

金矿床中黄铁矿-毒砂-辉锑矿标型及金的赋存状态 ——以湖南省金矿床为例

艾国栋¹,戴塔根¹,陈明辉²

(1. 中南大学地学与环境工程学院, 湖南长沙 410083; 2. 湖南省有色地质勘查局 245 队, 湖南吉首 416000)

摘 要 湖南及类似地区的金矿床, 金高度富集在黄铁矿、毒砂和辉锑矿中。这些载金的硫(砷)化物具有各自特征性的标型。由于黄铁矿、尤其是毒砂中的金大多属于质点小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的不可见金, 不仅在光学显微镜下无法找到, 即使利用电子探针和高倍电镜下进行金的特征 X 射线扫描亦未发现金矿物富集区。由此引起了这类矿物中的金是呈超微细粒形式存在, 还是以类质同像存在于其矿物晶格中的不同看法。所以, 研究黄铁矿和毒砂的标型特征, 查明金的赋存状态, 对金的利用十分重要。经有关矿床多项实验研究及选矿试验结果, 认为黄铁矿与毒砂中的不可见金, 除次显微金外主要应为“纳米金”(矿物金), 而非晶格金(结构金)。

关键词 金矿床, 黄铁矿-毒砂-辉锑矿, 标型特征, 含金性, 金的分布率, 纳米金, 湖南省

金矿床中, 作为金的主要载体矿物黄铁矿-毒砂-辉锑矿, 不仅具有许多特征性的地质、地球化学标志, 而且 Au 的含量及分布率都很高。但在许多这类含硫(砷)化物, 特别是以砷化物为主的难回收的金矿石中, 不可见金占了大部分或绝大部分。因此, 查定这类矿物中金的赋存状态, 对于矿床评价和改进金的提炼方法都具有重要意义。

1 成矿地质背景

湖南省大地构造分属扬子地台和华南褶皱系 2 个一级构造单元。它们早期具地槽特征, 但回返的先后不同。通过加里东运动拼接成一体, 共同进入地台阶段。两大构造单元的基底层均以含火山物质的陆源碎屑岩为主, 且均已浅变质, 故其总体特征相同, 其上的沉积盖层特点也基本相近。

区域金矿主要赋存于新元古界板溪群和震旦系下统长安组, 其次是中元古界冷家溪群及上古生界石炭-二叠系。矿床成带、成片集中产出, 绝大部分沿着构造带分布。其形成和产出均受深大断裂控制。其中位于湘西雪峰弧形韧性剪切构造带内的前寒武系金矿, 大多远离岩浆岩体, 与岩浆岩关系不明显, 但部分矿床(区)内成群、成带出现的中-酸性长英质脉岩则与成矿有一定时空关系。而位于湘中东西向构造-岩浆岩带的前寒武系金矿床, 多产于花岗岩-花岗闪长

岩外接触带之热接触变质带(晕)内, 或隐伏岩体上方。湘南南北向褶断带内的金矿, 明显与深源浅成-超浅成中酸性花岗岩有着密切的时空及成因联系。

区域金矿类型主要有含金石英脉型、破碎带蚀变岩型和多金属硫化物型 3 类, 不同类型的金矿具有相同的蚀变类型、相似的地球化学元素组合和矿物组合、成矿期次以及金的赋存形式, 并显示出金的成矿作用的后生性、叠生性和共(伴)生性的特征。

2 黄铁矿-毒砂-辉锑矿标型特征

2.1 黄铁矿

黄铁矿(FeS_2)是湖南省金矿中常见的主要载金矿物之一。矿床中相当数量的 Au 赋存在黄铁矿中, 不同期次、不同粒度及不同晶形的黄铁矿中 Au 含量有较大差别。以沃溪大型钨锑金矿床为例, 黄铁矿有早、晚 2 期。早期黄铁矿颗粒粗大, 一般 $1 \sim 5\ \text{mm}$, 多数 $1.5 \sim 2\ \text{mm}$, 晶体形态以五角十二面体为主, 次为五角十二面体与立方体聚形和菱形十二面体与立方体聚形, 主要产于近矿蚀变围岩中, 常单独出现或呈致密块状, Au 含量较低。晚期黄铁矿颗粒较细, 结晶程度差, 晶形以立方体为主, 次为立方体与五角十二面体聚形, Au 含量较高, 常产于石英脉内, 与辉锑矿或毒砂等硫(砷)化物共生, 且其晶体形态愈复杂, Au 的含量愈高。

经爆裂法测温, 黄铁矿的形成温度为 $250 \sim$

160℃,与黄铁矿-毒砂、黄铁矿-辉锑矿矿物对计算的硫同位素平衡温度(240~150℃)一致,也与矿床中金矿化阶段形成温度(207~160℃)接近,属中低温度。

金矿床黄铁矿的化学成分分析结果表明,Fe含量44.87%~46.52%,S 49.30%~52.38%,与黄铁矿理论值相比,具有亏Fe、S的特点,这与成分中较富含As(0.267%~0.528%)、Co(0.009%~0.012%)、Ni(0.020%~0.025%)有关。Co/Ni值0.35~0.50,具沉积-变质热液黄铁矿的成因。此外,S/Fe原子数多数小于2,亦有大于2者。黄铁矿含Au性随S/Fe值愈偏离理论值愈好。

