

# 黄铁矿中金的赋存状态和存在形式研究\*

贾建业

(西安地质学院资源与材料工程系,西安,710054)

袁守锋 吴建设

高进龙<sup>①</sup> 丁振举 盛吉虎

(新乡市矿产资源管理处,河南新乡,453000)

(中国地质大学,武汉,430074)

**摘要** 经过普通光片研究和电子显微镜及其 Au Ma X 射线面分析,并结合测试的结果,首次发现小秦岭金矿床的黄铁矿中存在有晶格金,金是以 Au<sup>+</sup> 替代 Fe<sup>2+</sup> 从而进入黄铁矿中。显微金的赋存状态主要表现为:裂隙金主要分布在呈团块状产出的黄铁矿中,包体金在不同粒级及不同产出形式的黄铁矿中均有分布,但在细粒黄铁矿中明显增多。金的出现与样品中黄铜矿的分布量呈正相关关系。此外,文中还讨论了晶格金的形成机理及其意义。

**关键词** 金的赋存状态 存在形式 黄铁矿 晶格金 类质同象

严格地讲,金在载体矿物中的分布应包括金的存在形式和金的赋存状态两层意思。金的存在形式现已发现并确定的有:金矿物、胶体金、晶格金,吸附金和有机金等。金的赋存状态仅指金与载金矿物或脉石矿物之间的关系,即它们的嵌布特征。在日常工作中,人们则往往习惯于把金的存在形式和金的赋存状态统称为金的赋存状态。本文所谈的就是这种严格意义上的赋存状态和存在形式。

## 1 显微金的赋存状态

在小秦岭地区,载金矿物种类较多,主要有黄铁矿、黄铜矿、石英、方铅矿、褐铁矿、闪锌矿和磁铁矿等。从含金性看,黄铁矿含金最多,大量的显微金统计结果(表1)足以证实这一点,所以,黄铁矿是最主要的载金矿物。

金在黄铁矿中的嵌布特征与在其他矿物中的情况大体相似,主要呈裂隙金(图1图片4、6)和晶隙金(图1图片2、3),其次是包体金(图1图片1)。裂隙金主要分布于呈团块状产出的黄铁矿中(图1图片4、5)。包体金在不同粒级及不同产出形式的黄铁矿中均有分布,但在细粒黄铁矿中明显增多,表明金在黄铁矿中的原生分散性。有意义的是,在相当一部分光

收稿日期:1996-01-08

<sup>①</sup>高进龙工作单位是西安地质学院。

\* 国家自然科学基金资助项目(49472092)成果之一。

片中, 金的出现总是与该片中黄铜矿的分布量呈正相关关系, 在相当一部分裂隙金出现的地方, 多半可见到黄铜矿的裂隙式分布 (图 1 图片 5), 有的还与金连生。这种现象和形成时的热液性质有关, 表明了铜和金化学性质的相似性以及热液的演化特点, 即相当一部分金与黄铜矿近于同时生成, 且二者均略晚于黄铁矿。

表 1 显微金在不同载金矿物中的颗粒数统计

矿 物		黄铁矿	石 英	黄铜矿	方铅矿	闪锌矿	褐铁矿	磁铁矿	合 计
*	金粒数	146	15	6	3	1			171
	百分比	85.38	8.77	3.5	1.75	0.58			99.98
**	金粒数	200	20	28			9	14	271
	百分比	73.8	7.38	10.33			3.32	5.16	99.99

\* 郭福祺等, 1989; \*\* 胡正国等, 1991。

## 2 黄铁矿中金的罕见存在形式——晶格金

### 2.1 晶格金研究概况

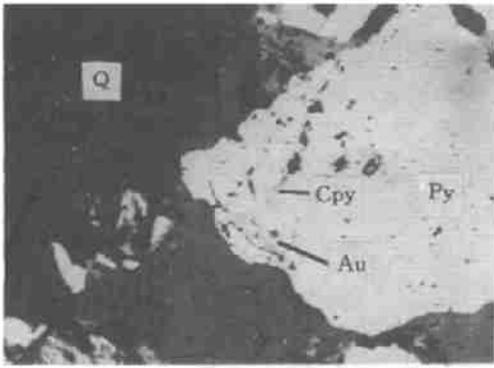
随着 80 年代黄金开发热潮的掀起, 给金的分选和冶炼不断带来新的问题, 确定金的赋存状态和存在形式已成为必不可少的环节。长期以来, 人们所关心的仅仅是可见金 (粗粒金、显微金和次显微金), 而对晶格金等不可见金的普遍性和理论重要性则重视不够。

