

矿物吸附金的实验研究及其在红土型金矿形成中的意义

王 燕^{1,2}, 谭凯旋¹, 刘顺生¹, 陈梦熊³

(1. 中国科学院长沙大地构造研究所, 湖南长沙 410013; 2. 广东有色地质勘查研究院, 广东广州 510080;
3. 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100814)

摘要: Au(Ⅲ)一氯化物和 Au(I)一硫代硫酸盐被蒙脱石、高岭石、伊利石、针铁矿、褐铁矿及黄铁矿的吸附实验研究结果表明, 各种矿物对 AuCl_4^- 的吸附作用显著大于 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 粘土矿物对金的吸附能力, 蒙脱石>高岭石>伊利石; 含铁矿物中, 黄铁矿>针铁矿>褐铁矿。矿物对金的吸附作用与矿物结构和金的存在形式有关, 即受矿物表面基、金组分的稳定性和位阻的影响; 天然雨水中所含微量 H_2O_2 是 Au、黄铁矿等不同矿物氧化—还原的催化剂, 可加速地表岩(矿)石的风化氧化过程和 Au 的溶解与迁移。雨水对红土中的 Au 具有一定的淋滤浸取能力。红土型金矿形成于富 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的酸性、氧化的水化学环境, 含金黄铁矿等硫化物的氧化不仅直接导致了 Au 的溶解和酸的释放, 而且其反应产物 Fe^{3+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等为 Au 的氧化、溶解和迁移提供了氧化剂和络合剂, 并促进 Au 的溶解和迁移; Au 主要以硫代硫酸络合物、氯化络合物及其水合物的形式进行迁移; 硫代硫酸根的氧化和风化壳下部的还原作用是导致金络合物失稳、Au 被其他矿物吸附和沉淀富集的主要因素。矿物对金的吸附在红土型金矿的形成过程中起了重要作用。

关键词: 矿物表面吸附作用; Au(Ⅲ)一氯化物; Au(I)一硫代硫酸盐; 红土型金矿。

中图分类号: P618 **文献标识码:** A

文章编号: 1000—2383(2003)01—0026—05

作者简介: 王燕(1955—), 男, 教授, 教授级高级工程师, 主要从事矿产资源勘查项目的生产科研及技术管理工作。

在许多热液和表生金矿床中, 金主要赋存于各种矿物中, 重要的载金矿物有硫化物、氧化物和硅酸盐类矿物。因此, 矿物表面金的吸附作用受到了国内外矿床学家和地球化学家的重视与广泛研究^[1~7]。红土型金矿是 20 世纪 80 年代由国外首先发现的一种新类型金矿床, 我国于 20 世纪 90 年代初开始红土型金矿床的研究与找矿工作, 并陆续发现了一批红土型金矿床(点)。

红土型金矿是原生金矿体(矿化体)或含金较高的岩石中的金在表生红土化作用的水—岩反应过程中发生活化迁移、沉淀富集重组而形成的, 并以红土风化壳为寄主体的表生金矿床; 其主要矿石矿物成分为粘土矿物, 其次为铁锰氧化物、石英等。金矿化与粘土矿物和褐铁矿有关, 高岭石、伊利石含量越

高, 金矿体越厚, 品位也越高; 褐铁矿含量越高, 金品位越富。金矿物以自然金为主, 主要呈显微、次显微状, 被褐铁矿(针铁矿)、蒙脱石、高岭石及伊利石等矿物所吸附和包裹, 肉眼不易发现及观察。如湖北蛇屋山金矿, 金在粘土矿物中的分布率占 74.9%^[8]。

在红土型金矿形成的表生环境中, 金主要以 AuCl_4^- 、 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 等络合物溶解和迁移^[8~10]。本文分别进行了伊利石、高岭石、蒙托石、针铁矿、褐铁矿及黄铁矿对 AuCl_4^- 和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液中金的吸附作用的实验。

1 实验方法

1.1 标准金溶液配制

首先配制金的标准溶液。称 0.1000 g Au 粉(99.99%)于 250 mL 烧杯中, 用 10 mL 王水在低温

表1 不同矿物对 AuCl_4^- 溶液吸附的实验Table 1 Experimental results of AuCl_4^- adsorption by different minerals

