

湖南黄金洞金矿床 毒砂中金的赋存状态的研究*

刘英俊 孙承轅
崔卫东 季峻峰

(南京大学地球科学系)

提 要 本文对湖南黄金洞金矿主要载金矿物毒砂进行了金含量、X射线衍射、电子探针、扫描和透射电镜、电子顺磁共振波谱及穆斯堡尔谱等系统分析研究。结果表明,含金毒砂在成分上及结构上都明显地偏离理想毒砂;金含量高而稳定;毒砂中的铁为 Fe^{2+} ;金主要呈晶格金存在,以类质同象形式置换毒砂中的砷。

关键词 毒砂 金矿床 类质同象

在金矿选冶工艺流程中,砷金矿物属于难处理矿物。湖南黄金洞金矿素以难选闻名。本文对黄金洞金矿主要载金矿物毒砂中金的赋存状态进行了研究,以期更深入地了解该类金矿床金的赋存状态特性,为矿石选冶工艺流程的拟定提供更可靠的依据。

一、矿床地质概况

湖南黄金洞金矿是我国 Au—As 组合型金矿床的典型范例,矿床位于江南古岛弧褶皱带中段,九岭次级隆起西南端。矿区地层出露简单,主要为中元古界冷家溪群浊积岩建造。冷家溪群自下而上分为五个岩性组,黄金洞金矿床赋存于第三岩性组。由于历经多次构造运动,矿区褶皱、断裂及劈理构造复杂。褶皱构造由一系列平行的倒转背、向斜组成,轴向在 $270^{\circ}\sim 290^{\circ}$ 之间,并伴有一系列平行轴向的压剪性断裂破碎带,它们一起控制了区内矿脉带的分布。在矿区地表及深部,都没有发现岩浆岩存在。

黄金洞金矿床矿体由石英脉和蚀变板岩组成。矿石金品位比较稳定,一般为5—9克/吨,同时,砷可综合利用。近矿围岩蚀变有硅化、绢云母化、毒砂~黄铁矿化、碳酸盐化和绿泥石化,其中以前三种与金的矿化富集关系密切,是重要的找矿标志。

金矿矿石矿物主要是毒砂,其次是黄铁矿,含少量黄铜矿、自然金、磁黄铁矿、白钨矿、辉锑矿、闪锌矿、方铅矿、车轮矿及菱铁矿等矿物。脉石矿物大量出现的是石英、绢云母和白云母等。对矿石主要矿物中金分配的平衡计算结果(表1)揭明,64.3%的金系分散于毒砂之中,15.1%的金赋存于黄铁矿中,只有20.6%的金含于其它矿物中。显然,毒砂为金的主要载体

* 国家自然科学基金资助课题

金在矿石主要矿物中的分配

表 1 .

Table 1. The gold distribution in the main minerals of the ore

矿物名称	毒砂	黄铁矿	黄铜矿	闪锌矿	石英	绢云母及其它
矿物重量百分比(%)	2.32	1.40	0.04	0.02	50.10	46.12
金在矿物中含量(ppm)	130	51	350	100	0.7	1.0
金在矿物中的分布率(%)	64.3	15.1	3.0	0.4	7.4	9.8

矿物。据矿相显微镜观察,绝大部分含金毒砂的光片中没有显微金存在,仅在个别光片中见及自然金与黄铜矿共生,并沿毒砂裂隙交代。含金毒砂中难以发现显微金,这似乎在世界各地存在有普遍性,因此,进一步探索毒砂中金的赋存状态具有显著重要的意义。

黄金洞金矿床中金的矿化可划分为两个基本阶段。第一阶段形成了毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿及白钨矿等,其中毒砂,黄铁矿具两个世代,该阶段为富 Fe-As 阶段;第二阶段形成了自然金、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、车轮矿等矿物,为富 Cu-Pb-Zn-Sb 阶段。金的析出发生在整个成矿作用期,绝大部分金在第一阶段呈分散状析出,赋存于毒砂之中,与砷伴生;少量金作为独立矿物在矿化第二阶段析出,并与铜、铅、锌、锑硫化物共生。

