	长石	253	246
毒砂	203	67	膨润土	247	253
炭质岩石	250	118	高岭土	256	264
孔雀石	237	184	硅藻土	256	264
辰砂	254	198	石榴石	251	275

a) 单位: $\mu\text{g/mL}$, 溶液中原始金的含量为 $250 \mu\text{g/mL}$. 允许误差: $< 10\%$

上述实验表明:在溶液中分布的纳米级金粒子是一种胶体分散相。胶体的形成对元素的迁移和富集有很重要的作用,它可以大大提高元素在溶体中的溶解性。金作为胶体中的分散相,粒径很小,因此比表面积大,具有很强的吸附能力,从置入矿物25 d后,可看出溶液中金的含量有明显的变化。即悬入硫化物矿物(除辰砂外)和炭质岩石的溶液中金浓度大幅度降低,而悬入矿物为硅酸盐类的溶液中金浓度基本上没有变化,表明硫化矿物几乎都吸附金。上述实验结果与矿床的实际情况吻合得很好,除了本类型金矿的载金矿物主要为黄铁矿外,著名的乌兹别克穆龙套金矿的载金矿物也是黄铁矿,许多矿床中金与铜、锑、锌等共生的现象也不乏其例。

关于矿床的成因,可归结为:金可以呈纳米级微粒单质存在于溶液中,构成胶体体系并随之运移,这种溶液是古表生循环水与岩浆水的混合,浸取了矿源层中的金而转换为成矿溶液,在遇有早期晶出或早已存在的硫化矿物、自然铜及炭质岩石时,金可以被它们吸附而富集成矿。这可以很好地解释微细浸染型金矿的成因,也可能适用于卡林型及穆龙套型金矿。

参 考 文 献

- 1 Radtke A S. Geology of the Carlin gold deposits, Nevada. U S Geological Survey Professional Paper, 1985, 1267: 1~124

- 2 Toker E W. Geologic characteristic of sediment and volcanic-hosted disseminated gold deposits——search for an occurrence model. U S Geological Survey Bulletin, 1986, 1646: 107 ~ 150
- 3 何立贤, 曾若兰, 林立青. 贵州金矿地质. 北京: 地质出版社, 1993, 66 ~ 68
- 4 叶先贤, 刘永康. 黔西南卡林型金矿中超显微金的微量分析研究. 中国科学, B 辑, 1994, 24(8): 883 ~ 889
- 5 刘永康, 王奎仁. 卡林型金矿中金赋存状态及选冶实验研究. 见: 中国科学院黄金科技领导小组办公室编. 中国金矿研究新进展, 第一卷, 上篇. 北京: 地震出版社, 1994. 280 ~ 324
- 6 毛水和. 不可见金的赋存状态研究. 矿物学报, 1990, 10(1): 66 ~ 74
- 7 朱笑青, 章振根, 姜泽春. 黔西南卡林型金矿成因的实验研究. 科学通报, 1998, 43(22): 2 431 ~ 2 434