矿物名称	矿物质量/g	pH=3.85			pH=6.21		
		吸附后溶液中 $w(\text{Au})/10^{-9}$	被吸附金量 $w(\text{Au})/10^{-9}$	吸附率/%	吸附后溶液中 $w(\text{Au})/10^{-9}$	被吸附金量 $w(\text{Au})/10^{-9}$	吸附率/%
伊利石	0.5	38 000	62 000	6.2	90 000	10 000	10.0
蒙托石	0.5	316	99 684	99.7	210	99 790	99.8
高岭石	0.5	374	99 626	99.6	80 000	20 000	20.0
褐铁矿	0.5	42 000	58 000	5.8	62 000	38 000	38.0
针铁矿	0.5	1 844	98 156	98.0	20 000	80 000	80.0
黄铁矿	0.5	200	99 800	99.8	150	99 848	99.8

1 mol KCl 的 AuCl_4^- 溶液($\rho(\text{Au})=2 \mu\text{g/mL}$).

电炉上慢慢溶解. 低温蒸至近干, 再用浓 HCl 趋赶 HNO_3 , 重复 3 次. 用 10% HCl 将 HAuCl_4 稀释至 100 mL 容量瓶中备用. 此标准金溶液的 Au 浓度为 1 mg/mL.

1.2 吸附溶液的制备

分别制备 AuCl_4^- 溶液和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液以作吸附实验之用.

AuCl_4^- 溶液的制备. 取 1 mL 上述金的标准溶液用 1 mol 的 KCl 溶液稀释, 并用 KOH 稀溶液调 pH 值, 把溶液转入 500 mL 容量瓶中, 所得溶液为 1 mol KCl、Au 的质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 、pH 值为 6.21. 同样方法配制 1 mol KCl、Au 的质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 、pH 值为 3.85 的溶液.

$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液的制备. 分别取 1 mL 标准金溶液, 用 NaOH 调节 pH 值, 并用 0.1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液稀释至 500 mL, 2 个溶液的 pH 值分别调为 7.09 和 9.18, 老化 24 h 后即得 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液^[6], 其反应式为:



所得 2 种溶液均为 0.1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Au 的质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$, 但 pH 值不同, 分别为 7.09 和 9.18.

1.3 实验样品及吸附实验

实验用的矿物为组成红土型含金矿体及矿石的主要粘土矿物(伊利石、高岭石、蒙托石)、黄铁矿、针铁矿及褐铁矿.

针对以上配制的 4 种含金溶液(2 种 pH 值的 AuCl_4^- 溶液和 2 种 pH 值的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液), 共进行 4 组实验, 每组都分别称取 0.5 g 的伊利石、高岭石、蒙托石、针铁矿、褐铁矿及黄铁矿样品. 将称取的矿样分别放入 100 mL 的离心管中, 此离心管是带盖的聚四氟乙烯制品, 有较好的光洁度. 向每组离心管中分别加入 50 mL 配制的含金溶液, 与矿样混

合搅拌, 置于恒温水浴池中, 实验温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. 24 h 后进行固液分离, 在 KXJ4000 r/min 型离心机上进行. 离心进行 15~30 min 后, 取出 25 mL 清液进行 Au 含量分析. 金的分析是采用王水介质中 Au 与硫脲络合后, 用泡沫吸附金, 再经解析将 Au 进入溶液, 用 PE-3100 型原子吸收分光光度计、火焰法或石墨炉法测定 Au 浓度(金的测定由中国科学院广州地球化学研究所中心分析室胡光黔完成).

2 实验结果

2.1 不同矿物对 AuCl_4^- 溶液的吸附

伊利石、高岭石、蒙托石、针铁矿、褐铁矿及黄铁矿等 6 种矿物对 KCl 含金溶液的吸附实验结果列于表 1.

实验结果表明, 在酸性(pH=3.85)和弱酸性(pH=6.21)的 AuCl_4^- 溶液中, 粘土矿物以蒙托石吸附金的能力最强, 其次为高岭石, 伊利石对金的吸附最弱(特别是在弱酸性条件下). 含铁矿物中, 黄铁矿吸附金的能力最强, 其次是针铁矿, 褐铁矿吸附金的能力相对较小. 蒙托石、黄铁矿和针铁矿的吸附金能力与溶液 pH 值的关系不大, 但高岭石和伊利石的吸附金能力受 pH 值影响明显, 随介质 pH 值增高, 它们的吸附金能力显著减低.

