

用穆斯堡尔谱解决金的化学态问题

应育浦 李国斌

(中国科学院地质研究所,北京 100029)

关键词 金、化学态、穆斯堡尔谱

80年代中期在世界范围内掀起一股寻找黄金热潮。金矿床的勘查及金的成矿规律研究中,金的赋存状态,或者说金的化学态一直困扰着矿物学家和矿床学家,他们尽力利用新的测试手段去研究以期获得金的化学态的信息,但由于金多呈超细颗粒高度分散在矿石中,利用光学显微镜和电子显微镜都难以观察,因而出现了“微粒金”和“不可见金”的术语。这些术语都是从物理角度(颗粒尺寸)出发的,因为即使使用高分辨电子显微镜观察到金的超细颗粒也不能解决金的化学态问题。关于金的化学态不仅有理论意义,而且更重要的是具有实际意义,因为只有查清金的化学态,才能更有效地回收金。在生产实践中曾发现含“不可见金”的矿石对传统的氰化法有一种抗拒作用,即该方法不能完全有效地从这种矿石中提取金,因此往往要采取其它步骤,例如对金矿石进行焙烧或熔融,以改变金的原有化学状态,当然这种处理过程还要有新的技术来监测。

综合近10年来的研究成果可以提出金的存在状态有4种:自然金(即金属金)形式;合金形式(主要是金和银以不同的原子比形成合金);与其他元素键合形成化合物(主要是与Te、Bi和Sb化合),以及呈稀的固溶体存在于硫化物(主要是黄铁矿和毒砂)的晶格中,即晶格金。目前对金回收过程中所遇到的困难有不同的解释。在同一金矿石或不同矿床的金矿石中金的不同状态(化学态)不可能用电子探针或电子显微镜等常规方法来解决。70年代初 ^{197}Au 穆斯堡尔谱的问世,给金的化学态的解决带来了希望。该方法以 ^{197}Pt 为放射源,其半衰期为19小时,使用的核共振能量为77keV,测量温度为4K(液氮温度)。1986年该方法开始应用于金矿床和金矿物。以德国慕尼黑技术大学物理系F.E. Wagner〔1-5〕为代表的穆斯堡尔效应工作者1986~1991年完成了一系列的研究工作,取得了突破性进展,有力地推动了金的化学态的研究。多年来用其他方法未能解决的金的化学态问题有了新进展。其研究结果可以归纳为以下几个方面:

1.人工合成金矿物的 ^{197}Au 穆斯堡尔效应研究。这对天然含金矿物和矿石的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱的解释起了重要作用,从某种意义上讲,这些人工合成矿物成为穆斯堡尔效应的标样。迄今为止已经研究过的人工合成金矿物有:金和银的硫族化合物,分子式为 Ag_3AuX_2 (X为Te、Se、S),属此类的矿物有碲金银矿 Ag_3AuTe_2 、硒金银矿 Ag_3AuSe_2 和硫金银矿(乌顿布格矿) Ag_3AuS_2 ,以及碲金矿 AuTe_2 、方铋金矿 AuSb_2 等。

2.在天然金矿中用 ^{197}Au 穆斯堡尔谱研究过的金矿物有自然金(金属金)、金和银的

合金、针碲金银矿 $AuAgTe_4$ 、叶碲矿 $Pb_5Au(Te, Sb)_4S_5$ 、碲金矿 $AuTe_2$ 、白碲金银矿 $Au_{0.2}Ag_{0.8}Te_2$ 、亮碲金矿 $(Au, Sb)_2Te_3$ 、碲金银矿 Ag_3AuTe_2 、方碲金矿 $AuSb_2$ 、黑铋金矿 Au_2Bi 和 $AuCuTe_4$ (kostovite)。这些矿物具有各自的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱(一般为单吸收峰或双峰)和穆斯堡尔参数。

3. 特征的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱和穆斯堡尔参数对确定金的化学态起着决定性的作用: 金属金为单吸收峰, QS值为 0mm/s , IS= $\sim -1.22\text{mm/s}$; 金的合金为单吸收峰, QS为 0mm/s , IS= $\sim +0.63\text{mm/s}$; 金的硫族元素化合物一般为吸收双峰, QS和IS值有一定的分布范围, 存在于黄铁矿和毒砂中的晶格金, 为单峰谱, QS= 0mm/s , IS= $2.49\sim 4.01\text{mm/s}$ 。在被测试的含金毒砂中金的最高含量为 1800ppm , 在人工合成的毒砂中含金量最高为 6400ppm (表1)。