二、含金毒砂的标型特征

1、产状

毒砂是矿床中分布最广的砷矿物,在石英脉内和近矿蚀变围岩中都有产出。石英脉内的毒砂呈细粒半自形~它形,与细粒黄铁矿、磁黄铁矿及白钨矿等共生,且组成条带充填于石英脉微剪切裂隙中,该类毒砂碎裂及碎粒结构较为发育。产于蚀变围岩中的毒砂为自形菱柱状,粒径较大,大者可达 1 厘米,一般在几毫米左右,呈星点状或团块状存在。以上两类毒砂,在产状、颗粒大小及结构特征上差异明显,表明毒砂的形成有两个世代,即前类为第一世代,后类为第二世代。

2、化学成分

a、常量元素成分:含金毒砂的电子探针分析结果(表 2)表明,其成分是比较稳定的,Fe、As、S 的重量百分含量变化都不超过其均值的 $\pm 0.7\%$ 。毒砂的 S/As 原子百分比变化在 1.27 ± 0.04 范围内,表现出明显的硫富砷亏损特点,显示了毒砂、黄铁矿组合中毒砂的成分特征⁽¹⁾。同时,从表 2 中还可看出,毒砂成分 ($\text{FeAs}_{0.88}\text{S}_{1.08}$) 明显地偏离理想毒砂的成分 ($\text{FeAs}_{1+z}\text{S}_{1-z} \leq |0.13|$)⁽²⁾,其 Fe/(As+S) 比值在 0.52 附近。

b、微量元素成分:由表 3 可知,金矿床中毒砂明显地较锡矿中毒砂富含 Au、Sb、Ni、Co 和 Zn 等元素,而贫 Mn、Cu、Ag 等元素,这一特点可作为寻找本类金矿床的重要标志。此外,两世

含金毒砂的电子探针分析

表 2

Table 2. Electron microprobe analyses of the gold-bearing arsenopyrite

样品号	Fe (%)	S (%)	As (%)	(%)	Fe/(As+S)	S/As	计算分子式
J-331	35.96	21.94	41.83	99.73	0.52	1.23	FeAs _{0.88} S _{1.00}
J-332	35.59	22.74	41.64	99.50	0.51	1.25	FeAs _{0.87} S _{1.00}
J-333	36.21	22.31	41.02	99.54	0.52	1.27	FeAs _{0.85} S _{1.07}
T-41	36.12	22.76	40.84	99.72	0.52	1.30	FeAs _{0.84} S _{1.10}
T-42	36.68	22.71	40.73	100.12	0.52	1.30	FeAs _{0.83} S _{1.08}
平均值	36.11	22.49	41.21	99.72	0.52	1.27	FeAs _{0.85} S _{1.06}

毒砂中微量元素含量

表 3

Table 3. Microelement contents (ppm) in arsenopyrite

元 素	Au	Ag	Sb	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Mn	Ti	Cr	V	Sr	Ba
第一世代毒砂	106	n. d.	198	33	110	149	50	82	30	382	10	17	14	28
第二世代毒砂	116	0.68	279	102	107	252	161	485	20	519	8	14	9	17
个旧锡矿毒砂	0.23	1.6 12	5 50	420 720	10 800	46 60	10 33	16	1100 2400	300 400	20	6		

注：个旧锡矿毒砂中金含量本文分析，其它元素据于崇文（1986）云南个旧锡矿—多金属成矿区成矿地球化学作用及其时空结构一文。

代毒砂在微量元素含量特征上也有所差异。从第一世代毒砂到第二世代毒砂，Sb、Cu、Zn、Co、Ni 等元素含量增高，显示了这些元素随成矿作用演化有所富集的趋势，这与黄铜矿、闪锌矿、辉锑矿等于矿化第二阶段才形成的特点是相吻合的。

3、晶胞参数

众所周知，物质成分与其结构之间有着密切的相关关系。黄金铜金矿床毒砂在成分上偏离理想毒砂，决定了其晶胞参数也与理想毒砂有所差异。利用 X 射线衍射分析对矿床含金毒砂晶胞参数进行了测算，结果（表 4）表明，含金毒砂的 b_0 、 c_0 、 d_{111} 和 β 等晶胞参数较理想毒砂的小，而 a_0 则较大。纳西耶夫和斯塔罗娃（1974）在研究苏联东部哈萨克斯坦卡尔巴矿床中金的存在形式时，也曾注意到含金毒砂往往有呈细针状到细柱状习性、晶胞参数 a_0 和 b_0 增大，显微硬度降低的趋势。笔者认为：由于砷的共价半径较硫大，毒砂的晶胞参数随其砷含量的降低而减少，黄金洞金矿床含金毒砂相对富硫而贫砷，从而 b_0 、 c_0 、 d_{111} 及 β 等晶胞参数偏小， a_0 的增大则可能是含金毒砂标型特征之一。

