

某些矿物中次显微金及晶格金的研究

张振儒 杨思学 易 闻

(中南工业大学)

摘要 利用电子显微镜研究了高岭石、伊利石、黄铁矿、辉锑矿、石英等中的次显微金；利用电子顺磁共振波谱仪研究了黄铁矿、毒砂中的晶格金；获得了一些有实际意义的结果，从而对这些矿物中金的赋存状态有了进一步的了解。并从结晶化学观点对次显微金、晶格金的形成机理进行了分析。

关键词 电子显微镜分析 电子顺磁共振波谱仪 高岭石、伊利石、黄铁矿、毒砂、石英、辉锑矿。

一、前 言

近年来，笔者等利用 H—800 及 DXA—10 型透射电子显微及 J. E. P—FEIXER 波谱仪对五个矿区和不同类型产床中金的赋存状态进行了研究，发现金常以粒径小于 0.2 微米的小园球状及链状的次显微金存在（表 1），较少呈类质同像的晶格金形式存在。由于这种自然金的粒径小于普通反光显微镜分辨率，放大 1000 倍亦不能察见，因此，这些次显微金及晶格金人们称为不可见金，常被人们所忽视或遗漏，或者对其赋存状态作出错误的判断，影响金的工业评价、选矿方法流程设计以及金的回收工艺的制定等，故研究这些金的赋存状态，是具有重要的经济意义的。

金的赋存状态按颗粒大小分类表

表 1

种 类	赋存状态 粒 径	可见金(裂隙金 粒间金及包裹金等)		次显微金	胶体金	晶格金	备注
		肉眼可见金 粗粒金(μm)	反光显微镜下号见金 (显微金)(μm)	透射电子显微镜 下可见金(μm)	超高压透射电子显 微镜可见金(Å)		
1		>100	100~0.01	<0.01	/	/	N. H. 普拉克辛
2		>2000	2000~0.5	<0.5	/	/	B. M. 克列依捷尔
3		>70	70~1	<1	/	/	B. H. 泽列诺夫
4		>100	100~0.2	<0.2	10~100	<1.439	张振儒

说明：①反光显微镜的最高有效分辨率为 0.2μm

②人的肉眼在必视距离最高分辨率为 100μm

二、某些矿物中的次显微金赋存状态

1、石英中的次显微金赋存状态:

石英不仅是金矿床中最常见的脉石矿物,而且其中常含有金。照片1和2是湖南沃溪钨、铋、金矿床石英中的次显微金的电子显微镜照片。金一般呈小的圆球状及链状的次显微金充填在石英的微裂隙中或菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 解理中,笔者等认为金在石英中的这种赋存形式主要与Al、Si、Au的地球化学性质密切相关,因为Al在硅酸盐矿物中的配位数既可以是4(起络阴离子的作用如石英、正长石等中的铝氧四面体),也可以是6(起阳离子的作用,如白云母、高岭石等)。这是因为 Al^{+3} 的离子半径与 O^{-2} 离子半径之比($0.57\text{ \AA} / 1.36\text{ \AA}$)为0.419,介于0.414与0.732之间。所以,按晶体化学原理其配位数既可以是4也可以是6,故在石英中常有 Al^{+3} 替代 Si^{+4} 形成铝氧四面体的现象,这已为纯石英的化学分析所证实。在纯石英中常含有0.1ppm的铝,这种替代结果,产生了电荷的不平衡,因此,金可作为补偿电荷以扩散的方式进入石英的晶格构造槽中。故早期的金呈分散状态分布于石英中,二者密切共生,这已为石英的热发光光谱及原子吸收光谱分析所证实(Солнцев等1974)。因这种分散金活度较大、不稳定,在后期变质作用过程中易于释放出来,凝聚归并成次显微金或显微金,沿石英的微裂隙和菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 解理分布,为了达到最稳定,必须使其表面能降低到最小,所以金常成较小的圆球状或链状形式产出,因为球状体的表面积最小。

2、高岭石及伊利石中的次显微金赋存状态:

在一些金矿床中粘土矿物(如高岭石、伊利石、埃洛石等的边缘常吸附有小圆球状的次显微金,如湖南浏阳七宝山、郴县大坊风化壳型金矿床中的高岭石及湖南沃溪钨、铋、金矿床中的伊利石都吸附有小圆球状或球粒状集合体的次显微金,尤其富集于破碎晶体的边缘及港湾处(照片3及4)。这从高岭石及伊利石的内部结晶构造及晶体化学性质得到解释。因高岭石和伊利石均属层状构造的铝硅酸盐矿物,晶体构造由硅氧四面体片及铝氧、氢氧八面体片组成单层,再由各单层堆叠组成,各单层间由氢键来联系,层间属电性中和面,故不可能吸附带负电荷的次显微金,而在高岭石晶体的边缘,特别是破碎晶体的边缘和港湾处,因破键而带有正电荷,故可吸附带负电荷的次显微金(图1)。而伊利石的内部结晶构造与白云母类似,构造单元层是由上、下两片角顶相对的硅氧四面体片,中间夹一层铝氧、氢氧八面体片组成的层(即T—O—T层),由于硅氧四面体片中有部分 Al^{+3} 代替了 Si^{+4} ,使单元层中带有负电荷,故单元层与单元层之间需由带正电荷的 K^{+} 来联系,故层间对带负电荷的次显微金不具吸附作用,而是排斥作用,但在伊利石晶体的边缘,特别是破碎晶体的边缘,由于断键而使之带正电荷故可吸附带负电荷的次显微金,例如湖南沃溪钨、铋、金矿床中 ∇ .18平晶洞中伊利石吸附金较少(1克/吨),在 ∇ .16平挤压破碎带伊利石吸附金较多(15.67克/吨)见照片4。

3、黄铁矿及辉钨矿中的次显微金的赋存状态

金常呈粗粒状、显微状或次显微状的独立矿物存在于许多金矿床的硫化物中,如黄铁矿、

黄铜矿、毒砂及辉锑矿等。笔者等对采自湖南沃溪钨、锑、金矿床中的黄铁矿及辉锑矿中的次显微金进行了详细研究,发现金呈不透明的小圆球状或链状的次显微金存在其中,由于这两种矿物生成顺序的不同而使金在其中的赋存状态亦有差别,现分述如下:

在黄铁矿中次显微金主要有两种赋存状态,一是呈小圆球状或链状充填在黄铁矿的微裂隙中(照片 5),二是呈小圆球状或链状成包裹体夹层沉淀于黄铁矿的晶面上(照片 6)。这说明自然金与黄铁矿基本上是同时形成或稍晚于黄铁矿。这些小圆球状的次显微金已被照片 6 和同视域的电子衍射(照片 7)所证实。其衍射环的计算,根据公式: $d = L\lambda \cdot \frac{1}{R_s}$, (d 为面网间距($\text{\AA}$), λ 为电子束的波长($\text{\AA}$), L 为样品至萤光屏的距离(mm), R_s 为衍射环的半径(mm),经计算出各衍射环的 d 值(见表 2)。从表 2 可知,所测衍射环的 d 值数据与 A. S. T. M 卡片上自然金的衍射数据基本相同,从而证实这些小圆球状物质是自然金颗粒。

英铁矿中金的电子衍射数据表

表 2

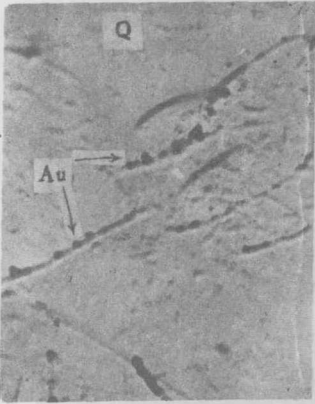
编号	测定数据			A. S. T. M 卡片数据		
	R_s (mm)	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
1	12.75	2.361	100	2.355	100	111
2	14.75	2.041	55	2.039	52	200
3	20.80	1.447	35	1.442	32	220
4	24.50	1.228	35	1.230	36	311
5	32.10	0.9378	30	0.9358	23	331

