

金矿物 鉴定手册

JINKUANGWU JIANDING SHOUC

蔡长金 编著

82073
48

原子能出版社

金矿物鉴定手册

蔡长金 编著

原 著 蔡 长 金 出 版 社

内 容 简 介

《金矿物鉴定手册》共五章：第一章，金矿物产出的某些地质特征；第二章，金矿物的鉴定和研究方法；第三章，金矿物的分类和命名；第四章，金矿物各论；第五章，金矿物鉴定检索图表。重点是第四章，阐述了约70种（包括亚种和变种共约99种）金矿物的发现、命名、化学组成、晶体结构、形态、物理性质、光学性质、化学试验、产状及共生组合、鉴定特征等。本书插图55幅，表格144张，内容丰富，可供广大岩矿鉴定人员查阅，也可供从事黄金地质找矿、选矿、冶炼的工作者及有关院校师生参考。

金矿物鉴定手册

蔡长金 编著

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

重庆印制一厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16 印张15 75 字数393千字

1993年3月北京第一版 1993年3月北京第一次印刷

印数1—1500

ISBN 7-5022-0065-5

P·21 定价：16.00 元

The Handbook of Identification of Gold Minerals

Abstract

Along with the rapid developments of geological prospecting, mining, ore dressing and metallurgy of gold and the wider application of modern determination methods, such as electron probe, the study of gold minerals at home and abroad made a considerable progress in the last twenty to thirty years. Many new gold minerals were discovered, many new data were added, gold mineral source was increased, and a wealth of mineralogical informations were provided for geological prospecting, mining, ore dressing and metallurgy of gold.

China is one of the earliest countries in gold exploitation and utilization. Till now it has a history over 3500 years at least, and had the descriptions and records of gold minerals long ago. After 1949, especially since the 1970s in our country, besides gold and electrum etc., calaverite, sylvanite and petzite have been identified, and about 20 species (together with varieties and unnamed minerals) of new gold minerals such as liujiyinite, tetraauricupride, γ -gold amalgam, weishanite and yiyangite etc. have been discovered one after another.

Above-mentioned valuable informations, however, are scattered. For the sake of convenience of identification and study of gold minerals, the author have compiled into a handbook with those informations and hope it would make a contribution to progress of gold undertaking. The handbook is consist of 5 chapters.

In chapter 1 are summarized some geological characters of occurrence of gold minerals, including some geochemical characters of gold related to mineralogy, the occurrence of gold in ore, and the main types of gold deposits etc.

In chapter 2 are the methods of identification and study of gold minerals, including the identification and determination of gold minerals, the separation of man-made heavy minerals, the study of typomorphic features of gold minerals, the study of occurrence of gold, and the study of process mineralogy of gold etc.

In chapter 3 are the classification and naming of gold minerals. The known 99 species of gold minerals together with varieties and unnamed minerals are divided into four classes, namely elements and intermetall-

iccompounds, sulfids and tellurides and selenides, oxides, and tellurates and tellurites. The classification and naming are explained summarily.

In chapter 4 are the description of gold minerals, including the discovery, naming, chemical composition, crystal structure, morphology, physical property, optical property, chemical testing, occurrence and mineral association, and identifiable feature etc for each gold mineral.

In chapter 5 are the diagram and tables of identification index of gold minerals, including the index table of main chemical composition and optical properties and physical properties, the index diagram and table of hardness-optical properties, the index tables of various optical properties, the index table of X-ray powder diffraction data, and a list of gold content in some other minerals (the gold content is more than 0.1 wt%).

Owing to the low content of gold in deposits, rarer gold minerals and their fine grains, the identification of gold minerals is usually difficult. Untill now a part of minerals are lacking in X-ray crystal structure data etc and remain further to be proved and supplemented data.