毒砂的晶胞参数

表 4

Table 4. Unit cell parameters of arsenopyrite

矿物世代	编号	晶 胞 参 数				
		a.	b.	c.	d ₁₁₁	β
第一世代	Y-4	5.750	5.663	5.753	1.630	111.3°
	J-23	5.759	5.664	5.756	1.630	111.4°
第二世代	J-99	5.748	5.661	5.761	1.630	111.4°
	J-77	5.763	5.657	5.741	1.630	111.3°
	J-35	5.747	5.658	5.751	1.629	111.4°
	Y-5	5.747	5.658	5.747	1.628	111.4°

三、毒砂中金的赋存状态

关于金在毒砂以及黄铁矿中的赋存形式, 长期以来一直存在着不同的认识。目前基本上主要有两种观点: 一种认为金呈超显微颗粒存在; 另一种认为金呈固溶体状态存在, 且以 Au^+ 类质同象置换 Fe^{2+} 为主。为了搞清金在黄金洞金矿主要载金矿物毒砂中的赋存形式, 特进行了以下几方面工作:

1、扫描和透射电镜分析: 将含金为 125ppm 的毒砂, 置于 JEM-2000EX 型电子显微镜下, 进行了大面积扫描, 在 Au-K α 特征 X 射线图象上未发现金的富集点。再经减薄制样, 在该电镜透射系统下, 放大 10 万倍进行观察, 也未发现有金的微粒存在。显然, 金在毒砂中以粒径大于 0.0 μ ($n \times 100 \text{ \AA}$) 超显微金粒存在的可能性不大。

2、毒砂及共生黄铁矿中金含量分析: 对不同世代、粒级毒砂及共生黄铁矿中金含量的分析结果(表 5)表明, 毒砂中金含量的变化不大, 具有很大的均匀性。第一世代毒砂与第二世代毒砂在金含量上没有明显的差异, 毒砂中金含量与其粒度之间也没有明显的关系可寻。这种分布特征显示金在毒砂中是均匀分布的。并且, 由表 5 还可看出, 共生的黄铁矿中金的含量显著地低于毒砂中金含量; 不同世代黄铁矿中金的含量差异也较明显。而毒砂和黄铁矿在晶体结构上是非常相似的, 仅在砷含量上有很大的差别。毒砂比同时结晶的黄铁矿富含金, 并且分布均匀, 从而可以推测, 毒砂中的金是通过 Au-As 类质同象置换而进入的。实际上, 由于高分辨率电子显微镜技术以及放射性同位素 (^{195}Au) 示踪法的发展与应用, 人们已逐渐认识到金在黄铁矿中并未进入结晶格架之中, 而是呈显微包裹体的形式赋存于晶粒的边部, 或呈超显微颗粒分散于晶格层面上。

3、电子顺磁共振波谱分析: 利用电子顺磁共振(EPR)波谱仪查定毒砂中的晶格金, 由于取样量少, 制样简单迅速, 已得到日益广泛的应用。

笔者利用西德 ER200-D-SRC 电子顺磁共振波谱仪, 对黄金洞金矿和个旧锡矿中毒砂进行了研究, 图 1 为所得 EPR 谱图。从中可看出, 黄金洞金矿毒砂的 EPR 谱具有一 g 因子为

毒砂及共生黄铁矿中金含量(ppm)

表 5

Table 5. Au contents (ppm) in arsenopyrite and the co-existing pyrite

矿 物	第一世代毒砂	第二世代毒砂		第一世代黄铁矿	第二代黄铁矿
粒径(mm)	0.1	0.1—0.5	0.5—1.2	≤ 1.0	> 1.0
金含量	87—125	62—146	173—184	39—82	12—23