2.2 不同矿物对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液的吸附

伊利石、高岭石、蒙托石、针铁矿、褐铁矿及黄铁矿等 6 种矿物对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液的吸附实验结果列于表 2.

实验结果表明, 近中性(pH=7.09)和碱性(pH=9.18)条件下, 各种矿物对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液中金的吸附作用大大低于酸性及弱酸性的 AuCl_4^- 溶液. 这说明, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子与金发生络合后不易被吸

表 2 不同矿物对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液吸附的实验Table 2 Experimental results of $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ adsorption by various minerals

矿物名称	矿物质量/g	pH=7.09			pH=9.18		
		吸附后溶液中 $w(\text{Au})/10^{-9}$	被吸附金量 $w(\text{Au})/10^{-9}$	吸附率/%	吸附后溶液中 $w(\text{Au})/10^{-9}$	被吸附金量 $w(\text{Au})/10^{-9}$	吸附率/%
伊利石	0.5	93 600	6 400	6.4	93 600	6 400	6.4
蒙托石	0.5	94 800	5 200	5.2	91 600	8 400	8.4
高岭石	0.5	95 800	4 200	4.2	91 600	8 400	8.4
褐铁矿	0.5	94 800	5 200	5.2	92 600	7 400	7.4
针铁矿	0.5	94 800	5 200	5.2	89 400	1 060	10.6
黄铁矿	0.5	87 400	1 260	12.6	86 400	1 360	13.6

1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液($\rho(\text{Au})=2 \mu\text{g/mL}$).

附. 结果还表明, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液中金的吸附与矿物种类的关系不是很大, 黄铁矿和针铁矿的吸附金能力稍高于粘土矿物; 随 pH 值增高, 各矿物的吸附金能力略有增高.

3 讨论

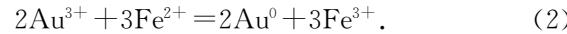
表面吸附作用分为 2 种类型, 即物理吸附和化学吸附. 物理吸附是范德华尔力引起的, 它没有新的化学键形成, 也不具选择性. 化学吸附是一种化学键力作用, 可形成吸附化学键并组成表面活化络合物, 往往具有特殊的选择性. 吸附与矿物结构、表面过剩电荷有关, 同时也与被吸附物质的存在形式及介质 pH 值有关.

上述实验结果表明, 金的吸附与矿物种类、金的存在形式和介质 pH 值有明显关系.

吸附性是粘土矿物的重要性能之一. 由于粘土矿物通常带有一定量的净负电荷, 根据电中性原理, 必然含有等量或近似等量的阳离子被吸附到粘土矿物层间或表面以达到电性平衡. 在酸性及弱酸性条件下, 蒙托石对金的吸附量远远大于高岭石及伊利石, 这说明蒙托石的结构及表面电性与伊利石、高岭石存在着差别. 这 3 种粘土矿物的结构表明蒙托石的层间距较其他 2 种粘土矿物要大, 表面羟基占位也多. 蒙托石吸附阳离子有 3 种状态: (1) 阳离子被吸附到 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体片的复三方形孔洞中; (2) 阳离子置换羟基(OH^-)中的 H^+ ; (3) 阳离子占据八面体空位. Sposito^[11] 指出, 高岭石表面羟基占位多于伊利石, 故伊利石吸附金能力小于高岭石, 3 种粘土矿物中以伊利石吸附金能力最小.

3 种铁矿物以黄铁矿吸附金能力最强, 这是由于: (1) 硫化物表面 $\text{Au}-\text{S}$ 键合的稳定性高于氧化

物表面 $\text{Au}-\text{O}$ 键合的稳定性; (2) 还原吸附作用的影响. 黄铁矿对金的表面配合系数比针铁矿高 3 个数量级, 这反应出黄铁矿和针铁矿的表面化学效应不同, 金被针铁矿吸附只经过一个表面配合过程, 而金被黄铁矿吸附有一个还原吸附过程, 使 Au 以自然金沉淀在黄铁矿表面上, 有以下反应:



因此, 黄铁矿对金的表面吸附能力大于针铁矿和褐铁矿. 针铁矿中 FeOH 的羟基可以被阳离子取代, 故吸附能力大于褐铁矿. 褐铁矿仅靠表面所带负电荷吸附一些阳离子或称静电吸附, 故吸附能力最弱.