This handbook is based on author's own research and collected informations at home and abroad. These informations were systematically collected till the first half of 1989, only a few till 1990.

the present author

1991.4

前 言

金（通称黄金）是一种贵金属，颜色鲜艳，光彩夺目，化学性质稳定，具有高延展、高导电和高导热等性能，素以“金属之王”而著称。它不仅可以作为装饰品，还用于电子、宇航、核工业等科技领域，又具有价值、流通、贮藏、支付和世界货币五种职能，因此人们通称它是“硬通货”。黄金储备的多少是衡量一个国家经济实力的重要标志，它是应付自然灾害、战争、外贸逆差等重大事件的经济后盾，在国民经济中占有非常重要的地位。许多国家都把扩大黄金资源、发展黄金生产、增加黄金储备作为本国政府重大的经济政策。

随着黄金地质找矿和采选事业的迅速发展以及电子探针等先进测试手段的广泛运用，近二三十年来国内外金矿物的研究都有了长足进展，发现了不少新矿物，补充了不少新资料，扩大了黄金矿物资源，为黄金地质找矿和采选提供了丰富的矿物学基础。如金-银系列矿物的一些含铂族元素变种、金-铂互化物（三金铂矿、金铂矿、等轴金铋铉矿）、金-铜互化物（四方铜金矿、钼质斜方铜金矿等）、金-汞互化物（ γ -汞金矿、围山矿、益阳矿等）、金-锡互化物（锡金矿）、金-铅互化物及一些碲化物、铅-碲化物、硫化物、硒化物都是在20世纪70年代以后发现的。80年代以来甚至发现了金的氧化物（氧锑金矿）和金的碲酸盐矿物。方锑金矿首次发现于1952年，直到1984年还只在世界上15个矿床中被发现，但近年来已在众多的金银矿床和金-锑矿床中见及，在个别矿床中甚至占总金含量的40%。我国首次报道方锑金矿是1988年，在广西河池某银多金属矿床中，它是唯一可见的金矿物。对金-银系列矿物等较详细的矿物学研究（包括包裹体测温、包裹体成分、表面化学成分及化学态、成分与物性的关系、形成条件的野外和实验室研究、标型特征等）不仅丰富了矿物学资料，也为金矿床的形成物理化学条件及地质环境、成矿溶液的的成分和性质等提供了某些直接依据。

我国是开发利用黄金最早的国家之一，至今至少有3500年以上的历史，古代有不少金矿物方面的描述和记载，尤以明代的《本草纲目》和《天工开物》记述较多。但解放以前所记述的矿物只有自然金、银金矿、金银矿和针碲金银矿四种，内容也较为简单。解放以后，尤其是70年代以来，我国相继鉴定出碲金矿、碲金银矿等，还首次发现了硫金银矿、四方铜金矿、 γ -汞金矿、围山矿、益阳矿等20多种新矿物和新的变种。

但是，这些宝贵的资料，较为零散。为便于金矿物的鉴定，笔者将这些资料编著成册，希望它能为黄金事业的发展起到积极的作用。

《金矿物鉴定手册》共分五章：第一章，金矿物产出的某些地质特征；第二章，金矿物的鉴定和研究方法；第三章，金矿物的分类和命名；第四章，金矿物各论；第五章，金矿物鉴定检索图表。其中，第四章是本书重点所在，它阐述了各个矿物的发现、命名、化学组成、晶体结构、形态、物理性质、光学性质、化学试验、产状和共生组合、鉴别特征等。

由于金在矿床中的含量低，金矿物较为罕见，颗粒绝大多数很细微，因此给鉴定和研究带来一定的困难。到目前为止，有相当部分矿物尚缺乏X光结构数据等资料，有的是仅根据化学成分而确定的。笔者列出这些矿物的目的在于抛砖引玉，有的则有待于进一步补充资料或证实。有的矿物，在认识上还存在分歧，甚至对自然金等金-银系列矿物还缺乏统一的认识。

笔者尽可能列出不同作者的资料，以便鉴别和验证。矿物最基本的属性是成分和结构，它基本上决定了矿物的物理化学性质。因此这是一个极重要的矿物学数据，应给予充分重视。

本手册是笔者根据近年来所做的工作和搜集到的国内外资料编著的。资料系统搜集到1989年上半年，个别资料到1990年。

《手册》中的矿物成分未列出%（原子）者，均系重量百分含量[%（重量）]，简以%表示之。其X光粉晶数据d值和晶胞参数的单位，凡未指明者，均系 10^{-10}m 。外国人名、地名一般用外文，但个别引自中译名而未能查出原文者，则保留中文名称。

原子能出版社刘其润编辑为本手册的编著出版给予了宝贵的支持。在本手册工作和编著工作中，还得到很多同志的协助，彭德祺工程师对图作了清绘，深表谢意。书中用到部分野外地质队的资料，由于某种原因，未能详细注明，在此谨致以谢意。《手册》中错误和不足之处，请批评指正。