2.000 至 2.004 的各向同性精细结构 (图 1a, b), 个旧锡矿毒砂则不具此种结构 (图 1C)。并且, 对含金量不同之毒砂, EPR 谱中精细结构出现的位置、线宽相同, 形态相似, 但精细结构线的峰幅度不同, 含金量高者峰幅度大, 含金量低的峰幅度小, 显示了精细结构强度与金含量成正比。

由于上述精细结构的 g 因子值非常接近于 g_e 值 (2.00232)。因此, 该精细结构的产生不是由过渡金属顺磁离子所引起, 而是由毒砂结构中类似于自由未偶电子的顺磁中心所造成。目前, 关于含金毒砂 EPR 谱图具有此类精细结构的机理认为^[3]: 在含金毒砂中, 当 Au^+ 置换毒砂中 Fe^{2+} 时必然伴随有电荷补偿, 由于毒砂晶格具很大程度的共价键性质, 所以, As—S 键上出现空穴补偿中心, 形成顺磁中心, Au^+ 替代 Fe^{2+} 越多, 空穴补偿中心出现得就越多, 精细结构线的强度就越大。

然而, 关于毒砂中铁的价态问题 (+2 价还是 +3 价) 是有争议的。笔者在对毒砂进行 EPR 谱测定时发现, EPR 谱图中出现有特征的 Fe^{3+} 谱线 (图 2)。为了进一步确定毒砂中铁的价态, 又进行了穆斯堡尔谱分析, 结果 (表 6) 表明毒砂中铁为低自旋 ($S = 1/2$) 的 Fe^{3+} 。

因此, 已有的关于含金毒砂 EPR 谱图中精细结构的解释尚需进一步商讨。笔者认为, 较为合理的解释可能是: Au 置换了毒砂结构 ($Fe^{2+}(As-S)^{2-}$) 中 As, 从而产生顺磁中心。因为砷硫在毒砂结构中是以 $As^{4-}-S^{2-}$ 形式出现的^[5], 由于 Au 原子最外层只有一个电子, 当其置换 As 时, 呈 Au^+S^- 形式出现, 必定产生电荷补偿, 从而在 Au—S 键上出现电子空穴中心。Au 置换 As 越多, 电子空穴中心就越多, 精细结构线的强度就越大。金和砷具有相近的电离势、电负性和共价半径, 因此, 金砷类质同象置换完全是可能的。

毒砂中铁的穆斯堡尔参数

表 6

Table 6. Mossbauer parameters for Fe in arsenopyrite

参 数	毒砂中 Fe	$Fe^{2+}(S = 0)$	$Fe^{3+}(s = 1/2)$
IS (mm/s)	0.217	-0.3~0.4	-0.2~0.1
Qs (mm/s)	1.179	0~0.8	0.7~1.8
资料来源	本文	(4)	(4)

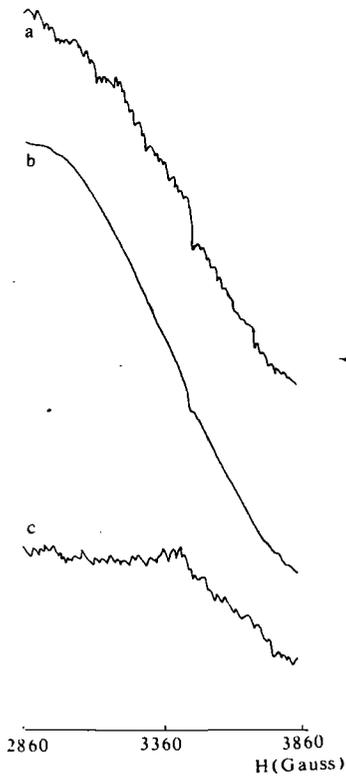


图1 含金毒砂和不含金毒砂在温度为 300° K 时的 EPR 谱图

- a、黄金洞金矿毒砂,含金 184 克/吨
- b、黄金洞金矿毒砂,含金 62 克/吨
- c、个旧锡矿不含金毒砂,(金含量为 0.23 克/吨)