金的上述赋存状态和形成机理与金的搬运和金的地球化学性质有关。因为金常呈碱性络合物 $\text{Na}_3[\text{AuS}_2]^{-1}$ 或 $\text{Na}[\text{AuS}_2]^{-1}$ 形式搬运,此种溶液与围岩中适量的氧化亚铁作用时,由于铁离子的亲疏性远大于金的亲疏性,故使其还原形成自然金的沉淀,其反应式如下:



(自然金) (黄铁矿)

由此可知,自然金与黄铁矿有密切的共生关系,在形成时间上,金与黄铁矿同时形成或稍晚于黄铁矿,这由包裹体爆裂法测温资料所提示,黄铁矿形成温度为 225°C ,自然金形成温度为 224°C ,所以,金既可以在黄铁矿晶面沉淀形成包裹体夹层(环带结构),又可充填在稍早形成的黄铁矿微裂隙中呈细脉状。



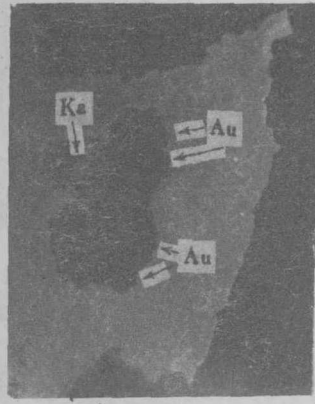
照片1 次显微金(Au)呈小的圆球状及链状充填在石英(Q)的微裂隙中。

透射电镜照片×8000。



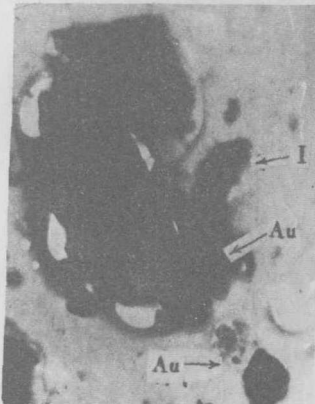
照片2 次显微金(Au)呈小的圆球状及链状()解理中。

透射电镜照片×8000。



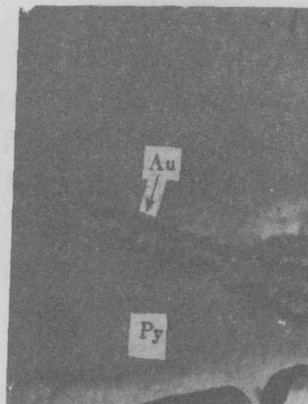
照片3 高岭石(Ka)晶体的边缘吸附小圆球状的次显微金(Au),在港湾处更为富集,大坊风化壳型金矿床。

透射电镜照片×10000。



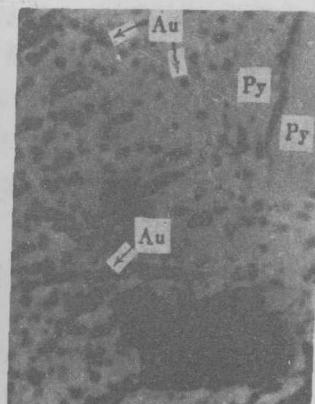
照片4 伊利石(I)板条状破碎晶体的边缘吸附小圆球状成粒状集合体的次显微金(Au)(Au=15.67g/t)。沃溪钨、锡、金矿床。