最早提出晶格金的是苏联学者 В. И. ВОЙЦЕХОВСКИЙ (1975)。他研究发现, 某些黄铁矿和毒砂中的金在加热时并不产生归并, 且分布均匀, 从而认为有不可见金进入了黄铁矿和毒砂的晶格形成晶格金。为了证实他的观点, 他用电子顺磁共振谱 (EPR) 分别研究了含金和不含金的黄铁矿和毒砂。结果表明, 含金黄铁矿和毒砂都出现了共振吸收峰的信号, 而不含金的则没有吸收信号。张振儒 (1983) 在国内首次采用 EPR 谱研究了湘西金矿黄铁矿中的晶格金, 其结果与苏联学者的相类似。随后的十年间, 晶格金问题一直深为理论界和广大金矿地质工作者所瞩目, 不少学者采用化学的和物理的各种方法, 对其进行了深入的研究。

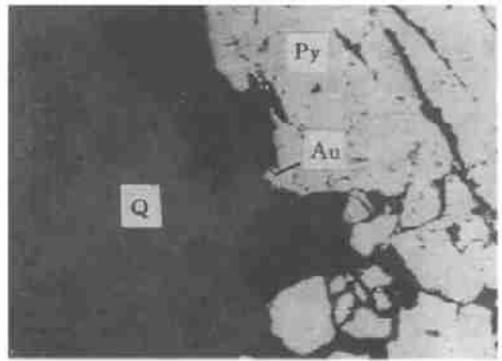
随着测试水平的提高, 特别是对含金矿物微区分析技术的发展, 众多的事实表明黄铁矿中可以有晶格金存在, 并在不少金矿床中发现了含晶格金的黄铁矿 (姚敬劬, 1978; Wagner et al, 1986; 张振儒, 1988; 杨书桐, 1989; X. Wu et al, 1990; T. Oberthur et al, 1990; 陈伟, 1991; 应育浦, 1992; 唐肖玫, 1992 等)。这种金的发现固然对分选和冶炼工作带来了不便, 但它却反映了金在成矿过程中沉淀和就位的多途径特点, 以及金矿床含金量的潜在性, 因此具有重要的理论和实际意义。

### 2.2 Au Max 射线面分析

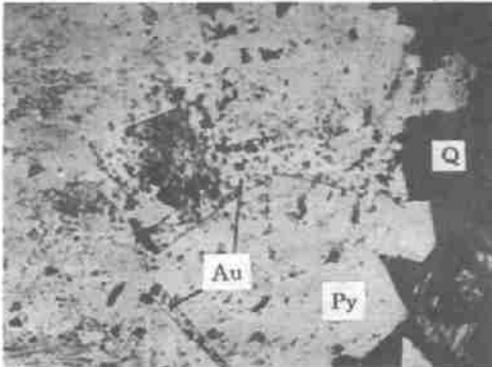
笔者对工作区内黄铁矿中金的存在形式进行了详细研究, 采用了许多常规的和现代的测试技术, 取得了含金黄铁矿中存在晶格金的佐证。就小秦岭金矿而言, 对晶格金的发现和肯定, 本次研究尚属首次。在已用过的各种方法中, 测试晶格金比较直接且有效的方法是扫描



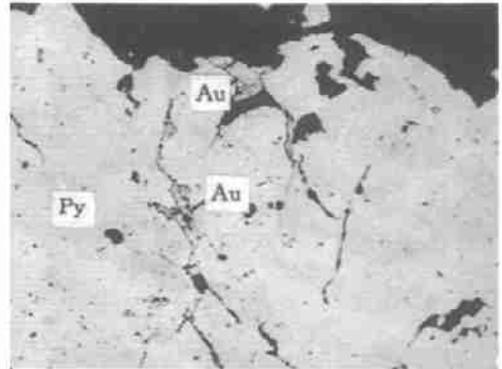
图片 1 M271 d=0.57mm 黄铁矿中的包体金，呈菱粒状，边界圆滑，近旁见黄铜矿的包体



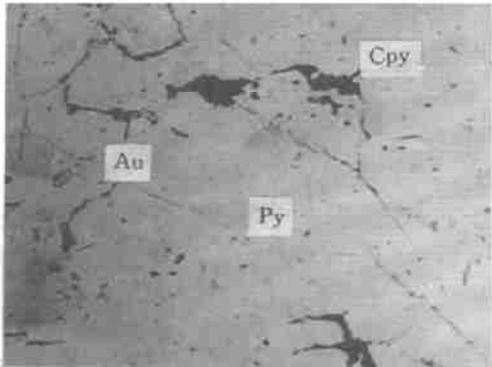
图片 2 M268 d=1.1mm 存在于黄铁矿与石英晶粒之间的晶隙金，呈角粒状