含Au黄铁矿的晶胞参数 a_0 值为0.54086~0.54229 nm,多数小于黄铁矿的理论值0.54170 nm。研究表明^[1],各种地质作用形成的黄铁矿,由于总有一部分比 $\text{Fe}^{2+}[\text{S}_2]^{2-}$ 半径大的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $[\text{Se}_2]^{2-}$ 、 $[\text{Te}_2]^{2-}$ 及As与其发生类质同像,使其 a_0 值大于理论值。而沃溪金矿含Au黄铁矿的 a_0 值均小于理论值,这可能与S逸度较低时,形成的黄铁矿 $\text{S/Fe} < 2$,导致 a_0 值减小有关。所以黄铁矿晶胞参数的变化主要由成分引起,此可作为含Au和不含Au黄铁矿的成分特征。

黄铁矿是半导体矿物,当其受到热扰动后,可以产生热电动势。按其导电类型可划分为电子型(N型)与空穴型(P型)。据A·Φ·柯罗培尼科夫(1958)研究,富Fe亏S含As较高的黄铁矿,一般显示P型,热电系数 α 为正值;贫Fe富S并富含Ni、Co、Se的黄铁矿显示N型,热电系数 α 为负值。在矿化空间位置上,一般在矿体上部,黄铁矿显示P型,中部为混合型(P+N型),下部为N型。沃溪钨锑金矿的黄铁矿热电系数测定^[2]:210 m V3脉黄铁矿的热电系数为P型,-310 m V3脉黄铁矿的热电系数为混合型,说明矿体所处位置为中深部,预测V3脉有继续下延的可能。这一预测为坑内钻探所证实。可见黄铁矿的热电性在金矿勘查中具有重要的指示意义。

针对含Au性不同的黄铁矿,穆斯堡尔谱研究表明,黄铁矿穆斯堡尔谱的同质异能位移(IS)及线宽(Γ_n)与含Au性关系不密切,而四极分裂(QS)值与含Au性关系密切。四极分裂值随As、Au含量的增大而增大,其大小取决于 $(\text{Au}+\text{As})/(\text{Co}+\text{Ni})$ 。因此,含Au性不同的黄铁矿穆斯堡尔谱研究可指导找金及评价金矿床。

2.2 毒砂

毒砂(FeSAs)在湖南省金矿床中属于常见且分布甚广的主要载金矿物^[3],分早、晚2期^[4]。早期产在与板岩、千枚状板岩有关的近矿蚀变围岩中,呈自形晶,

长柱状、板柱状,横切面为菱形、长方形等,晶体一般大于2 mm,大者(长)5~10 mm,结晶程度高,并大致与围岩劈(片)理平行或略斜交,呈浸染状、条带浸染状分布于近矿蚀变围岩及矿脉(石英脉)夹层内,常单独出现,有时与黄铁矿连生或交代磁黄铁矿等,是变质热液期产物。晚期产于构造岩或石英脉中,呈细粒、半自形,也有柱状、板柱状和针状、粒状者,呈浸染状、脉状或团块状集合体产出,粒度一般0.01~0.05 mm,可与黄铁矿、辉锑矿等共生或交代黄铁矿而其自身又被辉锑矿、黝铜矿、自然金穿插交代,或被辉锑矿包裹,为热液期产物。经爆裂法测温,毒砂的形成温度为305~160℃,平均217℃(18件),与黄铁矿-毒砂矿物对硫同位素平衡温度(151℃)大体相当,表明毒砂形成于中低温度条件。

大量化学分析表明,毒砂的化学成分比较稳定,含Fe 34.30%~36.11%,S 20.509%~22.049%,As 41.21%~45.072%,其成分($\text{FeAs}_{0.85}\text{S}_{1.06} \sim \text{FeAs}_{0.99}\text{S}_{1.03}$)明显地偏离毒砂的理论成分($\text{FeAs}_{1.12}\text{S}_{1-x} \leq 0.131$),表现出S富As亏的特征,即富S毒砂,可作为含Au毒砂的化学成分标型。此外,毒砂主成分中的含量比值在一定程度上反映了其含Au信息,即含Au毒砂的 $\text{Fe}/(\text{As}+\text{S}) \geq 0.5$, $\text{S/As} > 1$,而不含Au毒砂的比值则相反。

毒砂的微量元素富含Sb($100 \times 10^{-6} \sim 1270 \times 10^{-6}$)、Ni($290 \times 10^{-6} \sim 454.7 \times 10^{-6}$)等,而贫Co、Ag、Cu等元素,尤其是Sb的含量普遍较高。