表 1 含金矿物的 ^{197}Au 穆斯堡尔参数

矿 物	IS (mm/s)	QS (mm/s)
Au	-1.22	—
$Au_{0.01}Ag_{0.99}$	+0.68	—
$Au_{0.01}Cu_{0.99}$	+2.76	—
$AuTe_2$	+1.97	2.43
	+0.42	1.77
$Au_{0.2}Ag_{0.8}Te_2$	+1.54	2.75
	+0.14	2.08
$AuAgTe_4$	+1.71	2.64
	-0.78	1.61
$AuCuTe_4$	+1.61	2.56
	+0.15	2.01
$(Au, Sb)_2Te_3$	+1.48	2.31
	+0.57	1.90
Ag_3AuTe_2	+1.19	4.56
Ag_3AuSe_2	+1.20	4.96
Ag_3AuS_2	+1.69	5.42
$Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5.8}$	+1.67	3.56
$AuSb_2$	+2.33	—
$TiAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$	+2.36	—
Au_2Bi	+0.07	3.31
Au : FeS ₂ (90ppm)	+2.49	—
Au : FeS ₂ (50ppm)	+3.13	—
Au : FeS ₂ (100ppm)	+3.49	—
Au : FeS ₂ (400ppm)	+4.01	—
Au : FeAsS (160ppm)	+3.28	—
Au : FeAsS (1800ppm)	+3.53	—
Au : FeAsS (150ppm)	+3.62	—
Au : FeAsS (6400ppm)	+3.62	—

• 为人工合成的矿物

4. 金矿石的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱揭示了金的化学态。F. E. Wagner等人1988年报导过5个金矿石中 ^{197}Au 的穆斯堡尔谱(图1)。

