

硫化物氧化过程中金的富集实验研究*

张海祥 王玉荣 阚小凤

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州)

提 要: 室温条件下将海绵金用王水溶解形成金氯酸溶液, 再用纯净的不含金黄铁矿吸附溶液中的金, 烘干后用过氧化氢溶液将其分解, 发现溶液中出现粒状、片状及壳皮状金。对溶液中金和铁的含量测定结果表明, 随着黄铁矿的分解溶液中铁含量增加, 金含量也随之增加, 但当溶液中出现小金粒或金片后, 溶液中的金含量急剧下降, 并保持相对稳定。

关键词: 硫化物氧化 吸附与分解 金 黄铁矿 过氧化氢

“铁帽”作为寻找多金属硫化物原生矿的重要标志备受研究者的关注, 它是各种硫化物矿床在地表条件下被氧化残留的“痕迹”。一般说来, 自然界中的金除了以单质形式存在外, 主要以类质同象或呈单质包体的形式存在于几种常见的硫化物中(如黄铁矿、黄铜矿等)。由于硫化物在自然界表生条件下并不稳定, 它们很容易被氧化形成硫酸盐, 其中铜的硫酸盐较稳定易于迁移, 而铁的硫酸盐则极易被水解为难溶于水的褐铁矿, 从而就地形成“铁帽”。在这过程中, 硫化物中的金就容易在铁帽中重新聚集形成小金粒或金片, 这样就形成了“铁帽”型金矿化或金矿床。因此, 除了必须具有原生的金矿化或矿点外, 地表氧化富集型金矿形成的关键是硫化物的氧化。那么在硫化物的氧化过程中什么因素起着关键的作用? 金在这个过程中的活化、迁移及富集机理怎样? 本文拟通过室温条件下的模拟实验来探讨金在这个过程中的富集机理。

1 实验方法及步骤

硫化物作为自然界金的主要载体是勿容置疑的, 而黄铁矿则是其中最常见的矿物之一, 因此本实验采用黄铁矿作为实验中金为载体。

1.1 实验方法

为了能更好的观察金在黄铁矿氧化过程中的地球化学行为, 我们必须采用含金较高的黄铁矿作为实验材料, 因此在实验室内制备了含金的黄铁矿, 然后用微量过氧化氢将其分解, 使其中的金重新溶解并富集, 观察整个实验过程中发生的现象。

1.2 实验步骤

1.2.1 含金黄铁矿的制备

(1) 将化学试剂海绵金(99.99%)放入王水中, 加热使其溶解, 将溶液蒸至近干, 再用

* 国家自然科学基金(49503047)资助项目

第一作者简介: 张海祥, 男, 29岁, 硕士, 助理研究员, 从事地球化学研究。邮政编码: 510640
1998-05-18 收稿, 1998-12-22 修改回。由陶景连编辑

HCl 多次蒸干以赶走其中的 HNO_3 ，稀释后得 HAuCl_4 水溶液^[1]。

(2) 在 HAuCl_4 水溶液中加入一定量纯净不含金的黄铁矿（粒径约 80 目）后搅拌，使黄铁矿充分吸附溶液中的金，溶液的颜色由亮黄色变成黄绿色最后变为淡绿色。

(3) 将溶液过滤，使黄铁矿与溶液分离，低温烘干获含金黄铁矿。

1.2.2 含金黄铁矿的分解

(1) 将含金黄铁矿分为两份，一份置于带盖的塑料瓶中（相当于封闭环境），另一份置于烧杯中（相当于开放环境），并分别加入 20 ml 蒸馏水，其中实验 4 加入了 100 ml 蒸馏水。

(2) 每天向塑料瓶和烧杯中加入 0.5~1.0 ml 30% 的 H_2O_2 ，观察其中的变化，并取样分析溶液中的金和铁含量（每次取样量为 1.0 ml），直到黄铁矿完全分解为止。

溶液中的铁含量分析用 PE-3100 型原子吸收分光光度计火焰法，分析误差为 $\pm 1\%$ ；金含量分析采用石墨炉法，分析误差为 $\pm 10\%$ 。分析在中国科学院广州地球化学研究所完成。

2 实验结果及讨论

实验在不同的条件下共进行了 4 次，各次实验的主要条件及观察到的现象见表 1。

表 1 黄铁矿吸附金和过氧化氢分解黄铁矿的实验现象观察结果

Table 1. The Experimental results of gold absorbed by pyrite and its decomposition