含Au毒砂的晶胞参数 b_0 、 c_0 、 β 等较理论毒砂的为小,而 a_0 则较大^[5]。可能是由于As的共价半径较大,毒砂的晶胞参数相对富S而贫As,其形成温度较低,致使 b_0 、 c_0 及 β 等晶胞参数偏小,而 a_0 的增大,可能是含Au毒砂的结构标型特征。

经测定^[6],毒砂的显微硬度从早期到晚期呈现规律性的变化,一般均低于950 kg/mm²。其热电系数与Au矿化关系尚不十分清楚,但在同一粒级的毒砂中,存在着热电系数愈大,含Au性愈好趋势。

2.3 辉锑矿

在湖南省前寒武系金矿床中,辉锑矿(Sb_2S_3)也是金的载体矿物之一,尤其是在锑金共生的矿床中,辉锑矿是金的主要载体矿物^[7]。

辉锑矿的生成期亦有早晚之别。早期辉锑矿主要呈他形粒状、显微粒状或致密块状集合体或细脉状产出,粒径细小,为0.005~0.05 mm以下。晚期辉锑矿多呈半自形板状、柱状、放射状、毛发状等,其结晶度明显好于早期辉锑矿。有的辉锑矿由于受后期构造应力作

用,晶体弯曲或扭折呈膝状双晶或楔状聚片双晶等。经测定,辉锑矿的爆裂温度为 $250 \sim 138^{\circ}\text{C}$,形成于中低温条件。

辉锑矿的化学成分(10件)为:Sb 69.82%~71.67%,平均70.725% S 27.02%~28%,平均27.32%,比其理论值偏低,可能与其含杂质元素As、Se、Te有关,并可作为含Au辉锑矿微量元素特征。

经测定,早期辉锑矿晶胞参数较理论值高,晚期辉锑矿晶胞参数较理论值低^[2],这可能与辉锑矿中S原子的盈亏及微量元素As、Se、Te的含量有关。此外,早期辉锑矿显微硬度较晚期辉锑矿显微硬度大,可能是由于早期辉锑矿较晚期辉锑矿富含As、Se、Te元素所致。

2.4 硫同位素组成特征

湖南省金矿中载金的硫(砷)化物硫同位素组成的一个共同特点是,大部分硫(砷)化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中分布在 $-5 \times 10^{-3} \sim +5 \times 10^{-3}$ 区间,并且以不大的负值为主。在硫同位素组成的直方图上,总体上看不同层位、不同类型金矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值数据分布较宽阔而又呈相对集中的单塔或多塔式,表明变质作用(区域或岩浆热力及动力)对硫同位素组成有一定影响,使其发生了均一化,从而呈现出 $\delta^{34}\text{S}$ 黄铁矿(0.85×10^{-3} , 129件) $>$ 毒砂(-1.11×10^{-3} , 43件) $>$ 辉锑矿(-4.35×10^{-3} , 56件)的序列,说明共生的硫(砷)化物硫同位素基本达到了平衡。由于黄铁矿、毒砂及辉锑矿是矿石及蚀变围岩中的主要矿物,故其硫同位素组成基本上代表了成硫流体的总硫同位素组成,表明硫源主要来自深部热源和古老的柏溪群地层。

另外,载金的硫(砷)化物的含Au性与 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间存在一定的相关关系。因为这种较富集轻硫同位素组成的硫(砷)化物只能在氧化态硫达到平衡时形成^[8],从而表明Au与硫(砷)化物是同时或稍晚时形成的,故二者之间必然存在成因和时间关系。所以富集轻硫同位素($\delta^{34}\text{S}$ 介于 $+5 \times 10^{-3} \sim -5 \times 10^{-3}$)的砷硫化物硫同位素组成是评价和预测载金矿物含Au性的有效的同位素地球化学标志^[9]。

3 主要载金矿物形成机制

湖南省前寒武系金矿床中Sb与Au在热液成矿过程中关系密切,通常金矿中均显示不同程度的Sb-Au矿化,主要形成于成矿中期非常相近的2个阶段,即石英-黄铁矿-自然金阶段和石英-辉锑矿-自然金阶段。它们在时间上具有连续性,空间上具有分带性。

研究表明,成矿元素从矿液中沉淀时,主导作用的

是S逸度,S逸度高,有利于Au的沉淀,其形成的矿物金属元素价态高,环境趋于还原。一旦S、Cl逸度改变,矿物共生平衡就会发生变化。湖南省前寒武系主要共生金矿床,即Sb-Au组合矿床的流体具有相对高温、富S特性。富S利于Au呈 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$,Sb呈 HSb_2S_4^- 、 $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ 等配合物形式从矿源层中活化迁移,相对高温则利于Sb和Au同时达到最大活化率,从而使Sb、Au成矿流体中二者均达到最高成矿浓度,最终发育Sb-Au组合矿化,形成Sb-Au共生矿床^[10]。此后随着成矿温度降低,成矿流体则表现出相对低温、低S特性,而低温仅利于Sb达到最大程度活化(不足以使Au充分活化),加速Sb的沉淀。由此可见,Sb与Au在整个成矿过程中,总体表现出“不离其踪,不在其中”的若即若离的“共生分离成矿”的地球化学效应^[11]。