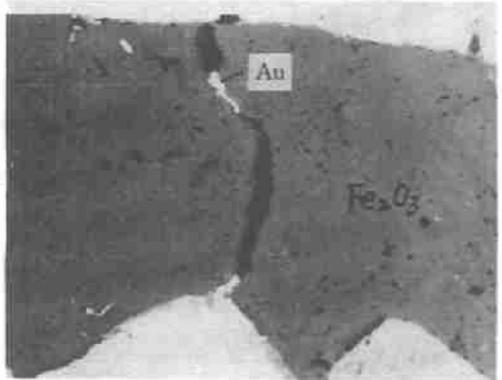
图片 3 M2-13 d=0.57mm 赋存于黄铁矿晶粒之间的晶隙金，黄铁矿为自形-半自形，右侧为石英



图片 4 M260 d=0.57mm 早期粗粒黄铁矿中的裂隙金，上方与黄铁矿邻接的是石英



图片 5 M260 d=0.57mm 早期粗粒黄铁矿中的裂隙金和黄铜矿



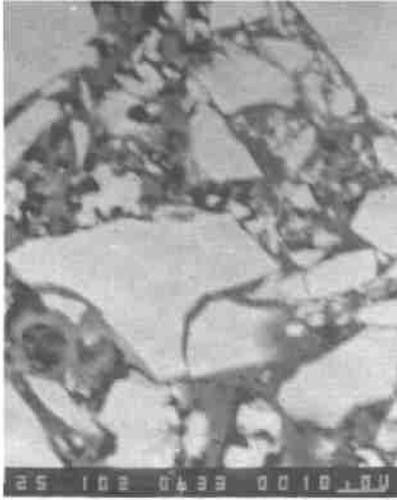
图片 6 M268 d=1.1mm 黄铁矿的氧化产物—褐铁矿中的裂隙金

图 1 金在黄铁矿中的嵌布特征

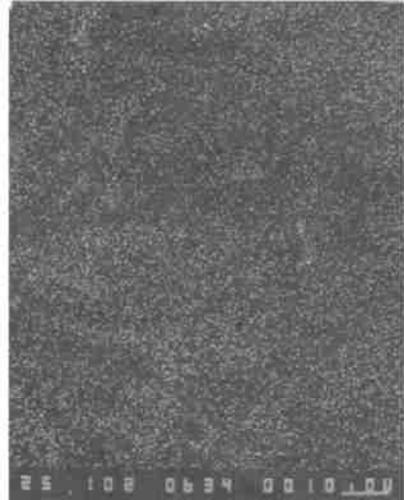
电镜微区 Au Ma x 射线面分析、EPR 谱和激光拉曼光谱。这里仅叙述 Au Ma x 射线面分析的结果，EPR 谱和激光拉曼谱的测试结果及讨论将在本刊中另文介绍。

将第三矿化阶段，即金的主矿化阶段的黄铁矿样品放在电镜下观察，一些样品中确实存在有呈圆粒状、叶片状等形态的次显微金。而另一些样品，尽管含金较高，并对样品本身还做了精细的处理和高放大倍数下的微区分析，但仍未发现游离单体次显微金，这至少可以说明金主要呈分散形式（而非游离金）存在。

为了验证上述判断，对合金黄铁矿做微区 Au Ma x 射线面分析。具体作法是：在背散射电子成分像（图 2 图片 1）的基础上，选择一个不含游离金区域，再用探针检查该区域确实含有金，即可对该区域做 x 射线面扫描（图 2 图片 2）。



图片 1 黄铁矿的背散射电子成分像



图片 2 黄铁矿的 Au Ma x 射线像

图 2 黄铁矿的背散射电子成分像和黄铁矿的 Au Ma x 射线像

（实验条件：日本产 733 型电镜，25kV，放大 2 500 倍。由西安地质矿产研究所探针室测定）

测样中，扫描图像点的分布较为复杂，原因有两点：其一，点的分布主要受金的存在形式所决定；其二是仪器噪音和其他因素的干扰。因此，在对测试结果的分析研究中，特别注意了各种信息的区分。排除了干扰点之后，所剩 Au 的 x 射线面分布图呈均匀分散的细小斑点，这初步说明金以晶格金的形式存在。各种测试结果综合研究还表明，含金黄铁矿中晶格金的存在形式是  $Au^+$ （证据见本刊后文 EPR 谱和激光拉曼谱等有关部分）。