序号	黄铁矿	海绵金	吸附过程	分解过程
1	200 mg	3.0 mg	黄铁矿表面发亮, 溶液呈淡绿色	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 有小金片
2	419 mg	42.2 mg	黄铁矿表面发亮, 溶液呈绿色, 并有小金粒	有较多的壳皮状、片状及粒状金
3	204 mg	6.3 mg	黄铁矿表面发亮, 溶液呈淡绿色	有壳皮状金, 并有较多的片状金
4	200 mg	3.0 mg	黄铁矿表面发亮, 溶液呈淡绿色	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 有小金片

2.1 黄铁矿吸附金的过程

从表 1 中可以看出，虽然实验 3 中所用的海绵金是实验 1 的两倍，但它们在黄铁矿吸附金的过程中所发生的现象没有明显不同，都只有金氯酸溶液的颜色发生了明显变化，并没有小金粒或金片出现，说明在这个过程中溶液中虽然有部分金氯酸被还原形成 Au^0 （见反应 (1) 和 (2)），但它们全部被黄铁矿所吸附。而在实验 2 中的情况却有所不同，由于其中加入的海绵金明显比实验 1 和实验 3 要多，因此在黄铁矿吸附金的过程中除了溶液的颜色发生相同的变化外，溶液中还出现了小金粒，说明在这过程中被还原产生的 Au^0 数量较多，除了黄铁矿表面完全吸附外，还有剩余的 Au^0 相互聚集形成小金粒。

当黄铁矿放入金氯酸 (HAuCl_4) 溶液时，首先要发生元素置换反应，使溶液的颜色迅速地由亮黄色 (HAuCl_4 的颜色) 变为绿色 (FeCl_2 的颜色)，这时溶液中可能有以下反应：



这种置换反应在黄铁矿的表面进行，因此黄铁矿表面颜色发亮。由于 Au_2S_6 是亚稳态化合物，当溶液中因反应 (1) 产生 Fe^{2+} 时，它也会与部分 Au_2S_6 中的 Au^{3+} 反应形成 Au^0 （反应 (2)），但在第 1 和第 3 次实验中，由于所形成的 Au^0 数量较少，它们不足以形成金粒而是被黄铁矿

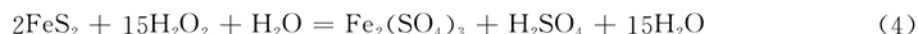
表面或晶体裂隙所吸附，因此溶液中没有出现小金粒或金片。但第 2 次实验出现了特殊的实验现象：溶液中出现了小金粒。这是由于该次实验中溶液的金氯酸浓度较高，因而在元素置换过程中就出现了金的聚集生长，具体的过程是：被置换出来的二价铁（见反应（1）与溶液中过剩的 HAuCl_4 反应，使 Au^{3+} 还原形成 Au^0 并相互聚集。其反应过程可表示如下：



2.2 含金黄铁矿的分解过程

在随后的黄铁矿分解过程中，三次实验出现了明显不同的现象。由于所加入的海绵金数量较少，溶液中金的含量较低，因此实验 1 在黄铁矿完全分解后溶液中仅出现一些小金片，没有出现具有黄铁矿晶形的壳皮状金，在黄铁矿完全分解后伴有 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。实验 3 中除了出现较多的小金片外，还出现少量的壳皮状金，说明溶液中金氯酸含量较多，在黄铁矿吸附金的过程中，部分黄铁矿表面完全被金所覆盖，致使在黄铁矿分解后出现代表黄铁矿晶形的壳皮状金。实验 2 具有足够的金含量，所以在黄铁矿吸附过程溶液中就出现小金粒，而在分解过程中溶液中出现大量的壳皮状、片状及粒状金。由于分解不够完全，因此实验 2 和 3 中没有出现 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

由于过氧化氢有极强的氧化能力，因此向溶液中加入过氧化氢可以使含金黄铁矿因氧化而发生分解，黄铁矿的分解过程可以表示如下：



取反应（4）的溶液与 BaCl_2 反应出现大量白色沉淀，证明溶液中有 SO_4^{2-} 存在，与 NH_4OH 反应生成红褐色沉淀表明溶液中有 Fe^{3+} 存在，因此该反应是确实存在的，反应后溶液的 $\text{pH} \leq 1$ 。

在黄铁矿氧化作用过程中金的地球化学行为怎样？氧化还原电位很高的过氧化氢在室温条件下能否将金活化进入溶液？为此，我们做了相关的实验研究^[2]，实验结果如表 2。从室温条件下过氧化氢对金的溶解实验可以看出，过氧化氢对金具有很强的活化能力，而且随着溶液中过氧化氢浓度的增加，金的溶解度也增大。已有的研究也表明^[1]，当有过氧化氢存在时，金可以被溶解进入溶液（反应（5）），也就是说，在表生条件下过氧化氢完全可以使金活化进入溶液。因此它在氧化黄铁矿的同时将其中的金也活化进入溶液。同时，过氧化氢又可以将氧化形成的 Au_2O 重新还原（反应（6）），使溶液中的金又重新聚集，或被吸附于未完全分解的黄铁矿表面。这种溶解—沉淀的反复过程使金不断富集，当黄铁矿最终被完全溶解时，溶液中不仅出现了片状及粒状金，同时还出现具有黄铁矿立方体晶形的壳皮状金。

