

·问题讨论·

文章编号:1671-1947(2001)02-0102-04

黄铁矿含金机理探讨

李国华, 王大伟, 黄志良

(中南大学 资源环境与建筑工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:在大多数金矿床中,黄铁矿是金的主要载体矿物之一。本文从黄铁矿的晶体结构化学角度出发,分析了黄铁矿的晶体结构特点;探讨了金以 Au^+ 和 Au^- 离子形式分别替代 Fe^{2+} 离子和 S^{2-} 离子的形成机理以及以可见金方式在黄铁矿中的赋存机制。通过分析,认为金在黄铁矿中的富集主要与黄铁矿的晶体结构有关,特别是与黄铁矿中的 Fe-S 、 S-S 、 Au-S 和 Fe-Au 键的电子结构特点有关。

关键词:黄铁矿;结构化学;赋存机理;键;电子结构

文献标识码:A

中图分类号:P578.2; P578.1

黄铁矿是各种建造类型的金矿床中分布广泛的硫化物矿物,也是金的最主要载体矿物。分析金在黄铁矿中赋存状态,探讨其含金机理,对金矿的寻找具有理论和实际指导意义。在这方面前人做过不少工作。比较有代表性的是, G.M. Bancroft 和 M.M. Hyland^[1] 提出了吸附作用可能在金的富集作用方面扮演了重要角色;张世柏等^[2] 在研究了黄铁矿表面及其与 $\text{Au}[\text{HS}]_2^-$ 溶液作用后认为,晶体表面的缺陷是黄铁矿与 $\text{Au}[\text{HS}]_2^-$ 作用,并将金吸附于其表面的阶梯面和扭折位的根本原因;李九岭等^[3] 认为,硫化物的晶体结构中往往存在电价不平衡、缺位等,这为金取代一个硫而与另一个硫呈共用电子状态进入黄铁矿型结构提供了可能性。本文在分析总结前人工作的基础上,从黄铁矿的晶体结构入手,从微观角度出发,分析和探讨黄铁矿的含金机理,并提出金的富集与黄铁矿中 Fe-S 、 S-S 、 Au-S 和 Fe-Au 键的电子结构特点有关。

1 含金黄铁矿的晶体形态

在大多数金矿床的黄铁矿中以立方体型占优势(大于50%),其次为立方-五角十二面体、五角十二面体和八面体(约占40%)。其他晶体习性的偶见^[4]。虽然不同建造的金矿床中的黄铁矿各有其晶体

类型的比例特征,但都以立方体、五角十二面体和八面体为主导。在高温石英-金矿物组合中的黄铁矿主要是以立方体、五角十二面体和八面体的聚形出现;在中温金-硫化物组合中常见有立方体的黄铁矿;而在中-低温石英-金硫化物组合中,黄铁矿则以立方体或五角十二面体形态存在。

通常,矿体中的黄铁矿主要产在硅化蚀变岩或含金石英脉中,一般为浅黄色、亮黄色,晶形为五角十二面体、八面体与五角十二面体聚晶及立方体与五角十二面体聚晶,是主要载金矿物。而围岩中的黄铁矿一般为极浅黄色、浅黄色,晶形以立方体为主,含金极微。

2 黄铁矿中金的赋存状态

金在化合物中通常表现为 Au^{3+} 和 Au^+ 两种价态, Au^{3+} 化合物较稳定。但近年来也报道过^[5,6] 碱金属-金金属间化合物在低温下熔解于液氨时形成穴状络合物,金呈 Au^- 。

金在黄铁矿中主要有两种赋存形式:可见金和不可见金。其中可见金有包裹金、裂隙金和晶间金等形式;不可见金又可分为超显微金和晶格金两种。其中超显微的形态为不规则粒状、长条状,在黄铁矿中呈链状排列;晶格金既可以 Au^+ 代替 Fe^{2+} 进入晶格,也可以 Au^- 代替 S^{2-} 进入晶格。黄铁矿的分步溶解实验表明^[7],黄铁矿中存在离子晶格金,它占黄铁矿含

收稿日期:2001-03-21. 张哲编辑.