目 录

第一章 金矿物产出的某些地质特征	1
第一节 金的地球化学特点	1
第二节 矿床中金的赋存状态	4
一、呈独立的金矿物	4
二、在载金矿物中呈次显微金和超次显微金	6
三、表面吸附金	7
四、呈晶格金或固溶体金	8
五、在水溶液中呈络阴离子和胶体	8
第三节 金矿石类型	9
第四节 金矿床类型	12
一、世界金矿床类型	12
二、我国金矿床类型	13
三、我国金矿物产出的地质特点	22
第二章 金矿物的鉴定和研究方法	24
第一节 金矿物的鉴定方法	24
第二节 金矿物的分离方法	27
第三节 金矿物标型特征的研究	30
一、成分标型的研究	30
二、晶体结构标型的研究	37
三、形态标型的研究	37
四、物性标型的研究	38
第四节 金矿物工艺特征的研究	38
第五节 金的赋存状态研究	38
一、物相分析	39
二、人工重砂单矿物分离和分析	40
三、磨细浸出试验	40
四、选择溶解试验	40
五、加热、焙烧试验	41
六、多点分析	42
七、电子探针、透射电镜、扫描电镜等研究	43
八、电子顺磁共振分析	43
九、电渗析试验	44
十、中子自射线照相法	44
第三章 金矿物的分类和命名	46

第一节 金矿物的分类	46
第二节 金矿物命名	50
第四章 金矿物各论	51
第一节 自然元素、合金及金属互化物大类	51
一、金-银系列矿物类	52
二、金(银)-铂族元素系列矿物类	84
三、金(银)-铜(铂族元素)系列矿物类	94
四、金(银)-汞系列矿物类	109
五、金-锡互化物类	122
六、金-铅互化物类	124
七、金-铋系列矿物类	127
八、金-锑系列矿物类	132
九、金-铬系列矿物类	137
第二节 碲、硫、硒化物大类	139
一、金的碲化物类	141
二、金的硫、硒化物类	189
第三节 氧化物大类	207
第四节 亚碲酸盐和碲酸盐大类	208
一、金的亚碲酸盐类	209
二、金的碲酸盐类	211
第五章 金矿物鉴定检索图表	213
一、金矿物主要化学成分、光学性质和物理性质检索表	213
二、金矿物主要光性和显微压入硬度检索图表	213
三、具反射多色性的金矿物检索表、具较强非均质性的金矿物检索表、具内反射色的金矿物检索表	214
四、金矿物X光粉晶数据索引表	214
五、金在其它矿物中的含量(附表)	214
参考文献	232
金矿物中文名词索引	238
金矿物英文名词索引	239
金矿物俄文名词索引	240
原作者资料不全未予定名的金矿物	240

第一章 金矿物产出的某些地质特征

第一节 金的地球化学特点

金的地球化学性状已被不少文献论述过。本书仅就与矿物学有关的某些金的地球化学特点简述如下。

金在元素周期表中，与铜、银同属 IB 族，通称为铜族元素。其原子序数和电子壳层结构见表1。有关能量参数见表2。其天然同位素只有一种，即 ^{197}Au 。已发现大约 23 种人造放射性同位素，但半衰期都很短，个别为183天。

表1 金银铜电子层结构^[1]

原子序数	元素	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6g
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1		
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											

由表1可见，金、银、铜的次外层均为18个电子，属铜型离子，亲硫，故在自然界中常与硫化物相伴。但三者壳层结构又不完全相同，故它们在自然界的地球化学行为也相互有别。

金的价电子层为 $5d^{10}6s^1$ ，即Au不仅可以失去最外层电子而形成 Au^+ ，而且可以失去次外层电子而形成 Au^{2+} ， Au^{3+} ， Au^{5+} 离子。但 Au^{2+} ， Au^{6+} 不稳定，除在某些富含有机质或富含氯化物（金与这些物质形成络合物）的天然水中以外，在自然界一般或许不存在。

表2 铜族元素原子与离子有关参数^[1]

原子序数	元素	原子量	原子半径(10^{-12}m)		自然元素		离子半径(10^{-16}m)				电离势(eV)		
					晶格类型	$a_0(10^{-10}\text{m})$	M^{1+}	M^{2+}	M^{3+}		I_1	I_2	I_3
29	Cu	63.55	1.24(10)	1.28(12)	立方面心	3.068	0.91		—		7.72	20.9	—
							1.08	0.82					
47	Ag	107.87	1.40(10)	1.44(12)	立方面心	4.086	1.13	—	—		7.57	—	—
79	Au	196.97	1.40(10)	1.44(12)	立方面心	4.079	1.37	—	0.78		9.22	—	30
									0.91				