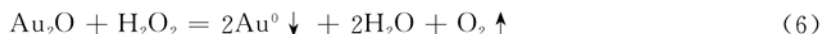


表 2 室温条件下过氧化氢对金的溶解实验结果 (10^{-9})

Table 2. The experimental results of gold decomposition by hydrogen peroxide at ordinary temperature

20 ml 蒸馏水 + 20 ml H ₂ O ₂	序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	平均			
	Au	62.2	19.4	19.2	4.4	25.8	21.2	13.0	8.2	9.6	15.0	30.4	20.8	6.4	5.2	1.4	17.5			
20 ml 蒸馏水 + 200 ml H ₂ O ₂	序号	1		2		3		4		5		6		7		8		9		平均
	Au	91.52		91.54		100.68		108.84		91.54		91.52		94.54		89.24		109.84		96.25

需要说明的是,实验过程采用的“开放体系”和“封闭体系”在整个实验过程中没有出现明显不同的实验现象,这可能是由于在整个实验过程对体系的封闭性并不敏感,或者是由于每天打开瓶盖向加盖塑料瓶中加入过氧化氢时,使它也变成开放体系。

2.3 溶液中铁和金的含量变化

在黄铁矿的分解过程中金到底有没有被氧化进入溶液?金在溶液中的含量与溶液中铁的含量之间存在什么关系?为此我们在实验过程中取样测定了溶液中铁和金的含量。表3是实验1和4在黄铁矿分解过程中溶液中的铁和金含量测定结果。从表3可以看出,两次实验得到了完全相同的结果,溶液中的铁含量在实验的第1~8天内均随黄铁矿的不断分解而逐渐增加,但在第9天,由于溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解作用的发生,取样时溶液中已出现 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,因此溶液中的铁含量开始下降。溶液中的金含量在实验前7天总体上也随实验时间增加而增加,只是由于溶液中过氧化氢含量不稳定,同时受金分析的精度限制而造成小范围内的波动。在第7天以后,由于溶液中的金开始沉淀聚集形成小金片,因此,其中的金含量急剧下降。这也从一个侧面证明了实验过程中确实存在上面提到的各种化学反应。

表3 溶液中铁和金的浓度随时间的变化

Table 3. The variation of gold and iron concentration in the solution

实验号	t/d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Fe/ 10^{-6}	205.0	352.5	325.0	420.0	440.0	550.0	585.0	612.5	415.0
	Au/ 10^{-9}	未测	未测	未测	33.2	97.0	65.0	117.2	8.8	9.0
4	Fe/ 10^{-6}	21.5	42.0	53.5	80.0	90.5	110.5	137.5	180.0	81.5
	Au/ 10^{-9}	0.9	1.3	3.0	4.5	13.8	31.8	30.9	9.4	2.7

3 地质意义

从上面的实验研究可以看出,在表生条件下硫化物的氧化作用过程中过氧化氢起着关键的作用。已有的研究也表明,过氧化氢在地表许多情况都存在,而且浓度也相当可观^[3~7]。但是我们知道,地表条件下影响硫化物氧化的因素多种多样,除了过氧化氢的重要作用外,还有许多其他的因素。其实在自然界,特别是当有水存在时,大气中的氧也可以缓慢的将硫化物氧化成硫酸盐,其反应过程如下(以黄铁矿为例):



这与反应4具有相同的地质意义,它们都是在地表条件下将含金黄铁矿氧化成硫酸铁,从而释放了其中的金,只是大气中的氧在氧化黄铁矿时需要更长的时间,其反应速率很慢,但它在自然界硫化物氧化作用过程中所起的作用也许并不比过氧化氢小,甚至更大。因此我们很难确定在硫化物的氧化过程中,过氧化氢和氧所起的作用大小。但通过上面的实验研究及结果讨论,我们可以肯定的是,在表生条件下硫化物的氧化作用过程中过氧化氢和氧扮演着重要的角色。由于硫酸铁极易被水解形成难溶于水的褐铁矿(反应(8)),这样就形成了“铁帽”。而从黄铁矿等硫化物中释放出来的金就重新聚集,并最终被吸附在铁帽中形成“铁帽型”金矿化或金矿点(矿床)。