金总量的 12.96%。

3 黄铁矿的晶体结构

黄铁矿为二硫化物,其成分为 FeS_2 , 它的晶体结构属 Pa_3^- 空间群^[8]。结构中 Fe 的配位数为 6,

由 6 个 S 离子包围构成八面体形状的 FeS_6 配位多面体; S 的配位数为 4, 它与 3 个 Fe 和 1 个 S 相联, 构成四面体状的多面体。结构中的各个 FeS_6 配位多面体相互共顶联结, 形成黄铁矿型的晶体结构 (图 1)。

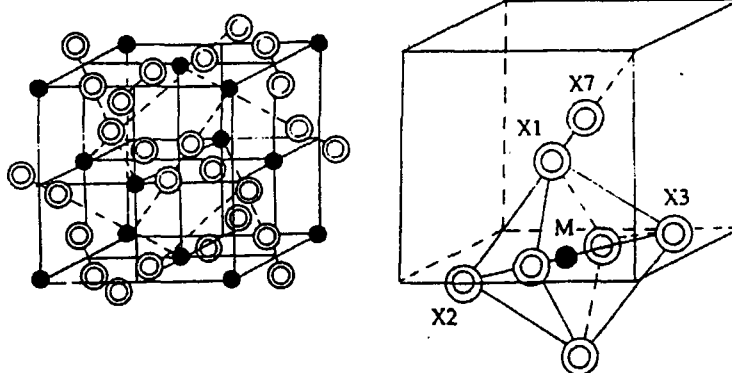


图 1 黄铁矿型的晶体结构
Fig.1 Crystal structure of pyrite

4 机理探讨

4.1 金、铁、硫的原子结构特征

金的原子序数为 79, 属第一副族元素, 根据其电子构型 $32-18-1$ 及价电子分布 $5d^{10}6s^1$, 有价电子数目多, 易呈复杂变价的特点, 并倾向于形成金属键, 呈金属或合金状态, 有自由电子分布。金的电负性为 2.3, 在金属中是最高的。元素的电负性是根据第一电离能和电子亲和能的测量值得出的一种相对度量值, 它标示着某一种元素的原子与其他原子作用时从后者接受电子的能力。金的共价半径为 1.34Å。

硫的原子序数为 16, 属第六主族元素, 其电子构型 $2-8-6$, 价电子分布为 $3s^23p^4$, 有两个不成对的 p 电子。硫的电负性为 2.5。在黄铁矿晶格中, 两个硫原子共用两个电子形成哑铃状对硫 $[\text{S}_2]^{2-}$ 。 $[\text{S}_2]^{2-}$ 内 S-S 为共价键结合。硫的共价半径为 1.04Å。

铁的原子序数为 56, 属过渡元素, 其电子构型 $8-10-6$, 价电子分布 $3d^64s^2$, 6 个外层电子中有两个成对, 其余 4 个为不成对电子。

4.2 成矿流体中金赋存状态

在成矿热液系统中, Au 与 Cl^- 、 HS^- 、 S^{2-} 的配合物是最重要的。而在 25~250℃ 温度范围内, $\text{pH}=5\sim9$, 总硫量的摩尔浓度 $m_{s,t} \approx 0.01$ 的条件下, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 是 Au 的最重要迁移态^[2]。

4.3 金进入黄铁矿晶格的机理

金在什么条件下才可能进入黄铁矿型晶格的 $[\text{S}_2]^{2-}$ 呢? 这与含不等量砷和锑的黄铁矿的结构有关, 在这种结构中存在硫和砷或锑共用电子形成的 As-S、Sb-S 共价键, 即 $[\text{S}_2]^{2-}$ 之外还有 $[\text{AsS}]^{3-}$ 、 $[\text{SbS}]^{3-}$ 。 $[\text{AsS}]^{3-}$ 和 $[\text{SbS}]^{3-}$ 由于砷、锑和硫之间电负性的差异, 带较强的极性。在这种结构中往往存在电价不平衡、缺位等, 为金取代一个硫而与另一个硫呈共用电子状态进入黄铁矿型结构提供了可能性^[3]。