众所周知,在毒砂的分子式(FeAsS)里,As是在S少的情况下,作为阴离子参与矿物,只起对硫(S_2^{2-})的作用,如使S发生 $\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_2^{2+}$ 的变化,只有 S_2^{2-} 接纳 Au^0 丢失的电子,原子才能活化、迁移。As是亲S元素,Au也是亲S元素,甚至可以说在没有硫(砷)化物作为还原障,Au就不可能富集成矿。由于As、Au有着共同的亲硫性,又都有多价性,这是Au与As常共生的主要地球化学原因^[12],所以,即使是含Au黄铁矿,一般也都有较高的As含量,黄铁矿中Au含量最高的含砷黄铁矿(砷黄铁矿)就是最好的例证。故此类含Au的硫(砷)化物中As含量高的,Au含量亦高。而As主要是取代矿物中的 $\text{S}(\text{As}^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-})$ 即 $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})$ 的,所以亏S富As型黄铁矿富Au,Au与As呈良好的正相关关系甚至线性相关关系。

Au的地球化学性质的另一特点是具有亲铁性,故在热液金矿中,黄铁矿、毒砂不仅是Au的主要载体矿物,而且其Au含量往往比其他硫(砷)矿物高得多,表明在有铁的硫化物的金矿床中,Au常常主要集中在铁的硫化物矿物中。

总之,在湖南省钨、锑、砷金矿床中,Sb、As、Au三者的成矿关系是,有Sb必有Au,有Au不一定有Sb,但有Au处As含量一定高。因此,在寻找这类金矿时,应注意矿床中黄铁矿的含As量、毒砂中的含S量以及辉锑矿中的含As量等。因为富As黄铁矿、富S毒砂和含As辉锑矿是金矿床中最重要的载金矿物。

4 黄铁矿-毒砂-辉锑矿含金性及金的分布率

4.1 含金性

(1)黄铁矿:含Au量变化很大,变化范围 $1 \times 10^{-6} \sim 973 \times 10^{-6}$,平均 89.79×10^{-6} (97件)。标准差139.55,变

异系数 155.20%。其含 Au 性主要与其生成期、粒度、晶形及化学成分等有关。如沃溪矿床^[2]，早期黄铁矿颗粒粗大，一般 0.5 ~ 2 mm，晶形较完整，以五角十二面体为主，次为五角十二面体与立方体聚形和菱形十二面体与立方体聚形，星散分布于蚀变围岩中，含 Au 量低，一般 $8.45 \times 10^{-6} \sim 63.22 \times 10^{-6}$ ，平均 29.11×10^{-6} 。晚期黄铁矿粒度较细，一般小于 0.5 mm，结晶较差，主要为他形粒状一半自形立方体，其次为立方体与五角十二面体聚形，呈细粒状、条带状、团块状等产于石英脉中和蚀变围岩内，含 Au 量高，为 $92.60 \times 10^{-6} \sim 152.90 \times 10^{-6}$ ，平均 134.08×10^{-6} 。这是由于细粒黄铁矿结晶中心点多，表面能大，有利于 Au 的吸附与沉淀。此外，黄铁矿的晶形愈复杂、杂质元素(As、Co、Ni 等)含量愈高、构造破碎程度愈高及变形愈强烈部位含 Au 性愈好。

(2)毒砂 在黄金洞砷金矿不同世代、粒级的毒砂中 Au 含量变化不大，具有很大的均匀性。第 1 世代产于石英脉内的毒砂(粒径 0.1 mm，含 Au $87 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$)与第 2 世代产于蚀变板岩中毒砂(粒径 0.1 ~ 0.5 mm，含 Au $62 \times 10^{-6} \sim 146 \times 10^{-6}$ ，粒径 0.5~1.2 mm，含 Au $173 \times 10^{-6} \sim 184 \times 10^{-6}$)Au 含量没有明显差异。而泥潭冲砷金矿不同期次、不同粒度毒砂的 Au 含量明显不同。产于蚀变板岩中的粗粒毒砂含 Au 量 184×10^{-6} (7 件)，明显高于石英脉中细粒毒砂的含 Au 量 73×10^{-6} (3 件)^①。表明毒砂中 Au 的分布是不均匀的。对比发现，黄金洞砷金矿和泥潭冲砷金矿中毒砂的含 Au 性一样，都是粗粒毒砂中 Au 含量高于细粒毒砂。这可能与其成矿作用有关。如泥潭冲砷金矿，早期金矿化与围岩(板岩)的变质成矿作用有关，形成区内广泛分布的毒砂(粗粒)化蚀变板

