

专题 1: 地球表层系统中矿物环境属性与效应

纳米金在含砷黄铁矿表面吸附的实验及微观机制研究

聂信¹, 罗宿星^{1,2}, 杨美稚^{1,2}, 于文彬¹, 覃宗华¹, 万泉^{1*}

1. 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, 中国科学院贵州矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

纳米金被广泛应用到化学、材料、生物学以及工程等各个领域。纳米金在其生命周期的任一阶段都有可能被排放到环境中, 在一些水体、土壤以及生物体中已经检测到了大量的纳米金(Sharma, Filip et al., 2015; Feliu, Docter et al., 2016; Thwala, Klaine et al., 2016)。纳米金进入环境后极有可能同各种矿物发生吸附作用, 从而改变纳米金的物理和化学性质, 影响纳米金的归趋及毒性等。与此同时, 在各种热液型金矿及表生矿床中均发现了纳米金颗粒, 但其成因、分布及富集机制尚无定论。已有研究表明, 在活动地热系统中可形成纳米金, 可能是热液型金矿床中金的重要前驱体, 其中低温热液条件下能稳定存在并迁移至近地表及地表。在适当的温压及溶液条件下, 纳米金在水体矿物表面的吸附或沉积被认为可能是成矿过程中的关键步骤。因此, 研究纳米金在水体中的迁移及归趋具有显著的环境和地质意义。黄铁矿类矿物是地壳、地表环境及海洋环境中分布最广的硫化物矿物(Rickard and Luther, 2007), 同时也是各类热液型金矿如卡林型金矿、浅成低温热液型金矿及造山型金矿等矿床中纳米金的最主要载体矿物, 其较高的表面化学活性对地表环境演变及金属元素的成矿等地球化学过程具有重要作用。前人的研究表明, 热液流体及地表环境水体中的纳米金在适宜的物理化学条件下能被黄铁矿表面吸附。天然黄铁矿中也通常含有多种微量元素(如 As、Co、Ni 等), 其对纳米金的吸附等地球化学行为具有重要的影响。因此, 系统地研究纳米金在含砷黄铁矿表面的吸附行为对完善纳米金的环境归趋及热液型金矿中纳米金的成因具有重要的实验和理论意义。本研究将通过水热法可控合成黄铁矿及含砷黄铁矿, 并详细探讨纳米金在其表面吸附的过程及机制。

本研究采用水热反应法, 在中低温的水热条件下(100~250℃)通过调节各种反应参数合成粒径可控(100nm~5μm)、形貌可控(立方体单晶、四方柱单晶、四方锥定向附着生长的微球聚晶、纳米片组装的微八面体聚晶、立方体与八面体聚晶等)的纯黄铁矿及元素含量可控的含砷黄铁矿。通过电位滴定法确定了纯黄铁矿及含砷黄铁矿的零电荷点(pH_{PZC})为 1.7~2.0, 利用 Zeta 电位仪测定两者的等电点(pH_{Iep})为 2.0~2.2, 利用 XPS 表征可知砷主要以 As⁻的形式取代 S 进入黄铁矿晶格。吸附实验结果表明, 表面部分氧化的黄铁矿能快速吸附纳米金颗粒。在 pH=4 及表面完全无氧化条件下, 表面带负电的纯黄铁矿不吸附负电纳米金, 而表面带负电荷的含砷黄铁矿对表面带负电的纳米金却仍然表现出了明显的吸附富集作用。表明氧逸度显著影响了黄铁矿的表面物理化学性质进而影响了其对金的富集能力。通过 zeta 电位分析发现, 在溶液 pH 高于 pH_{Iep} 时, 含砷黄铁矿的 Zeta 电势远远负于纯黄铁矿,

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41872046, 41173074), 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2018]1172), 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金(201602)

第一作者简介: 聂信(1986-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 矿物学、实验地球化学及纳米地球化学.E-mail: niexin2004@163.com
*通讯作者简介: 万泉(1971-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 纳米地球科学、矿物学、实验地球化学.E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

含砷黄铁矿与纳米金之间可能是通过形成较强的静电辅助氢键从而促进了两者的相互结合,表明砷掺杂后黄铁矿与纳米金之间的静电斥力远小于纯黄铁矿,使得含砷黄铁矿更易吸附富集纳米金,这与实际地质体系中的金矿特别是卡林型金矿中含砷黄铁矿或毒砂是主要的载金矿物的现象相符。上述结果从物理化学的角度合理地解释了卡林型金矿中金砷相关性的微观化学机制,为理解环境及流体中纳米金的迁移和归趋以及该类矿产资源的开发利用提供了实验依据。