由表2可看出，金具有很高的电离势，很不容易丢失电子，而且离子态的金还易于获得电子而恢复到原子状态。因此金是最不活泼的金属，不易与其它元素化合。这就说明为什么金在自然界主要是以自然元素矿物（自然金和银金矿）产出。

自然金中的Au，可被Ag，Cu，PGE（铂族元素），Hg，Sb，Bi，Cr等元素所替代，形成类质同象固溶体或天然合金。

金与银在周期表中（表3）属于同一族，具有近似的原子半径和离子半径，且晶格类型相同（均为立方面心格子），因此二者常呈类质同象替代，并可形成连续的类质同象系列。金与铜，由于原子半径之差较大（ $>12.5\%$ ），因此相互只形成有限的类质同象替代。二者

表3 金矿物中的主元素在周期表中的位置

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
															O		
															S		
					Cr		Fe			Cu				As	Se		
							Rh	Pd	Ag				Sn	Sb	Te		
							Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

主要形成金属互化物。

金和汞在周期表中属同一周期，位置毗邻，电子层排布方式相似，原子半径相近。汞的原子半径为 $(1.50 \sim 1.73) \times 10^{-10} \text{m}$ ，共价半径 $1.44 \times 10^{-10} \text{m}$ ，金分别为 $1.44 \times 10^{-10} \text{m}$ 和 $1.34 \times 10^{-10} \text{m}$ 。因此Au可被汞有限类质同象替代，形成自然金的含汞变种——汞质自然金。金与汞主要形成金属互化物。

铂族元素(Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd)和铬、铁等，与金均属于d-型元素(过渡元素)，它们的电子构型有某种类似性，原子半径也有某些近似。尤其是铂族元素，在还原条件下，其地球化学行为与金类似，都表现出明显的亲铁性，都倾向于呈自然元素产出。Pt的电子构型为 $5d^9 6s^1$ ，Au为 $5d^{10} 6s^1$ ，仅在次外层相差一个电子，电子结构上的能量差很小，因此可相互有限的类质同象替代形成固溶体，如铂质自然金等；亦可形成金属互化物，如铂金矿、金铂矿等。在与超基性-基性岩有关的铜镍硫化物型和铬铁矿型矿床中，这些元素密切共生，在金-银系列矿物中，常可含有较高的PGE及Fe, Co, Ni等元素。我国已发现自然金的含铬变种——铬质自然金。在自然金的分析值中，常出现微量到少量的Fe(一般在n%以下)，部分或由于样品不纯，铁质污染所致，有的或可能为类质同象混入。实验已证实^{〔2〕}，黄铁矿和毒砂中的金，部分为晶格金(类质同象代替Fe)。

此外，Au还可被周期表中的相近元素Sb, Bi所替代而形成锑质自然金和铋质自然金等变种，还可与锑、铋、锡、铅形成金属互化物，如方锑金矿、黑铋金矿等。

金也可呈 Au^+ 和 Au^{3+} 形成化合物，已知有金(银)的碲化物、硫化物、硒化物、氧化物和硝酸盐类矿物。这些矿物的化学键主要是共键价，由于键的杂化而带有较强的金属键性质。这就使得难以形成离子状态的金可与Te, S, Se等元素形成稳定的化学物。其中，最主要的是碲化物，其次是硫化物。氧化物(氧锑金矿)和硝酸盐类矿物都是1984年以来发现的。

氧锑金矿(AuSbO_3)^{〔3〕}存在于矿体深部(所研究的样品取自地下距地表150m处)并与自然金、方锑金矿、辉锑矿和锑华共生，这证明其内生成因，在热液作用下，由自然金被局

* B. N. 沃依策霍夫斯基等，毒砂和黄铁矿中不可见金的赋存状态问题，金银矿产选集(第五集)，p.299~302, 1986

部交代或方锑金矿被分解成自然金和 AuSbO_3 所形成。其形成过程,被认为可能是在相当高的氧化电位(0.2~0.4eV)和比较低的温度(150~200℃)条件下发生的,这种氧化环境产生在热液作用的结束阶段和矿体的局部部位。它是迄今为止发现的唯一的金锑的氧化物。其发现具有重要意义,表明在高的氧化电位下,金也可以被氧化形成氧化物。