岩型金矿，Au 随 As 的富集而富集，而晚期成矿过程发生 Au-As 分离现象，As 以细粒毒砂先期结晶，Au 则在成矿晚期主要以裂隙金或粒间金析出充填于其他硫(砷)化物中，并导致 Au 的分布不均匀性。

(3)辉锑矿：含 Au 性在不同矿物(元素)组合的金矿床中差别甚大，含量变化为 $0.25 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$ ，平均 14.34×10^{-6} (38 件)，标准差 26.14，变异系数 182.26%。其含 Au 性与其生成期、粒度、晶形及化学成分有关，即早期细粒(粒径 0.01 ~ 0.05 mm)、结晶度较差、呈他形粒状、半自形显微粒状、短柱状或致密块状集合体及细脉状产出，Au 含量较高，为 $0.74 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$ ，系 Sb-Au 成矿期的辉锑矿，晚期晶粒大小不一(0.05 ~ 2 mm)，结晶度较好，呈针状、放射状、板状、柱状等产出的辉锑矿 Au 含量较低，为 $0.42 \times 10^{-6} \sim 17.2 \times 10^{-6}$ ，属于 Sb-Au 共生分离成矿期。这表明辉锑矿生成期在黄铁矿(毒砂)-自然金-石英阶段之后的辉锑矿-自然金阶段，因此形成愈早的辉锑矿含 Au 量愈高。此外，辉锑矿的含 Au 性还与其杂质元素(As、Te、Se 等)有关，即杂质元素含量高者，Au 含量亦高，而化学成分较纯的辉锑矿含 Au 性甚差。

4.2 金的分布率

依据矿石矿物中金的平衡配分计算结果(表 1)，可以发现不同矿物(元素)共生组合的金矿床，Au 的分配具有一定的规律性。在变质热液型(包括热接触变质热液型)金矿床中，锑金组合的金矿床中辉锑矿是 Au 的主要载体矿物，Au 的分布率最高，其次为黄铁矿。在砷金组合金矿床里，毒砂为惟一的 Au 的主要载体矿物，其共(伴)生的黄铁矿、辉锑矿中 Au 的分布率低。而在微细浸染型(卡林型)金矿床中，黄铁矿则为主要

表 1 黄铁矿-毒砂-辉锑矿的 Au 含量及分布率

Table 1 Au content and distribution rate in pyrite-arsenopyrite-antimonite

矿床名称	矿床类型	Au/ 10^{-6}			分布率/ 10^{-2}			资料来源
		黄铁矿	毒砂	辉锑矿	黄铁矿	毒砂	辉锑矿	
黄金洞	As-Au	51	130		15.1	64.3		刘英俊等
杏枫山	As-Au		121.5			93.1		湘冶研所
沃溪	W-Sb-Au	77058		45.39	20.13		66.35	湘冶 237 队
泥潭冲	As-Au	40	166	35.66	18.85	79.26	1.89	本文
江东湾	Sb-As-Au	13.89	155	0.32	3.89	90.57	1.06	本文
白竹坪	As-Au	13.89	2.4		3.37	94.05		本文
龙山	As-Au	69.05	320.18	14.77	1.33	49.58	23.44	00515 队
康家湾	Pb-Zn-Ag-Au	5.54	38.38		65.27	12.35		红钢

①中国有色金属工业总公司矿产地质研究院矿山室，湖南地质勘探 245 队。湖南溆浦龙王江金锑矿田中金的赋存状态、富集规律、矿床成因及远景研究报告。1990。

载金矿物, Au 的分布率最高. 上述充分说明金矿床中载 Au 矿物的 Au 含量及 Au 的分布率与矿石矿物多寡有关, 即某一类载金矿物量大, 含 Au 量就高, Au 的分布率亦高. 如龙王江锑砷金矿区诸矿床中, 金的平衡配分计算结果显示, 0.1% 的毒砂含量变化即可引起 3%~5% Au 的配分率变化. 由此可见, 在以硫(砷)化物为主要载 Au 矿物的金矿床中, 决定 Au 的回收率的关键是载 Au 的硫(砷)化物的回收.

5 金的赋存状态

本文探讨的金的赋存状态主要是针对黄铁矿和毒砂中的“不可见金”而言, 因为此两种矿物通常是 Au 的重要载体矿物. 所谓“不可见金”系 Cook 等(1990)以扫描电镜的分辨率为界, 将金质点的上限定为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的金, 认为凡不能用一般扫描电镜检出的金的质点均可称为“不可见金”^[13].

对黄铁矿和毒砂中的“不可见金”的存在形式一直存有争议. 一种认为 Au 呈固溶体分散 Au, 即类质同像形式存在于硫(砷)矿物中^[4, 14-15]; 另一种认为 Au 呈超显微粒状或机械混入物存在于硫(砷)化物中^[12, 16-17]. 那么, 黄铁矿和毒砂中的“不可见金”究竟从什么形式存在呢? 作者根据相关矿床分析实验和选矿试验结果探讨如下.