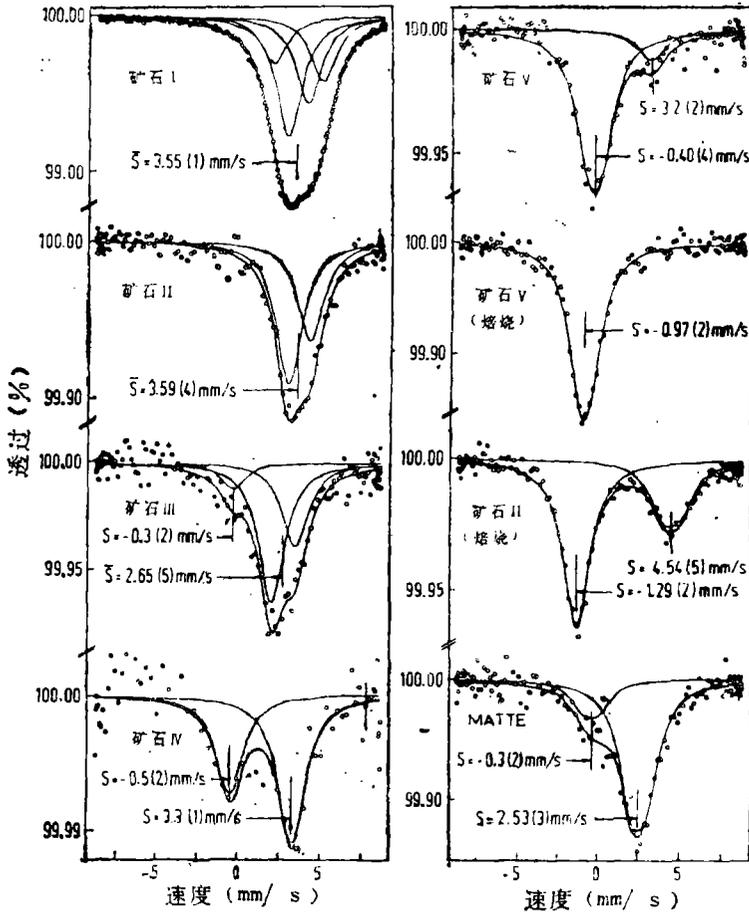


图1.金矿石及其焙烧产物和熔融产物 (MATTE) 的 ^{107}Au 穆斯堡尔谱

由图1可知, 矿石 I 含金量为18800ppm, 由80%的毒砂和20%的黄铁矿组成, 它的穆斯堡尔谱说明不存在自然金的吸收峰, 中心位置在+3.6mm/s处的吸收峰是毒砂中不可见金的显示。矿石 II 的含金300ppm, 其他情况与前者相似。矿石 III 为纯黄铁矿, 含金90ppm (不可见金), 在-0.30mm/s附近的吸收是由金的合金引起的, 在+2.65mm/s处的吸收峰是化合态金引起的。矿石 IV 的主要是Au和Ag的合金, 还有非金属金的物相存在; 矿石 V 主要由50%毒砂和20%黄铁矿组成, 在镜下有可见金, 在穆斯堡尔谱上显示出一个很宽的峰, 以合金和自然金的吸收峰为主, 含少量化合物金的吸收峰。以上说明不同的矿石中金的物相在质和量方面有差异。

5. “不可见金”对氰化法有对抗作用 (耐氰化作用) 而增加的焙烧或熔融工序, 以破坏键合作用“释放”金为目的。用 ^{107}Au 穆斯堡尔效应研究焙烧产物和熔融产物, 非常明确地指出, 经焙烧后, 化学键合的金吸收峰消失, 原来属于合金相的吸收峰向更负的速度方向移动, 说明焙烧后合金相中的金和银逐渐分离; 以上两种情况导致金属金的吸收谱线强度大大增加。

S 为单线的同质异能位移 (相对金属Pt); S 为重叠峰的中心位移

6. ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的测定证明,在金矿石焙烧过程中依次出现磁黄铁矿、磁铁矿和赤铁矿;在熔融时形成陨硫铁和磁铁矿。

7. 金矿石的 ^{121}Sb 穆斯堡尔谱证明Sb置换了 FeAsS 中的As。

8. 初步研究表明 FeS_2 和 FeAsS 中的金可能替代了Fe原子。在应用穆斯堡尔谱之前一直没有观测到在这些矿物中的单原子的杂质金。当然对黄铁矿和毒砂中的金的解释是尝试性的。

综上所述, ^{197}Au 的穆斯堡尔效应的应用为金的化学态研究开辟了新的途径,目前还没有发现其他方法能象该方法这样为金的化学态提供这么多新的信息。有一些问题还要进一步研究,但目前的任务是要测定尽可能多的天然的和人工合成的金矿物的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱,需要测定不同矿物中Au的无反冲因子,以利于金的穆斯堡尔谱的定量分析。

笔者认为没有必要花大气力去寻找多么细粒的金,因为超细颗粒已为人们所公认,那只是电子显微镜的放大倍数和发现的机遇问题,关键问题是解决金的化学态问题。

参考文献

- (1) Ph. Marion, Jean-Rene Regnard et F.E. Wagner, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 302, Serie II, 1986, 571-574.
- (2) F.E. Wagner, Ph. Marion and J.R. Regnard, Extractive Metallurgy of Gold, Johannesburg, SAIMM, 2 (1986), 851-854
- (3) F.E. Wagner, Ph. Marion and J.R. Regnard, Hyderfine Interactrons, 1988, 41, 851-854.
- (4) F.E. Wagner, P.M. Swash and Ph. Marion, Hyperfine Interaction 1989, 46, 681-688.
- (5) F.E. Wagner, J.A. Sawicki, J. Friedl, J.A. Mandarino, and D.C. Harris, Canadian Mineralogist, 1991, in Press. (Private communication).

金属矿物微机鉴定系统

王三学

(中国科学院地球化学研究所)

为了提高矿相工作的速度和质量,我们在IBM PC/XT微型电子计算机上用汉字dBASE III系统建立了“金属矿物微机鉴定系统”。该系统中有两个数据库及若干鉴定、计算程序。

1. JSB数据库,收集了513种矿物,每种矿物有中、英文名称,最大和最小反射率,最大及最小显微硬度,反射色,非均质性,成分,产状及资料出处等内容。

2. SDB数据库,收入了750个矿物,每个矿物又包括中、英文名称,视觉反射率,颜色的色度坐标(X, Y),颜色的主波长和浓度及资料来源等内容。

3. 系统中给出了20多个矿物鉴定、查找程序,以及计算矿物颜色指数,显微硬度及莫氏和维氏硬度互换的程序。