另外，在氧化反应中（反应（4），（7）和（8））形成的硫酸浓度也相当可观，而黄铁矿等硫化物在地表条件下可以溶于稀酸，因此氧化反应产生的酸同样参与了黄铁矿的分解作用，其反应过程如下（以黄铜矿为例）：



从上述分析可以看出，在地表条件下硫化物的氧化及金的富集作用过程中，溶液中的过氧化氢和大气中的氧起了关键的作用，而由它们氧化硫化物形成的硫酸同样可以使硫化物进一步分解。其中铜的硫酸盐在表生条件下稳定而易于搬运，易水解的铁的硫酸盐就地形成难溶于水的“铁帽”，虽然在硫化物的氧化作用过程中硫化物中的金也同时被氧化进入溶液，但由于其稳定性差，因此也在原地被还原，重新生长形成金粒被吸附在铁帽中，从而形成了“铁帽型”的金矿点或金矿床。

参 考 文 献

- 1 陈寿椿，唐春元，丁肇德．重要无机化学反应（第三版）．上海：上海科学技术出版社，1994，982～985.
- 2 张海洋，王玉荣，阚小凤．室温条件下块金生长机理的实验研究．地球化学，1999，（2）.
- 3 鹿剑，马惠昌，李合春．化学发光流动注射法测定雨水中过氧化氢．环境学报，1989，（4）：483～489.
- 4 李巍，苏维翰．自动荧光法测定大气及其降水中的过氧化氢．环境化学，1987，（6）.
- 5 王保安，张远航，张铮．庐山春季降水与云雾水化学组成的比较．环境化学，1996，（3）：260～265.
- 6 武汉大学，复旦大学生物系微生物教研室．微生物学．北京：高等教育出版社，1987，254～256.
- 7 王玉荣，张海洋．表生块金与微生物．地球科学进展，1994，（3）：91～92.

AN EXPERIMENTAL STUDY OF GOLD ENRICHMENT DURING SULFIDE OXIDATION

Zhang Haixiang, Wang Yurong and Kan Xiaofeng

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Key words: sulfide oxidation, absorption and decomposition, gold, pyrite, hydrogen peroxide

Abstract

As a kind of gold deposits, "gossan" gold deposits are formed through surface oxidation of primary ore deposits. The experimental study on the decomposition reaction of gold-bearing pyrite at the normal temperature and pressure was carried out, and the results revealed the relation between the decomposition of gold-bearing pyrite and the activation of gold in this process. The formation of limonite and the mechanism of gold activation, migration and enrichment have been discussed in this paper. The experiment was conducted at normal temperature and pressure. First, gold-bearing pyrite was prepared in order that the gold content of pyrite was high enough for the experiment. Gold was dissolved by aqua regia at normal

temperature and pressure to form HAuCl_4 solution. When pyrite was put into the solution, HAuCl_4 would be absorbed. After filtering and stoving, the gold-bearing pyrite was obtained. Second, the gold-bearing pyrite was decomposed by hydrogen peroxide. Hydrogen peroxide was put into the solution with gold-bearing pyrite every day, and the gold-bearing pyrite was decomposed slowly. A few days later, some grained, schistose and pyrite-shaped nuggets were formed in the solution. At the same time, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ decomposed from pyrite was converted into $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and then hyposiderite was formed. Therefore, this experiment simulated the forming process of the "gossan" gold deposits in the nature. The determination of the Fe and Au content in the solution shows that the Fe and Au content increases with the decomposition of the gold-bearing pyrite. The gold concentration decreases drastically when the nuggests grow and then keep stable.



(上接第 225 页 continued from p. 225)

zoning in this deposit, which consists of quartz-K-feldspar altered rock zone, K-feldspathized zone and decolorized zone (sericitization + carbonation + chloritization) in the cross section. In the vertical direction quartz-K-feldspar altered rocks mainly consist of K-feldspar in the depth and quartz as well as subordinate K-feldspar in the shallow part. The alterations related to gold mineralization are K-feldspathization, sericitization, carbonation and chloritization. The homogenization temperatures of fluid inclusions vary mainly in the range of $200\text{ C} \sim 250\text{ C}$. Studies on hydrogen, oxygen and sulfur isotopic composition suggest that the ore-forming solution was mainly derived from magma. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfide are $+5\text{‰} \sim +6.5\text{‰}$ in dikes associated with gold mineralization. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides in gold ores and altered wall rocks are respectively $+3.3\text{‰} \sim -8.5\text{‰}$ and $+10\text{‰} \sim +17\text{‰}$. Based on studies of mineral fluid inclusions and sulfur isotopic composition, it is concluded that boiling played an important role in gold deposition.