4.3.1 金矿床中黄铁矿的成分

在金矿床的黄铁矿中, 查明有下列杂质元素: Zn、Cd、Ga、Pb、Bi、Te、Hg、Au、Ag、Sn、As、Sb、Cu、Co、Ni、Mo、Ba、Y、Yb、Zr、Ti、V、W、Nb、Cr、Mn、Sr、U、Th^[4]。说明黄铁矿中除了有 $[\text{S}_2]^{2-}$ 之外, 还有 $[\text{AsS}]^{3-}$ 、 $[\text{SbS}]^{3-}$ 等配合物存在。

4.3.2 黄铁矿晶体结构化学特征

如上所述, 金原子的价电子分布为 $5d^{10}6s^1$, 硫的价电子分布为 $3s^23p^4$, 铁的价电子分布为 $3d^64s^2$ 。黄铁矿晶体的化学计量比为 FeS_2 , Fe 与 S 结合时, 两个 S 原子与一个 Fe 原子相结合, 其价电子数为 20。铁为过渡金属元素, 其原子实加价电子层为 $\text{Fe}[\text{Ar}]3d^64s^2$, 要使 FeS_2 形成稳定的配合物, 其价电子必须符合 18 电子规则^[9]。而 S 的价电子数为 6, Fe 的价电子数为 8。因此, 要符合 18 价电子规则

S-S各提供一个电子而形成一对公用电子对,这样正好使 FeS_2 的价电子数为18,从而形成稳定的配合物.当Au原子进入晶格后,情况发生了改变,一个S原子和一个Au原子的价电子数总和仅为17,不符合18电子规则,不能形成稳定的配合物,也不能形成电荷饱和的共价键.而当Au以 Au^+ 的状态代替Fe原子进入黄铁矿晶格时, Au^+ 中的没有6s电子,其价电子为 $5d^{10}6s^0$.当其与晶格中的 S^{2-} 结合时, S^{2-} 的价电子为 $3s^23p^6$, Au^+ 与 S^{2-} 的价电子之和为18,正好也符合18电子规则,故可形成稳定的配合物.当Au原子以 Au^- 形式代替 S^{2-} 进入黄铁矿晶格时, Au^- 的价电子为 $5d^{10}6s^2$,而黄铁矿晶格中的 Fe^{2+} 的价电子为 $3d^64s^2$,两者的价电子之和也为18,正好符合18电子规则,也可形成稳定的配合物.但是,由于金的电负性和共价半径与硫的较接近,而与铁的相差较大,所以,金容易替代硫而进入黄铁矿的晶格.

金离子替代铁和硫离子后,从配合物的角度来说,因其符合18价电子规则,黄铁矿的晶体结构是稳定的.局部产生的电荷不平衡,由于黄铁矿晶体中存在 $[\text{AsS}]^{3-}$ 、 $[\text{SbS}]^{3-}$ 而被中和.因此,从总体来看,黄铁矿晶体的电荷是平衡的.也正是这种局部电荷的不平衡使黄铁矿能赋存大量的金(详见后文).

4.4 金在黄铁矿中的赋存机理

黄铁矿在成矿溶液中的生长是一种外延生长.因此,在其生长过程中总是有一定的表面与成矿流体接触.黄铁矿的表面结构研究表明^[2],其表面是不均匀的,存在着数种不同配位数的表面位,即有平台、阶梯、扭折、平台空位或吸附原子等等.上述几种表面位中,阶梯和扭折的吸附能力相对较强.在黄铁矿晶格中,两个硫原子共用两个电子形成哑铃状对 $[\text{S}_2]^{2-}$. $[\text{S}_2]^{2-}$ 内S-S为共价键结合,并有一定的金属成分:黄铁矿中Fe-S之间的化学键为键性强的共价键,其中有金属键性质^[10].当富含 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 成矿流体流经黄铁矿表面时,易被吸附在黄铁矿表面的阶梯和扭折中,而络合物 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 受黄铁矿表面荷电的作用而变得不稳定,致使Au从其中分离出来,被黄铁矿表面的S-S和Fe-S金属键吸附而赋存于黄铁矿中,并组成新的S-Au或Fe-Au金属键.S-Au或Fe-Au金属键的形成有利于后续Au的吸附和富集,其富集规模的大小取决于成矿流体中成矿物质的浓度等物理化学条件.若成矿流体中的成矿物质浓度高,且其物理化学条件有利,则往往在黄铁矿中

形成包裹金;若成矿流体中的成矿物质浓度不高,物理化学条件也不是十分有利,则以晶间金或超显微的形式赋存于黄铁矿中.