实验结果表明, 矿物的吸附金能力与金的赋存形式(即含金介质)有很大关系, 各种矿物对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 溶液中金的吸附能力大大低于 AuCl_4^- 溶液, 这与 Machesky 等^[6] 对针铁矿的实验结果一致. 这主要有 2 方面的原因: (1) 与金络合物的稳定性有关. 25 °C 时, AuCl_4^- 的稳定常数 $\lg K = 25.01$, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的稳定常数 $\lg K = 28.87$, 金络合物的稳定性越大, 金越难以被矿物吸附; (2) 位阻效应的影响. AuCl_4^- 是内轨型配合物, 空间构型是平面正方形, $\text{Au}-\text{Cl}$ 键距离 2.28×10^{-10} m, 沿着每个方形边的键距离为 3.23×10^{-10} m, 与矿物表面 A—型羟基群的距离 (3.04×10^{-10} m) 相近, 因此这些羟基对于双齿的配位构成一个理想的“模板”. 而 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 为外轨型配合物, 不仅带有较高的静电, 而且具有线性的空间构形和大的硫代硫酸盐配位体, 高的位阻使得与矿物表面的羟基群配合比较困难, 从而导致被矿物表面的吸附比 AuCl_4^- 要小得多.

大多数红土型金矿床是由含金硫化物母岩氧化而形成的, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络合物在金的溶解、迁移、富集和红土型金矿的形成过程中确实具有重要意义. 前述的实验结果表明 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 较难直接被

矿物吸附,那么该形式迁移的金是如何富集形成红土型金矿的呢?众所周知,硫代硫酸是硫化物向硫酸盐氧化过程中的亚稳中间产物,在氧逸度增高时,硫代硫酸盐配位基的氧化使得 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络合物失稳,然后形成金的水合络合物 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$,是难以存在于水中的。 $\text{Au}(\text{I})$ 将经受配位键交换并与 H_2O 发生水解反应生成 $\text{Au}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}^0$ 。硫代硫酸盐的氧化速率远快于 $\text{Au}(\text{I})$ 的水解速率,因此,部分已溶解的金被从溶液中移去,然后形成短寿命的水合络合物,在表生 $Eh-\text{pH}$ 环境下是非常不稳定的, $\text{Au}(\text{I})$ 将发生如下歧化反应:



只有在络合物的形成很慢或存在有机物质的络合作用时, $\text{Au}(\text{III})$ 才可以进一步达到稳定。在表生 $Eh-\text{pH}$ 条件下, $\text{Au}(\text{III})$ 将被还原为 $\text{Au}(0)$ 沉淀。当存在还原剂(如有机物)或光催化作用时, $\text{Au}(\text{III})$ 可以被快速还原。近来一些实验^[12]也表明存在半导体物质(如 Fe_2O_3 , TiO_2 等)时金络合物可快速被还原。这种金还原作用在 pH 值为 3~6 范围内是最有效的。因此,随着硫代硫酸盐的氧化, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 络合物失稳,大多数溶解的金将以胶体的 $\text{Au}(0)$ 存在,由于浓度很低,单个的 $\text{Au}(0)$ 颗粒生长很慢,大多数 $\text{Au}(0)$ 将被吸附到很细的呈悬浮状态的 Fe 和 Mn 的氢氧化物和粘土矿物颗粒上。

以上实验表明,红土作用形成的粘土矿物和铁氧化物(氢氧化物)对金有较强的吸附作用,矿物对金的吸附能力受矿物结构和溶液中金存在形式的控制。在蛇屋山金矿,矿石的主要载金矿物是高岭石、蒙托石、黄铁矿、褐铁矿,这与地质事实相一致。在北衙金矿,其主要矿物是褐铁矿,这些褐铁矿大多保留了黄铁矿假象,说明褐铁矿主要由黄铁矿氧化而成,实验表明黄铁矿对金具有很强的吸附能力,黄铁矿进一步氧化成褐铁矿后,其金可残留在褐铁矿中,所以在北衙金矿褐铁矿成为矿石中主要载金矿物。

致谢:实验得到中国科学院广州地球化学研究所王玉荣研究员和王志祥副研究员的精心指导和真诚帮助,深表感谢!