(1) 据湖南最具代表性的金矿——沃溪大型钨锑金矿 400 件光片在镜下放大 360 倍观察, 含 Au 黄铁矿中自然金可见率仅 1.5%, 这与含 Au 甚高的黄铁矿单矿物分析结果很不吻合. 通过 153 片光片观察, 在放大 1050 倍时, 146 片含黄铁矿光片中只有 2 片见到 Au. 将黄铁矿进行锻烧试验, 在 600°C 以下时未出现 Au, 当温度升到 800°C 时, 在 5 片中有 3 片见到 1~3 粒金, 粒度 $0.8\sim 1\ \mu\text{m}$. 据此推测自然金是呈超微粒状混入黄铁矿中的^[16]. 另外, 历年矿山生产的产量统计结果也证明 80% 以上的 Au 富集在浮粒和泡沫选辉锑矿(包括黄铁矿)精矿中, 并在冶炼过程中回收. 表明黄铁矿中的金为自然金, 而非晶格金.

(2) 黄铁矿中不可见金的溶解试验结果表明, Au 浸出率很低, 而大部分转入渣相中. 焙烧-浸出试验表明, Au 的浸出率随温度升高而增加, 表明不可见金是以超显微金状态赋存于黄铁矿中.

(3) 据杏枫山锑砷金矿石的光学显微镜观察及人工重砂电子探针分析, 均未见到金矿物^[18]. 将矿石(含 Au 2.56×10^{-6}) 磨至-400 目进行化学分析, 其游离 Au

为 1.00×10^{-6} , 硅酸盐中的 Au 为 0.19×10^{-6} , 表明 Au 的嵌布粒度微细, 且多包裹于毒砂中.

(4) 将泥潭冲、江东湾、白竹坪等砷金矿石组合样磨至-200 目, 用溶剂(KI-I)浸出样品中的单体 Au 及连生体 Au, 发现 Au 的单体解离度仅 0.4%~13.5%, 说明仅有少部分 Au 呈易解离的 Au 和粒间 Au 存在, 在这样低的单体解离度下, Au 的回收不可能以单体 Au 为回收对象, 而只能随载 Au 矿物一起回收.

(5) 对泥潭冲砷金矿石中含 Au 166.67×10^{-6} 的毒砂以 25 mL HNO_3 (65% $\text{HNO}_3 + 75\ \text{mL}\ \text{H}_2\text{O}$) 为溶剂, 在 100°C 水温条件下溶解 1 g 样品, 待完全溶解后, 滤去溶渣, 结果可见溶解度近于 100%. 且随毒砂的溶解进入溶液的分散 Au(晶格 Au)的比例是极低的. 在光学显微镜下检验溶液, 未发现金粒, 说明 Au 以极细的颗粒存在.

(6) 按电子顺磁共振(EPR)谱对含 Au 毒砂与不含 Au 毒砂实验结果表明, 含 Au 毒砂与不含 Au 毒砂除某些样品在 3400 GS 出现 g 因子约为 2 的吸收宽谱外, 还有一些样品并无此峰出现, 而且此谱的强度与含 Au 量无关. 此外, 还出现 $g\approx 4$ 的光谱, 很可能系 Co^{2+} 引起.

(7) 对取自泥潭冲砷金矿、广西平桂锡矿和湖南香花岭锡矿的 6 件含 Au 与不含 Au 毒砂进行的 X 射线对比研究表明, 含 Au 毒砂与不含 Au 毒砂的 d131 值并无明显差异, 其 d131 值与 Au 含量亦无明显关系. 它说明毒砂的 X 射线衍射难以反映其 Au 含量, 也说明毒砂中可能没有晶格金.

(8) 利用 H-800 型透射电镜(附 EDA 能谱仪)对中国龙山锑金矿和泰国某锑金矿毒砂中 Au 的赋存状态进行研究^[18], 发现毒砂中 Au 主要为次显微金, 呈小的圆球链状充填在毒砂微裂隙中, 或沉淀在毒砂的晶面上, 金粒度为 $0.00083\sim 0.027\ \mu\text{m}$.

至于辉锑矿中金的赋存状态则无异议. 因为在镜下可以明显地鉴定出存在于辉锑矿中的 2 种形式的自然金^[6]: 一种为 Au 的粒径大于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的可见金, 存在于辉锑矿的微裂隙和解理中; 一种是粒径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的次显微金, 呈小圆球状和链状显微包裹体存在于辉锑矿中. 目前尚未在辉锑矿中发现“不可见金”, 故不在讨论之列.

