

形貌可控掺杂硫化物的合成与金吸附实验

聂信¹, 罗宿星^{1,2}, 杨美稚^{1,2}, 于文彬¹, 覃宗华¹, 万泉^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 中国科学院 贵州矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

硫化物类矿物是近地表中最常见的矿物, 其较高的表面化学活性对地表环境演变及金属元素的成矿等地球化学过程具有重要作用。在卡林型金矿等中低温热液型金矿中, 金主要以不可见金如纳米金的形式赋存于硫化物如含砷黄铁矿中, 其中多种微量元素(如 As、Hg、Tl 和 Sb 等)与金的含量及赋存状态关系密切, 但目前金在含砷黄铁矿中富集沉淀的物理化学机制以及金砷相关性的内在化学机制是尚未解决的科学问题。已有研究表明, 在成矿过程中, 金能以稳定的胶体形式进行迁移并在适宜的物理化学条件下在载金矿物表面富集沉淀成矿(Fron del 1938; Saunders 1990; Herrington and Wilkinson 1993; Schoenly and Saunders 1993; Saunders and Schoenly 1995; Hannington, Haroardottir et al. 2016)。矿物表面对纳米粒子、离子、分子或络合物的吸附作用(包括物理吸附和化学吸附)等(Fenter and Sturchio 2004)是自然界中物质富集成矿的一种重要方式。就卡林型金矿具体而言, 无论含砷黄铁矿中的金是通过物理作用还是化学反应的方式在含砷黄铁矿中富集, 流体中的金首先与含砷黄铁矿表面发生物理化学反应并富集沉淀(如吸附/还原等表面反应过程)(Murphy and Strongin 2009)。因此, 本研究将通过水热法可控合成黄铁矿及微量元素掺杂的黄铁矿, 并详细探讨纳米金在其表面的吸附富集沉淀过程。

本研究采用水热反应法, 在中低温的水热条件下(100~250 °C)通过调节各种反应参数合成粒径可控(100 nm ~ 5 μm)、形貌可控(立方体单晶、四方柱单晶、四方锥定向附着生长的微球聚晶、纳米片组装的微八面体聚晶、立方体与八面体聚晶等)的纯黄铁矿(图 1)及元素含量可控的微量元素掺杂的黄铁矿(掺杂元素包括 As、Co、Ni、Mo 等)(图 2), 其中, 微量元素在黄铁矿晶体中分布均匀。通过电位滴定法确定了纯黄铁矿及含砷黄铁矿的零电荷点(pHPZC)为 1.7~2.0, 利用 Zeta 电位仪测定两者的等电点(pHiep)为 2.0~2.2。吸附实验结果表明, 表面部分氧化的黄铁矿能快速吸附纳米金颗粒。而在 pH=4 及表面完全无

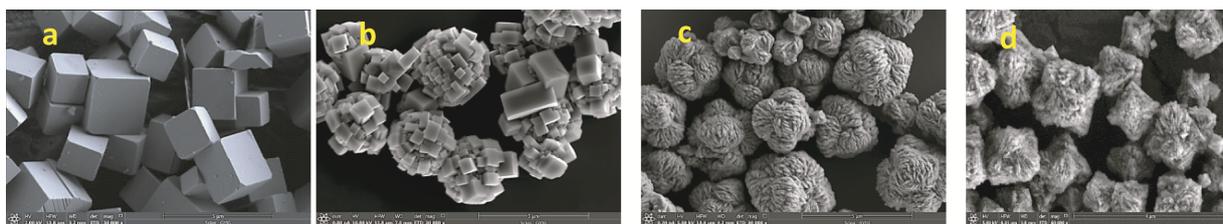


图 1 不同形貌的合成黄铁矿: a. 立方体; b. 四方锥定向附着生长的微球聚晶; c 和 d. 纳米片组装的微八面体聚晶

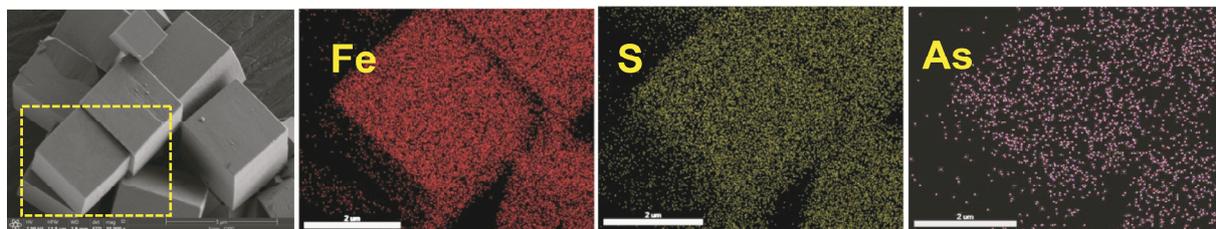


图 2 合成立方体含砷黄铁矿

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41173074); 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2018]1172); 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金(201602)

作者简介: 聂信, 男, 1986 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事矿物学、实验地球化学及纳米地球化学领域研究. E-mail: niexin2004@163.com

* 通讯作者, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

氧化条件下, 表面带负电的纯黄铁矿不吸附负电纳米金, 而表面带负电荷的含砷黄铁矿对表面带负电的纳米金却仍然表现出了明显的吸附富集作用。表明氧逸度显著影响了黄铁矿的表面物理化学性质进而影响了其对金的富集能力。通过 zeta 电位分析发现, 在溶液 pH 高于 pH_{iep} 时, 含砷黄铁矿的 Zeta 电势远远负于纯黄铁矿, 含砷黄铁矿与纳米金之间可能是通过形成较强的静电辅助氢键从而促进了两者的相互结合, 表明砷掺杂后黄铁矿与纳米金之间的静电斥力远小于纯黄铁矿, 使得含砷黄铁矿更易吸附富集纳米金, 这与实际地质体系中的金矿特别是卡林型金矿中含砷黄铁矿或毒砂是主要的载金矿物的现象相符。上述结果从物理化学的角度合理地解释了卡林型金矿中金砷相关性的微观化学机制, 为理解卡林型金矿中不可见金富集沉淀的微观机制及该类矿产资源的开发利用提供了实验依据。

参 考 文 献:

- Fenter, P. and N. C. Sturchio (2004). "Mineral-water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering." *Progress in Surface Science* 77(5-8): 171-258.
- Fron del, C. (1938). "Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions." *Economic Geology* 33(1): 1-20.
- Hannington, M., V. Haroardottir, et al. (2016). "Gold enrichment in active geothermal systems by accumulating colloidal suspensions." *Nature Geoscience* 9(4): 299-302.
- Herrington, R. J. and J. J. Wilkinson (1993). "Colloidal Gold and Silica in Mesothermal Vein Systems." *Geology* 21(6): 539-542.
- Murphy, R. and D. R. Strongin (2009). "Surface reactivity of pyrite and related sulfides." *Surface Science Reports* 64(1): 1-45.
- Saunders, J. A. (1990). "Colloidal transport of gold and silica in epithermal precious-metal systems - evidence from the sleeper deposit, nevada." *Geology* 18(8): 757-760.
- Saunders, J. A. and P. A. Schoenly (1995). "Boiling, Colloid Nucleation and Aggregation, and the Genesis of Bonanza Au-Ag Ores of the Sleeper Deposit, Nevada." *Mineralium Deposita* 30(3-4): 199-210.
- Schoenly, P. A. and J. A. Saunders (1993). "Natural gold dendrites from hydrothermal Au-Ag deposits: characteristics and computer simulations." *Fractals-Complex Geometry Patterns and Scaling in Nature and Society* 1(3): 585-593.