参考文献:

- [1] 翟裕生,邓军,彭润民. 矿床变化与保存的研究内容和研究方法[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25 (4): 340—344.
- ZHAI Y S, DENG J, PENG R M. Research contents and methods for postore changes, modifications and preservation [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(4): 340—344.
- [2] 张世柏,吴大清,谢先德. 不同类型黄铁矿对金的吸附实验[J]. 地球化学, 1996, 25(1): 85—92.
- ZHANG S B, WU D Q, XIE X D. An experimental study of adsorption of gold complexes by pyrite from different deposits [J]. Geochemistry, 1996, 25(1): 85—92.
- [3] 曾健年,范永香. 流体混合作用导致金沉淀机里的实验研究[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2002, 27 (1): 41—45.
- ZENG J N, FAN Y X. Experiments of mechanisms of gold precipitated by fluid-mixing function [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2002, 27(1): 41—45.
- [4] 贾建业,吴建设,袁守峰,等. 常见载金矿物对金的吸附差异性实验研究[J]. 西安工程学院学报, 1998, 20(2): 7—9.
- JIA J Y, WU J S, YUAN S F, et al. Experimental study on the adsorbing gold among common gold-bearing minerals [J]. Journal of Xi'an Engineering University, 1998, 20(2): 7—9.
- [5] 王玉荣. 低温地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1998.
- WANG Y R. Low temperature geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [6] Machesky M, Andrade W, Rose A W. Adsorption of gold (III)-chloride and gold (I)-thiosulfate anions by goethite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 769—776.
- [7] Renders J P, Seward T M. The adsorption of thio gold (I) complexes by amorphous As_2S_3 and Sb_2S_3 at 25 and 90 °C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 255—267.
- [8] 洪汉烈. 金在红土化过程中的迁移特征[J]. 黄金, 1997, 18(7): 3—7.
- HONG H L. Mirgration gold during lateritzation [J]. Gold, 1997, 18(7): 3—7.
- [9] Mann A W. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: some observations from western Australia [J]. Econ Geol, 1984, 79: 38—50.
- [10] Benedetti M, Boulegue J. Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 1539—1547.
- [11] Sposito G. The environmental chemistry of aluminum [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.
- [12] Serpone N, Borgarello E, Barbeni M, et al. Photo-

chemical reduction of gold (Ⅲ) on semiconductor dispersions of TiO₂ in the presence of CN-ions: disposal of

CN—by treatment with hydrogen peroxide [J]. J Photochem, 1987, 36: 373—388.

Experimental Study of Gold Adsorption by Minerals and Its Signification in Forming of Lateritic Gold Deposits

WANG Yan^{1,2}, TAN Kai-xuan¹, LIU Shun-sheng¹, CHEN Meng-xiong³

(1. Changsha Institute of Geotectonics, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410013, China; 2. Guangdong Non-ferrous Metal Geological Survey Institute, Guangzhou 510080, China; 3. China Non-ferrous Metals Resources Geological Survey, Beijing 100814, China)

Abstract: Gold (Ⅲ)-chloride and gold (Ⅰ)-thiosulfate adsorption by various minerals and ores were experimented and studied in the paper. The adsorption of AuCl₄⁻ by minerals is much higher than Au (S₂O₃)₂³⁻. The adsorption is montmorillonite>kaolinite>illite for clay minerals, and pyrite>goethite>limonite for iron-bearing minerals. H₂O₂ containing in meteoric water is a catalyst for oxidation or reduction of gold, pyrite and other minerals, so that it can speed up weathering process and Au dissolution and migration under supergene conditions. The meteoric water can, to some extent, leach gold in laterite, and the leaching capacity is controlled by compositions of the leached rocks and minerals. Meteoric water, KCl, oxalic acid, citric acid, hypo and other solutions are also able to leach some gold in laterite, but their leaching capacities are quite different from one another even for same sample. The lateritic gold deposits were produced under the acidic, oxidizing and Cl⁻, SO₄²⁻ rich hydro-geochemical environment. Gold migrated as sulpho-sulphate complex, chloride complex and their hydrates and the key factors were the oxidation of sulpho-sulphate complex anions and the subsequent reduction in the lower part of the weathering crusts to make Au-bearing complexes unstable and then to make the released gold concentrated, precipitated or absorbed by other minerals. The adsorption of gold by minerals plays an important role during minerogenetic process of lateritic gold deposits.

Key words: adsorption on mineral surface; Au (Ⅲ)-chloride; Au (Ⅰ)-thiosulfate; lateritic gold deposits.