

文章编号:0258-7106(2005)04-0445-06

银和金的选择吸附实验研究及意义^{*}

朱笑青,黄艳,张乾,何玉良

(中国科学院地球化学研究所,贵州 贵阳 550002)

摘 要 吸附作用被认为是低温表生矿床的一种重要的成矿机制。文章内多种矿物对银和金的吸附实验表明,呈纳米粒级的银和金的单质对自然界矿物的吸附有明显的选择性,尤其是银对方铅矿和金对黄铁矿的强选择吸附,与自然界的实际情况符合得很好。这一实验结果为解释许多矿床中方铅矿常作为银的载体矿物及黄铁矿常作为金的载体矿物提供了科学依据。实验还证明了粘土、有机质和黑色页岩对银和金的吸附作用。

关键词 地球化学;吸附作用;纳米胶体溶液;银;金;实验研究

中图分类号: P618.51;P618.52

文献标识码: A

银和金在元素周期表上同属第五周期 IB 族元素,它们的地球化学性质相近。金和银可呈连续的固溶体,并且出现许多金银的共价化合物。在自然界,金和银多呈自然金和自然银的形式产出,其次是它们的硫化物、碲化物或锑化物类。

但在许多矿床中,银和金并不常共生在一起,许多金的矿床,如石英脉型金矿、卡林型金矿、蚀变岩型金矿等都很少含银;在银的独立矿床以及含银的铅锌矿床中也很少含金。众所周知,在低温热液矿床中,黄铁矿是金的主要载体矿物,而方铅矿则是银的主要载体矿物。例如,在许多微细浸染型(包括卡林型和穆龙套型)金矿中,金主要呈微米-纳米级微粒赋存于黄铁矿内。对于银来说,在尚未找到其独立矿床前,人们就已知从铅锌矿床中寻找作为伴生元素的银,而方铅矿无疑是银的主要载体矿物。刘英俊等(1984)及 Nishiyama 等(1986)指出,银在硫化物中聚集的能力由方铅矿(PbS)→辉铜矿($CuFeS_2$)→闪锌矿(ZnS)→黄铁矿(FeS_2)递减,银主要呈 Ag_2S 或单质 Ag 的显微包裹体见于上述矿物中。

然而, Pb 和 Ag 为何常共生在一起? Ag 为何总是主要赋存在方铅矿中?却是多少年来未曾很好研究,也未能解释清楚的问题。

朱笑青等(1998)及姜泽春等(1998)曾做过多种

矿物对纳米级金粒子的吸附实验,曾贻善等(1996)、吴大清等(1996)、贾建业等(1998)、Rendes(1989)曾做过多种矿物对金络离子的吸附实验,都充分证明了黄铁矿对金的强有力的吸附性能,从而说明了黄铁矿为什么在众多内生金矿床中是最普遍、最重要的伴生矿物或载金矿物。同时也注意到,以往分析黄铁矿时发现具有高含量的金存在,然而用显微镜、甚至电子探针等手段却无法找到金的独立矿物,金并非都以类质同像形式,即所谓“晶格金”存在于黄铁矿中,因为用顺磁共振方法(姜泽春等,1998)和穆斯堡尔谱(范国传等,1989)检测含金高的黄铁矿时,有的并没有发现存在有“晶格金”的证据。直到现在,一方面通过高分辨率扫描电子显微镜等观察到了呈纳米级的自然金微粒存在于黄铁矿中(刘永康等,1994),另一方面通过实验也证明了纳米级自然金粒子是被黄铁矿吸附的(朱笑青等,1998),从而对黄铁矿为何常作为一种主要的载金矿物做出了比较符合客观实际的解释。

对银的研究虽然不如金做得那样多,但也存在同样的科学问题,正如上文所述,金的载体矿物主要是黄铁矿,而银的载体矿物主要是方铅矿,因此,同样可用吸附的机理来解释这一现象,另外,还可进一步探讨此种选择吸附的科学问题,这也是开展本次实验研究的目的所在。

^{*} 本文得到中国科学院重点创新项目(KZCX3-SW-125)及国家自然科学基金项目(编号:40072036)的联合资助

第一作者简介 朱笑青,女,1955年生,副研究员,主要从事实验地球化学研究。

收稿日期 2004-07-09;改回日期 2004-12-30。许德焕编辑。

1 实验方法和结果

实验的简要程序为:定量配制含纳米粒级银或金的溶液;在溶液中置入各类矿物或岩石;若干天后再次测定溶液中银或金的含量,计算得出不同矿物对银或金的吸附率。具体实验步骤如下:

(1) 本项实验采用传统的单宁还原法,在碱性介质中配制得到含银粒子的棕红色溶液,即:

$$6\text{AgNO}_3 + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46} + 3\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 6\text{Ag} + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49} + 6\text{KNO}_3 + 3\text{CO}_2$$

含金粒子溶液的配制与实验方法另见文献(朱笑青等,1998)。

(2) 用高分辨率扫描电子显微镜(JEM-2000FXII型,分辨率为 0.3×10^{-9})对所配制的含纳米粒级金属银的溶液进行检测,可观察到圆粒状黑色颗粒,其粒度多为几十纳米(粒级的分布: $< 40\text{ nm}$ 为12%, $40 \sim 70\text{ nm}$ 为25%, $70 \sim 100\text{ nm}$ 为35%, $100 \sim 130\text{ nm}$ 为18%, $> 130\text{ nm}$ 为10%)(见照片1a);电子衍射分析(见照片1b)表明,银颗粒为结晶体。

(3) 上述溶液静置15天后,颜色没有变化,经检

测,溶液中银的浓度也未变,说明无沉淀作用发生。

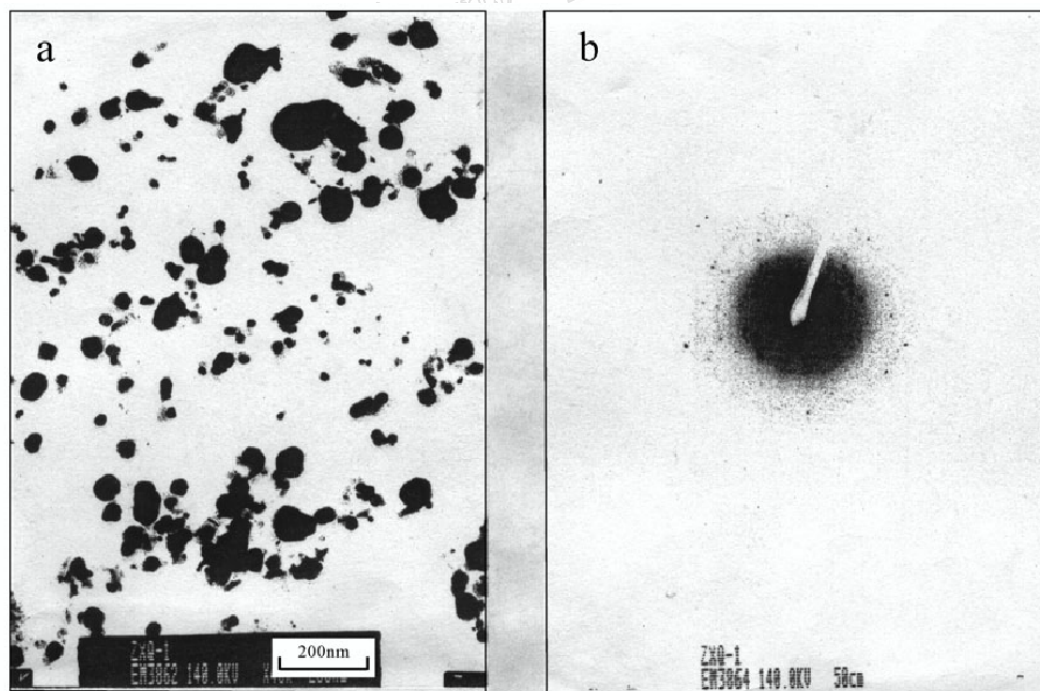
(4) 将该溶液过滤,经测定,滤液中银的浓度也未变,说明这种纳米粒级的银粒子可以穿过滤纸。

对上述含纳米粒级银粒子的溶液,经观察、分析、放置、过滤等检测后,证明可用来作下一步的吸附实验。

(5) 选取各类纯净的单矿物,包括硅酸盐类、碳酸盐类、硫化物类、氧化物类、氟化物类及粘土类矿物等,此外,还选取了黑色页岩、土壤、植物、活性炭等作吸附实验之用。

(6) 将含纳米级银粒子的溶液各取200 ml移在小烧杯中,称取粒度在 $80 \sim 100$ 目间的各类矿物或岩石各2 g,置入各小烧杯中,每3天搅拌一次,15天后,过滤并用原子吸收光谱仪测定滤液中银的含量,所得结果如表1所示;同时,为了对比起见,选取同样的矿物和岩石做了对纳米级金粒子的吸附实验,所获结果如表2所示。