R.W.博伊尔^[4]曾报道过有金的硝酸盐矿物产出,但未报道任何矿物学资料。笔者等人曾在东坪矿区发现了金的硝酸盐和亚硝酸盐,虽都需进一步研究,但其存在是无疑义的。它们都在近地表条件下产出,金的硝酸盐和亚硝酸盐或为锑金矿、锑铅矿的氧化产物。

从矿物种数量来说,金的化合物(包括金属互化物)比金的自然元素矿物和天然合金要广泛得多。这表明了金具有双重特性:一是化学惰性,一是化学活性。它还表现在:一是亲硫性,一是亲铁性;一是分散性,一是集中性。

金的化学惰性,不仅表现在自然界主要呈自然元素矿物产出,也表现在化学性质上。从化学性质看,金是最惰性的金属,既不受水和大多数酸的影响,也不为氧和硫所浸蚀。因此可以长时间存留;既可存留在原生矿床的氧化带,也可在砂矿形成的过程中长距离运移。

金的化学活性,不仅表现在自然界可呈很多化合物(包括金属互化物)产出,也表现在化学性质上,能被王水和碱金属氰化物溶液等溶解。据R.W.博伊尔^[4],卤素与金容易起反应,形成卤素溶液,如王水易溶解金。在有空气情况下,金易溶于碱金属氰化物溶液,少量地溶于碱金属硫化物溶液,在大约225℃时容易在硒酸中溶解。在含有硝酸盐和硫酸或磷酸的溶液中,在含有氧化剂(如 MnO_2)的硫酸和磷酸溶液中,金亦易溶解。在碱金属硫代硫酸盐溶液中仅少量溶解。在含有氧化剂的情况下,金或许能少量溶解于 HCl 和 CuCl_2 溶液及三氯化铁和3价铁的硫酸盐溶液。

金在水溶液中可形成各种形式的络离子。 Au^+ 和 Au^{3+} 能和 Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , HS^- 结合,形成具有较强活动性的易溶络离子,如 $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuS}_2]^-$, $[\text{Au}_2\text{S}_3]^{4-}$, $[\text{AuCl}_3\text{O}]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 等,且能较长时间地保留在热水溶液中运移,在合适的条件下沉淀富集。

Au^+ 和 Au^{3+} 具有很高的氧化还原电位(如在 $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}$ 系统中, Au^{3+} 可达1.4~2.8V),在水溶液中很不稳定。 Au^+ 可产生歧化反应: $3\text{Au}^+ \rightleftharpoons 2\text{Au} + \text{Au}^{3+}$,同时几乎易被所有金属离子和许多化合物所还原,其中特别是 Fe^{2+} , Mn^{2+} 以及各种有机化合物。当稀的含金溶液被还原时可迅速形成胶体,呈胶体形式迁移,在沉淀过程中可被黄铁矿、毒砂、石英、粘土矿物、有机质等呈胶体吸附,形成次显微金或胶体金。

金在天然水体里的赋存状态是一个复杂的问题。正如R.W.博伊尔^[4]所指出,“关于金在各种水里的状态已经提出过许多理论,但至今我们还没什么能据以得出可靠结论的令人满意的数据,而且现时也还不具备任何可用实验设备来确切断定金是如何在各种天然水体里存在的。”他根据金的化学性状,提出了17种金在各种水体里的存在形式,并认为金元素可以以其中一种形式或所有形式赋存。还认为,在酸度很高($\text{pH} < 2$)的水体里, Au^{3+} 是稳定的,在存在强氧化剂(如 MnO_2 , Fe^{3+} , As^{5+} , Cu^{2+} , O_3 或 O_2)情况下,只有当 $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{CN})^-$ 和 Cl^- 之类络合剂存在时,才能使金保存在活动态(可溶态)。

金在周期表中的位置居于亲硫元素和亲铁元素之间,故它既具有亲硫性又具有亲铁性。因此,金矿物多与硫化物共生,特别是与铁的硫化物——黄铁矿、毒砂等密切共生。在与超基性-基性岩有关的铜镍硫化物矿床中,可与铁、钴、镍及铂族元素矿物紧密共生。在含金石