由于黄铁矿中S-Au或Fe-Au金属键的存在不仅要占据一定的空间,同时还会影响黄铁矿晶体的Fe-S八面体和S-Fe四面体的形态的完整性和连续性,从而破坏黄铁矿晶体的形态.在黄铁矿结构中,M阳离子占据着特殊位置,成分变化时它的对称和坐标都不会改变,X阴离子则不同,在成分变化时它会沿3轴移动,u值便发生变化,从而导致 MX_6 反三方柱和 $\text{X}(\text{M}_6\text{X})$ 三方锥的不同反应,产生结构的变化^[8].这是含金黄铁矿多呈他形或半自形产出的主要原因.

5 结论

从上述分析我们可知,黄铁矿中金离子替代硫离子和铁离子的机理与其晶体结构密切相关,尤其是与配合物的价电子结构有关;黄铁矿中金的赋存机制与黄铁矿在生长过程中的表面结构有关,特别是与黄铁矿表面的电荷不平衡有关;黄铁矿表面的电荷不平衡是由于黄铁矿晶体结构化学的特殊性造成的,即黄铁矿晶体中的S-Fe和S-S共价键中含有金属键成分以及黄铁矿晶体中存在S-Au和Au-Fe键.

参考文献:

- [1] Bancroft G M, Hyland M M. Spectroscopy of adsorption/reduction reactions of aqueous metal complexes on sulfide surface [J]. In: Hochells, White, ed. Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy, 1990, 23: 511-558.
- [2] 张世柏,谢先德,吴大清,等.黄铁矿表面与 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 溶液作用的SMT研究[J].矿物学报,1996,16(1):28-32.
- [3] 李九玲,冯大明,元锋,等.金在硫化物中呈负价态存在及其形成机理初探[J].地质学报,1995,69(1):67-76.
- [4] Коробеников А Ф, Пшеничкин А Я. 金矿床中黄铁矿的地球化学特性[J].地质地球化学,1986,(1):37-43.
- [5] Peer W J, Lagowski J J. Metal-ammonia Solutions. 11. Au^- , a solvated transition metal anion [J]. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100: 6260.
- [6] Batchelor R J, Birchall T, Burns R C. Gold-197 Mossbauer analysis of alkali-metal-gold intermetallics and (2,2,2-crypt- M^+) Au^- compounds: existence of Au^- in the solid state [J]. Inorg. Chem., 1986, 25: 2009-2019.
- [7] 廖香俊.黄铁矿中不可见金存在形式的实验研究——以冀东金厂峪金矿为例[J].矿物学报,1994,14(4):383-387.
- [8] 何铸文,杨忆.黄铁矿型结构的晶体化学[J].矿物学报,1996,16(40):421-430.

- [9] 江元生. 结构化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 236. 1984. 227.
[10] 马尔福宁 A S. 矿物物理学导论 [M]. 北京: 地质出版社,

DISCUSSION OF MECHANISM ABOUT THE DEPOSITION OF GOLD IN PYRITE

LI Guo-hua, WANG Da-wei, HUANG Zhi-liang

(*Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: Pyrite is one of the primary gold-bearing minerals in most gold deposits. In view of the chemistry of crystalline structure, the features of pyrite crystal are analyzed. The mechanism of gold ions (Au^+ and Au^-) taking the position of ironic and sulphuric ions (Fe^{2+} and S^{2-}) respectively, and the deposition of gold with macro-form are discussed. Through the study, the authors conclude that the deposition of gold in pyrite crystal is primarily related to the crystal structure of pyrite, especially to the electronic structure of Fe-S, S-S, Au-S and Fe-Au bonds in the pyrite crystal.

Key words: pyrite; structure-chemistry; deposition mechanism; bond; electronic structure

作者简介: 李国华 (1966—), 江西南康人, 中南大学在读博士, 研究方向为矿物学及相关材料; 通讯地址: 湖南长沙 中南大学资源环境与建筑工程学院, 邮政编码 410083.