由表1可见,对银吸附最强的是方铅矿,照片2显示银粒子吸附在方铅矿的表面;其次是粘土,闪锌矿、方解石、黄铁矿等也有一定程度的吸附,但不明显。由表2可见,对金吸附最强的是粘土、黄铁矿和蒙脱石,其它矿物均不甚明显;照片3显示金粒子吸



照片1 a—扫描电镜观测到的纳米粒级银粒子;b—纳米粒级银粒子的电子衍射图

Photo 1 a—Nano-sized silver particulates observed under scanning electronic microscope;

b—Electron scattering pattern of nano-sized silver particulates

表 1 含纳米级银粒子的溶液中放置各类矿物 15 天后的 Ag 含量

Table 1 Silver contents of nano-sized silver particulate bearing solution after various minerals were put into it for 15 days

编 号	矿 物	$w_{Ag}/10^{-6}$ *	编 号	矿 物	$w_{Ag}/10^{-6}$	编 号	矿 物	$w_{Ag}/10^{-6}$
1	黄铁矿**	160	7	石英	175	13	地开石	139
2	黄铁矿	178	8	方解石	112	14	蒙脱石	160
3	黄铁矿	119	9	萤石	170	15	埃洛石	128
4	方铅矿	6	10	电气石	175	16	伊利石	141
5	闪锌矿	107	11	白云母	147	17	粘土	87
6	辉锑矿	168	12	坡缕石	103	18	空白	180

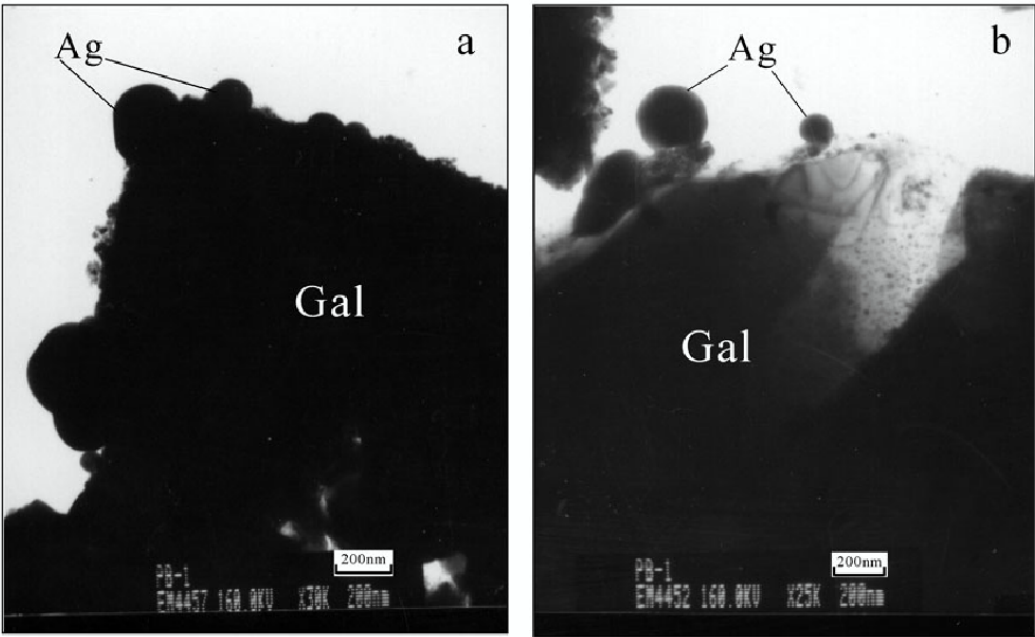
* 分析误差为 $\pm 20\%$; ** 3 个黄铁矿采自不同的矿床。

表 2 含纳米级金粒子的溶液中放置各类矿物 15 天后的 Au 含量

Table 2 Gold contents of nano-sized gold particulate bearing solution after various minerals were put into it for 15 days

编 号	矿 物	$w_{Au}/10^{-6}$ *	编 号	矿 物	$w_{Au}/10^{-6}$	编 号	矿 物	$w_{Au}/10^{-6}$
1	黄铁矿**	58	7	石英	181	13	地开石	182
2	黄铁矿	28	8	方解石	183	14	蒙脱石	43
3	黄铁矿	28	9	萤石	184	15	埃洛石	182
4	方铅矿	167	10	电气石	186***	16	伊利石	190***
5	闪锌矿	162	11	白云母	167	17	粘土	4
6	辉锑矿	176	12	坡缕石	189***	18	空白	185