### 2.3 晶格金的研究意义

晶格金的发现和肯定，不但丰富了金矿矿物学的内容，同时也对金矿的选冶提出了新的课题。其意义主要表现在以下几方面。

（1）晶格金的研究丰富了类质同象的研究内容，对类质同象的理论进行了补充。笔者认为黄铁矿中的晶格金主要由  $Au^+$  替代  $Fe^{2+}$  形成（详见本刊后文 Mo 谱、EPR 谱及激光拉曼谱等有关章节）。黄铁矿中存在晶格金之所以被人们怀疑，是因为它不符合类质同象的基本原则。

类质同象的第一条件就指出，当  $(r_1 - r_2) / r_2$  大于 25%~40% 时，即使在高温下也只能形成不完全类质同象，在低温下更不能形成类质同象。而  $\text{Au}^+$  的半径为 0.137nm， $\text{Fe}^{2+}$  的半径为 0.074nm， $(r_1 - r_2) / r_2 = 85.4\%$ ，因此  $\text{Au}^+$  取代  $\text{Fe}^{2+}$  似乎难以想象。

前人研究的最新成果表明，类质同象取代能否实现，主要取决于能量是否有利或可能（陈伟等，1991），而不是取决于几何半径的相对大小，对类质同象的解释不能仅局限于从几何大小得出的半径比这一点上。对于  $\text{Au}^+$  取代  $\text{Fe}^{2+}$  这个问题，笔者认为应该用配位场理论才能得到比较满意的解释。

黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 中  $\text{Fe}^{2+}$  位于  $[\text{S}_2]_8^{2-}$  构成的八面体场的中心。在该配位场的作用下， $\text{Fe}^{2+}$  的 3d 轨道发生分裂，形成  $e_g$  和  $t_{2g}$  两组轨道，由于  $[\text{S}_2]_8^{2-}$  产生的是一个强场，故  $\text{Fe}^{2+}$  的 3d<sup>6</sup> 电子为低自旋排布。该配位场的稳定能为：

$$\epsilon_{\text{st}} = 6 \times \frac{2}{5} \Delta_0 = \frac{12}{5} \Delta_0$$

式中： $\Delta_0$  为在  $[\text{S}_2]_8^{2-}$  八面体作用下， $\text{Fe}^{2+}$  3d 轨道的分裂参数。

假定在常温下  $[\text{S}_2]_8^{2-}$  配位体中心有  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{Au}^+$  取代，由于  $\text{Au}^+$  为 5d<sup>10</sup> 电子构型，晶体场稳定能为零，即是说，若  $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ，则黄铁矿体系能量要升高  $(12/5) \Delta_0$ 。如果外界能提供这部分要升高的能量，那么从能量这个普遍规则来说，在  $\text{FeS}_2$  中  $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  是可能发生的，也就是说可以形成晶格金。这个能量要求的成矿温度可由公式  $Q_p = (12/5) \Delta_0 = C_p \Delta t$  来估计（成矿温度可表示为  $t = 25^\circ\text{C} + \Delta t$ ， $C_p = 61.92\text{J/mol}$ ）。可见，只要成矿温度达到能满足能量  $(12/5) \Delta_0$  的要求时，晶格金就会形成。

(2) 根据上述晶体场分裂参数与成矿温度的关系，可利用晶格金来预测金矿床的成矿温度和成矿条件（氧逸度）。

(3) 由于晶格金在金矿床中的分布具有普遍性，所以可利用它作为一种较为直接的找矿方法。

(4) 晶格金是一种潜在的金矿资源，对其开发利用具有实际意义。

### 3 结论

(1) 作为本区最重要的载金矿物，黄铁矿具有充分的代表性，黄铁矿中金的赋存状态和存在形式，基本反映了整个金矿床中金的分布情况。研究发现，裂隙金主要分布在呈团块状产出的黄铁矿中。包体金在不同粒级及不同产出形式的黄铁矿中均有分布，但在细粒黄铁矿中明显增多。此外还发现一个有趣现象，即在相当一部分光片中，金的出现总是与该片黄铜矿的分布量呈正相关关系，这可能与铜与金性质的相似性及热液的演化特点有关。

(2) 经电子显微镜 Au Max 射线面分析，并结合 Mo<sup>o</sup> 谱、EPR 谱、激光拉曼谱的测试结果认定，黄铁矿中确实存在有晶格金，金是以  $\text{Au}^+$  替代  $\text{Fe}^{2+}$  从而进入黄铁矿中。就小秦岭金矿而言。对晶格金的发现和肯定，本次研究尚属首次。

(3) 晶格金的发现和研究丰富了类质同像理论的内容，并可用它找金和预测金矿床的成矿条件，对充分开发利用金矿资源也有一定的意义。