DXA-10型透射电镜照片×20000。



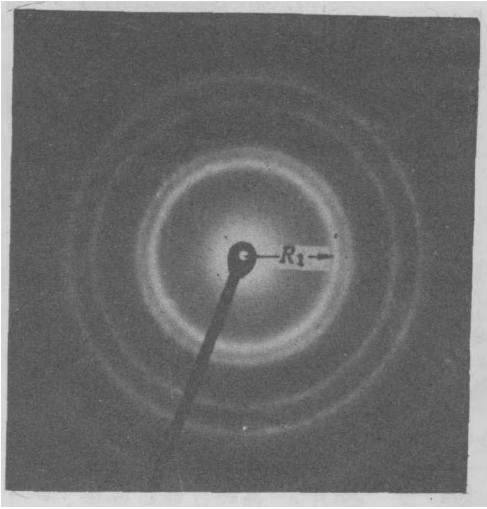
照片5 显微金(Au)呈小的圆球状及链状充填石英黄铁矿(Py)的微裂隙中。

透射电镜照片×20000。



照片6 黄铁矿(Py)的晶面上沉淀小圆球状及链状的次显微金(Au)呈不均匀分布。

电镜照片×20000。



照片 7 黄铁矿中金 (Au) 的电子衍射照片。

($L\lambda = 30.103\text{mm}\text{ \AA}$)

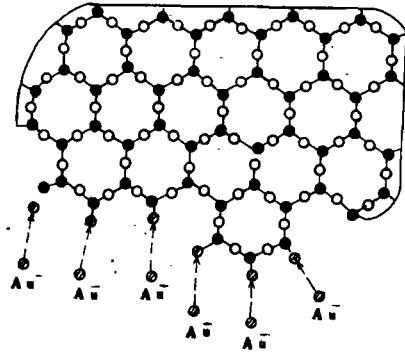


图 1 高岭石 (Ka) 破碎晶体的边缘, 吸附小圆球的次显微金 (Au) 的示意图。



图 2 含金毒 (4、5 号样) 与不含金毒砂 (2 号样) 在温度 300K 时的 EPR 曲线。

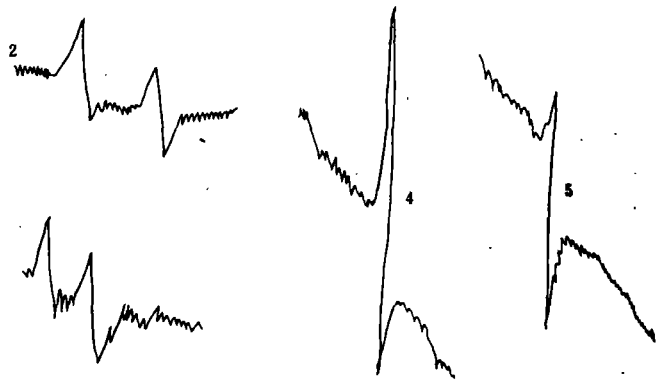
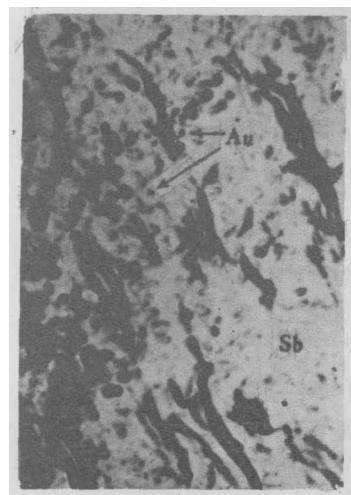


图 3 含金毒砂 (4、5 号样) 与不含金毒砂 (2 号样) 在温度为 77K 时的 EPR 曲线。

4、在该区辉锑矿中的次显微金, 亦呈小的圆球状及链状包裹体或被辉锑矿的 {010} 板面解理所

切割(照片8),由此说明辉锑矿的形成时间晚于自然金,这与包体测温结果相一致(自然金的爆裂温度为 224°C ,辉锑矿为 197°C)。辉锑矿的晶体结构属 $\text{Sb}^{+3}-\text{S}^{-2}$ 离子紧密联接的链所组成,这些链平行于C轴,链内硫与锑离子的距离仅为 $2.5\text{ \AA}$,故键力较弱,因而沿着这一方向表现有完全的 $\{010\}$ 板面解理,可切割包裹于辉锑矿中的次显微金。



照片8:

自然金(Au)呈小的圆球状及链状,不均匀地分散于辉锑矿(Sb)中,并被 $\{010\}$ 解理所切,(含金120克/吨)。透射电镜照片 $\times 20000$ 。