* 分析误差为 $\pm 20\%$; ** 3 个黄铁矿采自不同的矿床 ; *** 数值比空白高系误差所致。



照片 2 扫描电镜对实验结果的观测

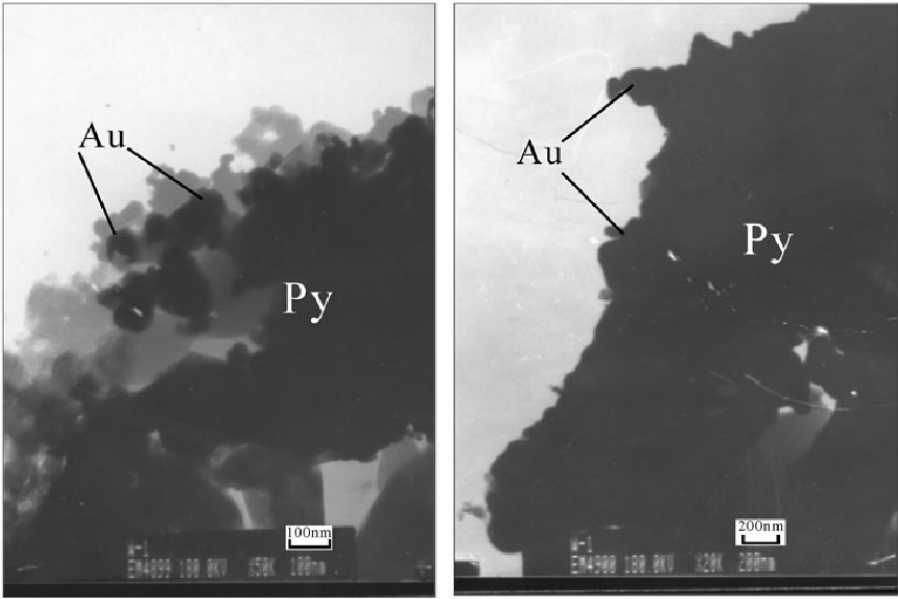
a—呈球形的银粒子 (Ag) 吸附在方铅矿 (Gal) 晶体的表面 ; b—银粒子呈完美的球形 , 直径为 80 ~ 200 nm

Photo 2 Experimental results observed under scanning electronic microscope nano-sized silver particulates as some balls (Ag) adsorbed on the surface of galena (Gal) (a) and the perfect spheroid (Ag) of silver particulates with diameter 80 ~ 200 nm (b)

附在黄铁矿颗粒的表面。

(7) 按同样方法观测了黑色页岩、土壤及植物等对纳米级银粒子的吸附情况,所获结果如表 3 所

示。由表 3 可见,黑色页岩对银的吸附达到了活性碳的量级,这也就解释了为何自然界中的黑色页岩富含许多金属元素的原因。



照片 3 用扫描电镜观测到呈球形的金粒子 (Au) 吸附在黄铁矿 (Py) 颗粒的表面
Photo 3 Spheroid of gold particulates (Au) adsorbed by the surface of pyrite (Py) observed under scanning electronic microscope

表 3 含纳米级银粒子的溶液中放置其他样品 15 天后
的 Ag 含量

Table 3 Silver contents of nano-sized silver particulate-bearing solution after some other materials were put into it for 15 days

编号	置入样品名称	$w_{Ag}/10^{-6}$	编号	置入样品名称	$w_{Ag}/10^{-6}$
1	土壤	2.77	6	树根	2.32
2	土壤	2.02	7	活性炭	0.37
3	松枝	18.33	8	黑色页岩	0.09
4	草	20.83	9	黑色页岩	0.11
5	树叶	7.67	10	空白	20.00

2 讨 论

(1) 本实验成功配制了含纳米级银粒子的溶液 (银溶胶), 并得到扫描电镜的检测证实。

(2) 刘应汉等(1997) 在进行地气测量时, 已捕获到呈纳米状态的 Ag 粒子, 童纯菡等(1999) 也在地气中捕获到呈纳米状态的 Au 粒子, 认为这是因为呈纳米状态的物质在自然界中具有强扩散能力和固态迁移能力, 更证明了 Ag 和 Au 呈单质进行固态迁移的可能性。

