

矿物表面与界面

黄铁矿吸附纳米金的研究：尺寸效应和氧化作用的影响

傅宇虹^{1,2}, 聂信¹, 覃宗华¹, 李姗姗³, 罗宿星^{1,2}, 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, 贵州贵阳 550081

2.中国科学院大学, 北京 100049

3. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州贵阳 550001

近年来研究表明在一些重要的深成和表生矿床中存在大量亚微米和纳米级别的金属颗粒。例如, 在卡林型金矿中发现了以含砷黄铁矿和毒砂为主要载体矿物的纳米金^[1, 2]。前人针对金的化学价态、形貌和性质进行了一定的探索。部分研究认为在热液矿床成矿过程中, 金可能在水力作用下以胶体形式迁移, 最终因为热液条件的变化而沉积在载金矿物表面^[3, 4]。但是目前对于纳米金的成因以及相关纳米尺寸效应在成矿过程中的作用还没有统一认识。因此揭示纳米金的沉积机理对于理解相关金矿的成矿过程有重要意义。黄铁矿是最主要的载金矿物, 也是最常见的硫化物矿物。暴露在空气和水中的黄铁矿非常容易氧化, 因而可能会导致天然含金黄铁矿中金的重新分配。已有研究发现, 在表生矿床中天然纳米金被吸附于黄铁矿的主要氧化产物——铁氧化物和铁(羟基)氧化物的表面^[5, 6]。在黄铁矿吸附高价金的实验研究中, 黄铁矿氧化对金的吸附速度和吸附量有明显影响^[7]。然而, 目前极少有针对氧化作用影响黄铁矿吸附纳米金的相关研究。我们开展了纳米金在黄铁矿表面吸附的实验探索, 以粒径、pH 和反应气氛为变量考察了尺寸效应和氧化作用对吸附行为的影响。

采用 Frens 法^[8]合成了粒径分别为 16 和 39 nm 的纳米金。黄铁矿采自贵州遵义湄潭, 利用酸洗和超声的方法去除了黄铁矿原样表面氧化层和附着的小颗粒。通过在无水乙醇中湿筛的方法获得 80–100 目和 140–160 目的黄铁矿。将 0.5 g 黄铁矿置于 10 mL 纳米金溶胶中, 在 25℃ 恒温水浴振荡器中振荡数天之后测试了体系 pH 以及金和铁的浓度。为考察粒级效应的影响, 采用如上所述的两种粒径纳米金和两种尺寸黄铁矿进行吸附实验。为测试黄铁矿氧化对纳米金吸附的影响, 在不同 pH 下进行了缺氧体系和有氧体系的吸附实验: 用 HCl 和 NaOH 水溶液调节纳米金溶胶的初始 pH 为 3–10, 将黄铁矿加入上述纳米金溶胶并在手套箱中经过除氧处理后, 进行缺氧体系吸附实验。有氧体系吸附实验与缺氧体系相似, 只是免除了除氧环节。

实验发现: (1) 大粒径纳米金体系(初始 pH 3.9) 在 12 小时内观测到明显吸附, 并且体系 pH 和金浓度随时间逐渐下降; 小粒径纳米金(初始 pH 6.13) 体系浓度的下降具有一定的滞后性, 振荡 4 天体系 pH 降到~4 时才开始吸附。振

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41173074)

作者简介: 傅宇虹, 女, 1987 年生, 博士研究生, 主要从事纳米地球化学实验研究。

***通讯作者** E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

荡 6 天左右, 不同粒径纳米金均被完全吸附。与大尺寸黄铁矿相比, 小尺寸黄铁矿体系的 pH 和金浓度下降更快。(2) 在本实验缺氧条件下黄铁矿也难以避免氧化, 不过由于有氧体系样品氧气含量较高所以氧化速度更快。初始 $\text{pH} \leq 3$ 的有氧体系和缺氧体系样品金浓度均为 0, 表明纳米金被完全吸附。初始 $\text{pH} > 3$ 时, 与缺氧体系相比, 有氧体系 pH 和金浓度降低更多。碱性初始条件下, 样品金浓度比中性时更低。

研究表明, 静电作用可能是黄铁矿吸附纳米金的主要机理。当体系 pH 小于黄铁矿等电点 (pH_{iep}) 时, 黄铁矿表面带正电因而吸附带负电的纳米金。未发生氧化的黄铁矿 pH_{iep} 通常小于 2, 氧化后由于表面吸附了铁氧化物或氢氧化物 pH_{iep} 升高至 4-5, 此外黄铁矿氧化还会导致体系 pH 降低。因此, 黄铁矿氧化对吸附纳米金有促进作用。碱性初始条件下, 黄铁矿氧化形成带正电的铁氧化物或羟基氧化物胶体从而吸附纳米金。黄铁矿和纳米金均在吸附实验中体现出一定的尺寸效应。小尺寸黄铁矿由于比表面积更大、氧化速度更快, 所以吸附能力更强。在小尺寸纳米金 (初始 $\text{pH} 6.13$) 中氧化黄铁矿表面带负电, 而在大粒径纳米金溶胶 (初始 $\text{pH} 3.9$) 中黄铁矿表面带正电, 所以小尺寸纳米金体现出吸附滞后性; 当 $\text{pH} < 4$ 时, 小粒径纳米金由于带电量更大所以表现出更快的吸附速度。

参考文献:

- [1] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1359-1366.
- [2] Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [3] Saunders J A. Colloidal transport of gold and silica in epithermal precious-metal systems - evidence from the Sleeper deposit, Nevada [J]. *Geology*, 1990, 18(8): 757-760.
- [4] Saunders J A, Schoenly P A. Boiling, Colloid nucleation and aggregation, and the genesis of bonanza Au-Ag ores of the Sleeper deposit, Nevada [J]. *Mineralium Deposita*, 1995, 30(3-4): 199-210.
- [5] Hong H L, Tie L Y. Characteristics of the minerals associated with gold in the Shewushan supergene gold deposit, China [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2005, 53(2): 162-170.
- [6] Hough R M, Butt C R M, Fischer-Buehner J. The crystallography, metallography and composition of gold [J]. *Elements*, 2009, 5(5): 297-302.
- [7] Mikhlin Y L, Romanchenko A S, Asanov I P. Oxidation of arsenopyrite and deposition of gold on the oxidized surfaces: A scanning probe microscopy, tunneling spectroscopy and XPS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(19): 4874-4888.
- [8] Frens G. Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature-Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.