三、黄铁矿及毒砂中的晶格金

金除呈粗粒金、显微金、次显微金存在于硫化物中之外,还可以依 Au^{+1} 替代 Fe^{+2} 的方式进入硫化物(黄铁矿、毒砂等)晶格中,从而产生电子空穴心。图2、3、为笔者用JEP—PEIXER电子顺磁共振波谱仪(E.P.R)在不同温度下对含金和不含金的毒砂所做的研究结果。其中,毒砂中因金的含量不同,4号样含金151克/吨,5号样含金333克/吨。由图2可知,室温下不含金的毒砂其E.P.R谱线为简单的宽谱,而含金的毒砂具有一明显的吸收峰,且吸收峰面积的大小与金的含量成正比。这种谱图具有电子空穴心的各向同性g因子($g=2.001\pm 0.001$)的特征。图3是在低温下(77K)不含金的毒砂的EPR谱线,表现出各向异性的双谱线,而含金毒砂仍显示一明显的吸收峰,但与室温下的图谱相比,谱线明显变窄,幅度变大,但仍有各向同性的电子空穴心的g因子特征,显然,电子空穴心随温度的不同而变化。

含金黄铁矿中的晶格金的研究结果与上述毒砂的结果十分相似。上述结果与Воицеховский等(1975)研究含金毒砂及含金黄铁矿的E.P.R谱线完全相同。证明金呈 Au^{+1} 进入毒砂及黄铁矿中,这是所得结果唯一可能的解释。因为实验结果有两个明显的特征:

(1)电子空穴心随温度而变化

(2) Au^{+1} 替代毒砂等矿物晶格中的 Fe^{+2} 愈多,产生的电子空穴心就越多,即吸收谱线强度与金的含量成正比。

虽然一价金离子(Au^{+1})为非顺磁性的,但它替代毒砂和黄铁矿中的二价铁离子(Fe^{+2})时,必然伴随电荷补偿,由于毒砂及黄铁矿晶格具很大程度的共价键性质,所以,As—S键或S—S键上出现空穴补偿中心(即电子空穴中心),这种顺磁中心与温度密切相关。因此,证实 Au^{+1} 替代 Fe^{+2} 可进入毒砂、黄铁矿等硫化物晶格中成为晶格金。

四、结论

1、粘土矿物的高岭石及伊利石的边缘,特别是破碎晶体的边缘或港湾处,常吸附有多量的

次显微金,达到工业利用价值,应注意回收利用。

2、用 H—800 型透射电子显微镜的电子衍射原理可揭示在硫化物(黄铁矿、毒砂、辉锑矿等)中的次显微金,这部分金的含量较高,具有重大的工业意义,应给予足够的重视,并为矿床综合评价提供了依据

3、毒砂、黄铁矿等硫化物中尚含有少量晶格金,这种晶格金用 E. P. R 波谱仪可作为找寻金矿床的重要手段,值得推广使用。

参考资料

- [1]温世达,张振儒等“地质与勘探”(1985)Vol. 21 NO. 5. P29
- [2]张振儒等“中南矿冶学院学报”(1978)。NO1.
- [3]易闻,张振儒等“湖南地质”(1986)Vol. 5. NO1. P27.
- [4]М. Я. Шербакова В. И. Сотников А. А. Проскуряков“Геология рудных месторождений”(1976)No. 5. с. 63
- [5]R. W. Boyle “The geochemistry of gold and its deposits”1979. p51

STUDIES OF SUBMICROP—GOLD IN SOME MINERALS

Zhang Zhenru, Yang Sixue, Yi Wen

(Central South University Of Technology)

Abstract

Transmission electron microscope and electron paramagnetic resonance were used respectively to study the submicro-gold in kaolinite, illite, pyrite, stibnite and quartz and the lattice gold in arsenopyrite and pyrite is studied in this paper.

Some practical results are obtained. Therefore, the occurrence of the submicro-gold is more clear. Besides, the genetic mechanism of the submicro and lattice gold in these minerals are discussed from the crystalchemistry in this paper.