(9) 康家湾大型多金属-银金矿, 矿石中 77.62% 的 Au 分布在黄铁矿和毒砂中, 在常温、常压下, 这部分 Au 用氰化物溶液或碘化钾溶液是很难浸出的, 可能是

以显微镜金和次显微金的形式存在^①。这部分 Au 用机械选矿或氰化浸出等方法提取,回收率极低。因此只能通过焙烧-氰化或冶炼等方法提取。

此外,晶体化学和地球化学研究表明:①根据类质同像条件,Au 离子取代 Fe 离子,然后进入黄铁矿晶格是不可能的。②从 Au 的电子构型 $5d^{10}6s^1$ 来看,由于 Au 对最外层电子吸引力强,具有较高的电离势,决定了 Au 在自然界多以自然金的形式存在的基本性质。③Au 的氧化还原电位很高,表明 Au 是一种很强的氧化剂,容易获得电子形成自然金。④黄铁矿的晶格特点是呈紧密堆积组成对硫(S_2^{2-})形成,其中每个 S 原子被 3 个 Fe 原子包围,故其晶格中未被充满的空间容积(晶格空隙)有限,不足以容纳 Au 原子,且 Au 与 Fe 的离子半径相差大,彼此之间的类质同像受到极大的限制。其次,在高倍显微镜及电子探针中均未发现 Au、Fe 固熔体随温度下降而出现有规律的出熔现象。因此,黄铁矿中的 Au 主要是排挤在晶格之外的空隙中呈原子状态出现^[19]。⑤黄铁矿的穆斯堡尔效应测定结果证明,Au 的含量高低并不影响其穆氏参数,说明 Au 并不参与黄铁矿的晶格^[20]。⑥黄铁矿、毒砂等硫(砷)化物的 Au 含量有很大的不均匀性,说明这种不可见金是以超微细粒金,而不是类质同像形式存在。⑦含不可见金的硫(砷)化物主要产于中低温矿床,这一事实说明 Au 不可能呈固溶体存在于硫(砷)矿物之中。

综上所述,作者认为黄铁矿、毒砂中的不可见金,主要是以包裹体金或机械混入形式存在,排除了 Au 以固溶体(类质同像)存在的可能性。

以上对于黄铁矿与毒砂中不可见金的赋存形式,是以常规测试手段和理论上进行的分析。作者试图再用纳米科技的观点作进一步探讨。纳米科技是专门研究微观状态(原子、离子)与宏观状态(体相物质)及其应用的科学。纳米科技研究物质大小范围是 0.1 ~ 100 nm 之间。这种尺寸大小的物质称超微粒子或纳米粒子。上述金矿的黄铁矿与毒砂中 Au 的粒径大都小于 10 μm ,正是纳米微粒研究范围。据此,结合 Au 在黄铁矿与毒砂中的分布特点推测,这种在黄铁矿与毒砂中既不呈微观状态的类质同像也不呈宏观状态(非结构 Au)的次显微 Au 存在的纳米颗粒,很可能是呈颗粒与原子、离子 Au 之间的超微粒状态^②,即纳米金存在。可以认为,湖南金矿中黄铁矿与毒砂中的“不可见金”除次显微金外,主要是呈纳米金(矿物金)形式存在^[22],

而非“晶格金”形式存在。

6 结语

在以黄铁矿与毒砂为 Au 的主要载体的金矿床中,Au 与 As 呈明显的正相关甚至线性相关,Au 含量高,As 含量亦高。As 主要取代矿物中的 S ($As^{3+} \rightarrow S^{2-}$),即 $Fe(S,As)_2$ 。所以 S 亏 As 富的黄铁矿和 S 富 As 亏的毒砂富 Au。同一矿床(区)不同产出形式的毒砂,其含 Au 性不同,且明显比与之共生的黄铁矿 Au 含量高。表明 Au 优先富集于毒砂中。黄铁矿和毒砂中的不可见金主要应是纳米金粒子的矿物金(纳米金),并非晶格金。由于黄铁矿和毒砂中的不可见金非类质同像的自然金(纳米金),故有利于 Au 的提取。

总之,黄铁矿与毒砂中 Au 的赋存状态的研究,不仅是对矿石中 Au 含量高低和存在形式的研究,更重要的是通过赋存形式的研究,为选矿工艺流程找出更为有效的方法提供可靠的依据。

综合上述,在成矿过程中,Au 具有 2 个形成阶段的特点。早期形成的多呈微细粒状、分散状包裹在硫(砷)化物中,Au 沉淀与黄铁矿生长和毒砂的形成是同时的,晚期的 Au 为裂隙金,且粒度较粗,或者沿裂隙呈微脉状,也有粒间金者,均为叠加成矿的产物。

参考文献:

- [1]徐国风,邵洁涟.黄铁矿的标型特征及其实际意义[J].地质论评,1980,26(6):541—546.
- [2]张振儒,杨思学,陈梦熊.湖南沃溪金锑钨矿床的矿物学研究[A]//湖南省沃溪式层控金矿地质.北京:地震出版社,1996:216—232.
- [3]陈明辉,高利军,杨洪超.金矿床中毒砂标型特征及金的赋存状态[J].地质与资源,2007,16(2):102—106.
- [4]包正相.湘西钨、锑、砷、金矿床毒砂含金性研究[J].地质与勘探,1986(1):31—34.
- [5]刘英俊,马东升.湖南黄金洞金矿床毒砂中金的赋存状态研究[J].地质找矿论丛,1989,4(1):42—49.
- [6]齐进英,熊义大.新疆包古图金矿床特征及其成因[J].矿床地质,1992,11(2):154—164.
- [7]鲍振襄.湖南中西部钨锑砷金矿床中辉锑矿含金性初步研究[J].贵金属地质,1992,1(4):223—227.
- [8]Cameron E M.安大略赫姆洛金矿床地球化学、同位素研究[J].周群辉,译.地质科技情报,1987(1):94—101.
- [9]鲍振襄,万容江,鲍珏敏.湘中泥潭冲锑砷金矿地质地球化学及成矿机制[J].黄金地质,1999,5(4):51—58.
- [10]刘英俊,马东升,牛贺才.湖南益阳-沅陵一带金矿床的成矿地球化学[J].地球化学,1994,23(1):1—12.

①冶金矿长沙矿冶研究所.隆回金矿杏枫山矿区矿石选矿试验报告.1987.

②魏富有.从黄铁矿中金的存在形式谈纳米科技.黑龙江地质情报,1996.

- [11] 鲍振襄, 万容江, 鲍珏敏. 湖南前寒武系锑金矿床成矿的独特性[J]. 黄金地质, 2001, 7(3): 30—36.
- [12] 包正相. 湘西龙王江锑-砷-金矿床自然金和载金矿物毒砂的研究[J]. 1986(3): 4—7.
- [13] 王德荫. 硫化物中不可见金的研究现状[J]. 贵金属地质, 1993, 2(3): 242—247.
- [14] 姚敬劬. 金的赋存状态及与其有关的若干问题[J]. 地质与勘探, 1985(1): 27—34.
- [15] 易闻, 张振儒, 蔡秀成. 晶格金的电子顺磁共振研究[J]. 湖南地质, 1986, 5(1): 72—76.
- [16] 鲍振襄. 湘西钨锑砷金矿床黄铁矿和毒砂含金性的研究[J]. 黄金地质, 1990, 11(3): 1—6.
- [17] 红钢. 康家湾铅锌矿中伴生金银的性质对选矿工艺的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 1992(1): 1—5.
- [18] 张振儒, 王卿铎, 廖风先, 等. 次显微金在毒砂中的赋存状态研究[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1991, 11(2): 150—153.
- [19] 方耀奎. 小秦岭含金石英脉中黄铁矿的含金性[J]. 成都地质学院学报, 1985(2): 1—11.
- [20] 同美付. 新疆托里萨金矿床的地质特征及成因研究[J]. 地质找矿论丛, 1987, 2(3): 20—30.
- [21] 鲍珏敏, 万容江, 鲍振襄. 湘西泥潭冲锑砷金矿地质特征及成因机制新探[J]. 湖北地矿, 1999, 13(1): 20—27.

TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF PYRITE-ARSENOPYRITE-ANTIMONITE AND OCCURRENCE OF GOLD IN GOLD DEPOSIT: A case study of the gold deposits in Hunan Province

AI Guo-dong¹, DAI Ta-gen¹, CHEN Ming-hui²

(1. School of Geosciences and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. No. 245 Team of Hunan Non-ferrous Metal Geo-exploration Bureau, Jishou 416007, Hunan Province, China)

Abstract : In the gold deposits in Hunan Province and other similar regions, gold is highly enriched in pyrite, arsenopyrite and antimonite. These gold-bearing sulfides (arsenides) have typical typomorphic characteristics. Most of the gold in pyrite and, especially, in arsenopyrite is invisible, as particles less than 0.1 μm . As a result, the gold cannot be seen in optical microscope. Even if by the electron microprobe and high-power X-ray scanning, the gold mineral concentration is not found. This raises divergence of views about the occurrences of gold in such minerals, i.e. ultramicro particles or isomorphs in mineral lattices. Therefore the study on the typomorphic characteristics of pyrite and arsenopyrite and the occurrence of gold is importance for the utilization of gold. Based on experiments and ore-dressing results in related gold deposits, the invisible gold in pyrite and arsenopyrite is considered to exist as nanometer gold (mineral gold), but not lattice gold (structure gold).

Key words : gold deposit; pyrite-arsenopyrite-antimonite; typomorphic characteristics; gold content; distribution rate of gold; nanometer gold; Hunan Province

作者简介: 艾国栋(1972—), 男, 湖南省常德市人, 硕士, 高级工程师, 2007年毕业于中南大学地学与环境工程学院矿产普查与勘探专业, 现为中南大学地学与环境工程学院在读博士, 长期从事矿产勘查与研究工作, 通信地址: 湖南省长沙市岳麓区中南大学地学与环境工程学院, 邮政编码 410083.