(3) 银作为胶体体系的分散相, 粒径很小, 比表面积极大, 具有很强的吸附能力(朱笑青等, 2002)。从本吸附实验结果可以看出, 对于极具吸附性能的

活性炭(特意放置, 以作比较) 来说, 对银的吸附几乎达到 100%(表 3); 在硫化物类矿物中, 方铅矿对银的吸附最为明显(表 1), 这与实际地质情况也很符合; 另外, 黑色页岩(表 3) 以及粘土(表 1) 对银也有较强的吸附能力, 这也符合实际地质情况。唯一还不能解释的是方解石为何也具备吸附银的能力, 这将留待以后作进一步的探讨。不过, 大多数铅-锌-银矿床都产在碳酸盐岩地层中, 不是没有原因的。

(4) 本实验结果也很好地表明了选择吸附现象, 尤其是将银与金比较后, 选择吸附现象更为突出, 一方面是某一种纳米级金属粒子对不同矿物的选择, 另一方面则是不同的金属选择不同的矿物。本实验最为满意的结果就在于银对方铅矿及金对黄铁矿的选择吸附与实际地质情况的极为一致; 此外, 粘土对金的吸附也是红色粘土型金矿床中金的主要存在形式(Santosh et al., 1991; 高振敏等, 2002)。因此, 本实验结果为解释矿床中元素与矿物的共生关系, 提供了充分的依据。

(5) 本实验结果也同时表明, 这种对纳米级粒子的吸附不能看作简单的力学作用, 因为只是力学作用就不会有选择吸附的现象。笔者认为, 除了粒子的比表面积外, 其电荷性质、元素地球化学性质、介质的 pH 条件等也是重要的制约因素。因为, 如果仅仅是比表面积的制约, 则不会存在选择吸附现象。由于金属的配位离子团或纳米级单质是带电荷的,

已知一些硫化物类矿物的表面、粘土矿物的表面也是带电荷的,无疑对物质间的吸附是否发生以及吸附的强度和吸附的速率都会有影响,而不同物质的表面电荷则与溶液体系的 pH 值有关。

3 结 论

(1) 在自然界,银与金可以呈纳米级的单质在气相或液相介质中存在和运移。

(2) 由于纳米级粒子具有巨大的比表面积,因而具有很强的吸附力。

(3) 这种吸附是选择吸附,除比表面积外,吸附与被吸附物质的电荷性质、地球化学性质、介质的 pH 值等是发生选择吸附作用的制约因素。本文从实验的角度论证了矿床中黄铁矿常常是金的载体,而方铅矿则常常是银的载体的原因。

(4) 吸附作用是一种重要的成矿机制,尤其是在表生和低温条件下。

致 谢 衷心感谢刘世荣副研究员协助完成扫描电镜观测,周竞业高工协助完成原子吸收光谱测定。

References

- Fan G C and Liao X J. 1989. Method of identifying ultra-micro-grained gold in gold deposits and study on the associated Te-Bi minerals [J]. *Geology of Noble Metal*, 1 (1-2): 363 ~ 368 (in Chinese).
- Gao Z M, Yang Z S, Luo T Y, et al. 2002. The red clay-type gold deposits in China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21 (1): 48 ~ 53 (in Chinese with English abstract).
- Jia J Y and Wu J S. 1998. Experimental study on the differentiation in adsorption of gold by common gold carrier minerals [J]. *Journal of Xi'an College of Engineering*, 20(2): 7 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Z C, Zhang Z G, Mo D M, et al. 1998. Relationship between the transport and enrichment of nano-sized gold and gold-enrichment of pyrite [J]. *Geology of Mineral Resources*, 12 (68): 367 ~ 371 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y K, Wang K R, et al. 1994. Analytical techniques for determining the forms of occurrence of gold in the Carlin-type gold deposits [A]. In: *New progress in research on China's gold deposits* [C]. Beijing: Seismological Press. 280 ~ 290 (in Chinese).
- Liu Y H, Ren T X and Wang M Q. 1997. Underground nano-sized substances used in the exploration of ore resources [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 16 (4): 250 ~ 253 (in Chinese with English abstract).

- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. 1984. *Element geochemistry* [M]. Beijing: Science Press. 320 ~ 325 (in Chinese).
- Nishiyama T and Kusakabe Y. 1986. The silver contents in some common minerals [J]. *Mining Geology*, 36(6): 425 ~ 437.
- Rendes P J and Seward T M. 1989. The adsorption of thio-gold: (1) complexes by amorphous As_2S_3 and Sb_2S_3 at 25 °C and 90 °C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53(2): 255 ~ 268.
- Santosh M and Omana P K. 1991. Very high purity gold from lateritic weathering profiles of Nilambur, southern India [J]. *Geol.*, 19: 746 ~ 749.
- Tong C H and Li J C. 1999. Application and mechanism of the measurements of geogases in search of deep-seated concealed gold orebodies [J]. *Journal of Geophysics*, 42 (1): 135 ~ 141 (in Chinese with English abstract).
- Wu D Q, Peng J L and Chen G X. 1996. Surface adsorption of silver on sulfide minerals and its metallogenesis significance [J]. *Geochimica*, 25(4): 372 ~ 377 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Y S and Jiang S J. 1996. Experimental study on the mechanism of precipitation of gold on the surface of pyrite [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 31(1): 90 ~ 96 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X Q, Zhang Z G and Jiang Z C. 1998. Experimental studies on the origin of the Carlin-type gold deposits in southwestern Guizhou [J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(22): 2431 ~ 2433 (in Chinese).
- Zhu X Q and Wang Z G. 2002. Nano-sized particulate-colloidal solution-adsorption-an exploration of the origin of the selected metallic ore deposits [J]. *Geology in China*, 29 (1): 82 ~ 85 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 范国传, 廖香俊. 1989. 金矿床中超显微金的判别方法及伴生碲铋矿物的研究 [J]. *贵金属地质*, 1(1-2): 363 ~ 368.
- 高振敏, 杨竹森, 罗泰义, 等. 2002. 中国红色粘土型金矿 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(1): 48 ~ 53.
- 贾建业, 吴建设. 1998. 常见载金矿物对金的吸附差异性实验研究 [J]. *西安工程学院学报*, 20(2): 7 ~ 9.
- 姜泽春, 章振根, 莫德明, 等. 1998. 纳米金的迁移富集与黄铁矿富金关系 [J]. *矿产地质*, 12(68): 367 ~ 371.
- 刘永康, 王奎仁, 等. 1994. 卡林型金矿中金的赋存状态测试技术 [A]. 见: *中国金矿研究新进展* [C]. 北京: 地震出版社. 280 ~ 290.
- 刘应汉, 任天祥, 汪明启. 1997. 应用于矿产勘查的地下纳米物质 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 16(4): 250 ~ 253.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. *元素地球化学* [M]. 北京: 科学出版社. 320 ~ 325.
- 童纯菡, 李巨初. 1999. 地气测量寻找深部隐伏金矿及其机理研究 [J]. *地球物理学报*, 42(1): 135 ~ 141.
- 吴大清, 彭金连, 陈国玺. 1996. 硫化物矿物对银的表面吸附作用及其成矿意义 [J]. *地球化学*, 25(4): 372 ~ 377.
- 曾贻善, 姜士军. 1996. 金在黄铁矿表面沉淀机理的实验研究 [J]. *地质科学*, 31(1): 90 ~ 96.

朱笑青, 章振根, 姜泽春. 1998. 黔西南卡林型金矿成因的实验研究 [J]. 科学通报, 43(22): 2431 ~ 2433.

朱笑青, 王中刚. 2002. 纳米粒子-胶体溶液-吸附作用——对某些金属矿床成因的探讨[J]. 中国地质, 29(1): 82 ~ 85.

Experimental study on selective adsorption behaviors of silver and gold, and its significance

ZHU Xiao-qing, HUANG Yan, ZHANG Qian and HE Yu-liang

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)

Abstract

Adsorption is regarded as an important metallogenic mechanism for the supergene and epithermal ore deposits. A series of experiments were made on the capabilities of a variety of minerals to adsorb silver and gold, and the results show that the nano-sized native silver and gold are strongly selective to naturally occurring minerals. It is especially notable that silver shows a strongly selective adsorption tendency toward galena and gold toward pyrite, which is in good consistency with what is observed in nature. This experimental result provides the basis for interpreting the phenomenon that galena acts as the Ag-carrier mineral and pyrite as the Au-carrier mineral in lots of ore deposits. The experiment also indicates that clay, organic matter and black shale are obviously capable of adsorbing silver and gold.

Key words: geochemistry, adsorption, nano-sized colloidal solution, silver, gold, experimental study

<http://www.kcdz.ac.cn/>