Fig. 1. EPR Spectra of arsenopyrite, T = 300° K

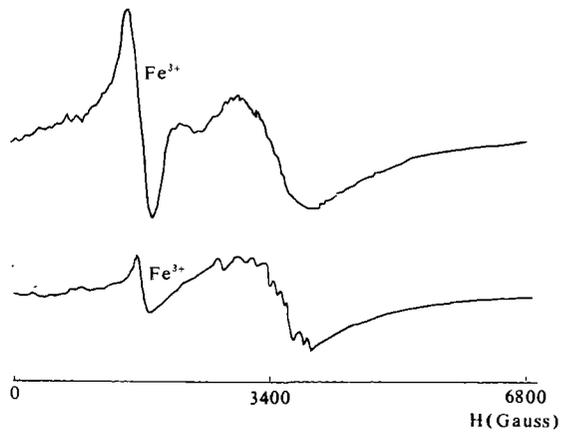


图2 在 300° K 温度下经 Al₂O₃ 粉稀释之毒砂的 EPR 曲线

- a、黄金洞金矿毒砂(毒砂: Al₂O₃ 粉 = 1: 10)
- b、个旧锡矿毒砂(毒砂: Al₂O₃ 粉 = 1: 20)

Fig. 2. EPR spectra of the dilute arsenopyrite with Al₂O₃ powder, T = 300° K

鉴定电子顺磁共振波谱分析对于样品中顺磁离子的含量以 0. n% 至 0. 00n% (ppm) 最合适, 虽然含金量毒砂 EPR 顺磁信号的产生并非由顺磁离子所产生, 但它完全是由于存在晶格金所引起的。从而, 含金毒砂具有明显的 EPR 精细结构的特征表明, 毒砂中晶格金的含量不在几十克/吨以下, 再考虑到含金毒砂中金含量的分布特征, 可以认为, 毒砂中的金基本上是呈晶格金形式存在的。

四、结 论

1、毒砂为黄金洞金矿的主要载金矿物, 其形成有两个世代, 并以富 Au、Sb、Ni、Co, 贫 Mn, $S/As \approx 1.27$, $Fe/(As+S) \approx 0.52$ 以及晶胞参类 a。值增大为标型特征, 可作为本类金矿化的重要找矿标志。

2、黄金洞金矿毒砂具有金含量分布均匀, 不随粒度有明显变化, 并较共生黄铁矿富含金的特点, 显示了毒砂中的金是通过 Au—As 类质同象而进入的。

3、含金毒砂的 EPR 谱具有一 g 因子为 2. 000 至 2. 004 的精细结构, 其强度随金含量的增高而增强, 从而证实金在毒砂中系呈晶格金存在。由于不含金毒砂的 EPR 谱不具此种结构, 因此 EPR 波谱仪可作为寻找金矿的重要手段。

4、毒砂电子顺磁共振波谱及穆斯堡尔谱分析结果表明, 毒砂结构中为低自旋 Fe^{3+} , 而非 Fe^{2+} 。含金毒砂具特征 EPR 精细结构的机理可能是, 金置换毒砂结构中砷, 在 Au—S 键上出现电子空穴中心, 从而产生顺磁中心。

参考文献

- [1] Kretschmar, U. et al. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application, Can. Mineral., 14, 1976, 364—386.
- [2] Sharp, Z. D. et al. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages, Can. Mineral., 23, 1985, 517—534.
- [3] 张振儒等, 某些矿物中次显微金及晶格金的研究, 地质找矿论丛, 2(4) 1987, 74—75。
- [4] 夏元复、陈懿, 穆斯堡尔谱学基础和应用, 科学出版社, 1987, 44—45。
- [5] Виноградов, А. П. Проблемы Геохимии, Издательство «Наука», 1965, 449—450

STUDY ON THE OCCURRENCE OF GOLD IN ARSENOPYRITE OF HUANG—JINDONG GOLD DEPOSIT IN HUNAN PROVINCE

Liu Yingjun Sun Chengyuan Cui weidong Ji Junfeng

(Department of Earth Science, Nanjing University)

Abstract

Arsenopyrite is the main gold — bearing mineral of Huangjindong gold deposit in Hunan Province. Determinations of chemical composition, X—ray diffraction, electron microprobe, EPR and Mossbauer analysis show that the arsenopyrite in huangjindong gold deposit is different obviously from the ideal arsenopyrite in composition and structure. The content of gold is high and stable in the former; iron, occurring as $Fe \pm 3$; gold, as solid solution in crystal lattice and replacing arsenic isomorphically.