英脉中，金的载体矿物常是硫化物，如黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等，而且密切共生。

金的分散性，指的是它在地壳中的含量——克拉克值很低，据陈光远统计^[1]，为1~5ppb，远低于铜、铅、锌等有色金属，也低于银（表4）。因在地壳中的含量低，故可采品位也最低，但它的浓集系数却与铅、锌相当，而远低于银（表5）。与银相比，金矿床比银矿床要广泛得多，不仅分布较广，而成因类型也多得多。这就反映了金的集中性。

表 4 金与有关元素的克拉克值(%)^[1]

	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Au
克拉克和华盛顿(1924)	4.7	1×10^{-2}	4×10^{-3}	2×10^{-3}	$\alpha \times 10^{-6}$	$\alpha \times 10^{-7}$
费尔斯曼(1939)	4.2	1×10^{-2}	2×10^{-2}	1.6×10^{-3}	1×10^{-5}	5×10^{-7}
戈尔德史密斯(1937)	5.0	7×10^{-3}	8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	2×10^{-6}	1×10^{-7}
维诺格拉多夫(1962)	4.65	4.7×10^{-3}	8.3×10^{-3}	1.6×10^{-3}	7×10^{-6}	4.3×10^{-7}
泰 勒(1964)	5.63	5.5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.25×10^{-3}	7×10^{-6}	4×10^{-7}
梅 生(1966)	5.0	5.5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	7×10^{-6}	4×10^{-7}
魏德波尔(1967)	3.54	3×10^{-3}	6×10^{-3}	1.5×10^{-3}	7×10^{-6}	4×10^{-7}
克劳斯柯普夫(1967)	5.6	5.5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.25×10^{-3}	7×10^{-6}	
黎 彤(1976)	5.8	6.3×10^{-3}	9.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	8×10^{-6}	4×10^{-7}
克劳斯柯普夫(1979)	5.4	5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.25×10^{-3}	7×10^{-6}	3×10^{-7}
梅 生(1982)	5	5.5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	7×10^{-6}	4×10^{-7}
采用值	5~6	5.5×10^{-3}	7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	7×10^{-6}	4×10^{-7}

表5 金与有关元素的浓集系数^[1]

元 素	克 拉 克 值(%)	最低可采品位(%)	浓 集 系 数
铁	5~6	30	5~6
铜	5.5×10^{-3}	0.5	90
锌	7×10^{-3}	3	430
铅	1.3×10^{-3}	1	770
银	7×10^{-6}	0.02	2860
金	4×10^{-7}	0.0003	750
		0.0002	500
		0.00005	125

第二节 矿床中金的赋存状态

金作为微量元素在自然界广泛存在，如各种陨石、熔融石和月球物质里；各种岩石里；各种天然水体及其沉淀物里；各种动、植物里以及大气里等等。这些物质里的金的赋存形式，R.W.博伊尔^[4]等人都已作过阐述。本书只述及到矿床中金的赋存状态问题。

就目前已知，金在矿床中有下列几种赋存形式：

一、呈独立的金矿物

在矿床中，金主要以独立的金矿物的形式存在。其中最主要是自然金和银金矿，其次是金银矿和某些碲化物，如碲金矿、针碲金银矿、碲金银矿等，其它较为少见或罕见。这些矿

物常与石英、黄铁矿等硫化物及其它多种矿物共（伴）生。在岩金中，常分布于黄铁矿、石英等矿物的晶粒间（呈晶隙金或粒间金）和微裂隙中（呈裂隙金），或在其它矿物中呈包裹体（包裹金或包体金）。在砂金中，呈大小不等的金粒（多为集合体）分布于砂、砾之间，亦往往与其它矿物，如石英、黄铁矿等，呈连生体产出。

金矿物按粒度大小可以划分为明金（肉眼能见者，一般大于0.1mm）、显微金（显微镜下能见者，一般为100~0.2μm）和次显微金（电子显微镜下能辨识者，一般为0.2~0.02μm）。目前一般电子显微镜不能鉴别而需要在超高压透射电镜下才能鉴别的金，可称之为超次显微金，其粒径一般在0.02μm以下，但大于 $2.88 \times 10^{-10}m$ 。金呈原子或离子状态在毒砂、黄铁矿等矿物中混入者，且占据一定的晶格位置，可称之为晶格金或固溶体金。有关金矿物粒度分类，目前各家还众说纷纭，尚无统一方案。例如：

王先儒^[5]从选金工艺出发，提出以下列五分法为适宜，即巨粒金（>0.3mm）、粗粒金（0.3~0.074mm）、中粒金（0.074~0.037mm）、细粒金（0.037~0.01mm）、微粒金（0.01~0.0005mm），把小于0.00005mm者称次显微金。

刁淑琴*则提出了如下的金的粒度划分（表6），并似乎把细粒分散金、胶体状态金和固溶体分散金都作为次显微金来研究。

表6 金的粒度划分

粒 径 (mm) 分 类 类 别	(苏) Б.И.捷列若夫	目前我国学者
粗粒金	> 0.07	> 0.07
细粒金	0.07~0.001	0.07~0.001
细粒分散金	< 0.001	0.001~0.0001
胶体状态金		0.0001~0.0000004
固溶体分散金		> 0.0000004

张振儒等人^[2]对金的赋存状态按颗粒大小作了如下分类（表7）：

表7 金的赋存状态按颗粒大小分类表^[2]

序 号	赋 存 状 态 粒 径	可 见 金		次显微金	胶体金	晶格金	备 注
		肉眼可见金 (粗粒金) (μm)	反光显微镜 下可见金 (显微金) (μm)	透射电子显微 镜下可见金 (μm)	超高压透射 下可见金	电子显微镜	
1		> 100	100~0.01	< 0.01			N.H.普拉克辛
2		> 2000	2000~0.5	< 0.5			B.M.克列依捷尔
3		> 70	70~1	< 1			B.H.泽列诺夫
4		> 100	100~0.2	< 0.2	1~1000nm	$\leq 2.878 \times 10^{-10}m$	张振儒

说明：（1）人的肉眼在明视距离最高分辨率为100μm
（2）反光显微镜的最高有效分辨率为0.2μm

胶体分散金（胶体状态金，或胶体金）一词较为传用，它指的是呈胶体微粒分散于其它介质中的金。Φ. B. 丘赫洛夫在其《胶体矿物学原理》一书^[6]中，把分散相的粒子从0.1

* 刁淑琴，次显微金的工作方法及其与选冶性能关系的研究，第三届全国工艺矿物学学术会议论文集，p.234~237，1985

~0.001 μm 称为胶体分散体系(分散胶体);大于0.1 μm 的粒子叫粗分散体系;小于0.001 μm 的粒子叫分子分散体系和离子分散体系,并指出,有一些研究者把0.5 μm 认为是胶体粒子大小的上限。书中还对金的胶体溶液作了讨论。A. M. Жирнов^[7]所观察到的金的胶体微粒,大部分平均为0.1~0.5 μm ,他把5~20 μm 的微粒称为准胶体金(Метаколлоидное золото)。姚敬勋^[8]把胶体微粒的粒径定为0.1~0.0001 μm ,并认为胶体分散金与次显微金的粒度范围上界接近,分别为0.1和0.2 μm ,下界并不相同,胶体分散金包括次显微金(0.2~0.02 μm)和次电子衍射金(0.02~0.0001 μm)的一部分,次显微金只是胶体分散金中较粗的部分。

笔者认为,“次显微金”和“胶体分散金”是从不同意义上提出的。“次显微金”是相对于“显微金”而言的,而“胶体分散金”是指这些微细粒金的胶体分散性质而言的。胶体粒径的上下限,虽各家取值不一,但其上限应至少小于0.2 μm ,下限应至少大于 $2.88 \times 10^{-10}\text{m}$ (一个原子的直径)。

现不少人把“胶体金”和“胶体分散金”作为同义语混用。严格来说,“胶体金”一词是不确切的。它应与胶体矿物相类同。Ф. В. 丘赫洛夫^[9]说,“在水介质中生成的显微非晶质矿物叫作胶体”,并指出“胶体矿物”的概念不同于“胶体分散矿物”的概念。后一名词主要用以指明分散的程度,亦即在溶液和集合体中矿物质点呈现胶体颗粒之大小。现有资料表明,现有金矿物都是结晶质的,但它可以呈胶体颗粒大小分散在其它矿物中或水介质中,因此应以“胶体分散金”为宜。

二、在载金矿物中呈次显微金和超次显微金

细微粒的次显微金和超次显微金,或胶体分散金,可在其它矿物,如毒砂、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物,以及磁铁矿、白钨矿、黑钨矿、方解石、菱铁矿、白云石、重晶石等矿物中,作为机械混入物呈分散状态赋存。这些含金的矿物,可称为载金矿物。其中最主要的是黄铁矿、毒砂和石英。微细粒浸微型(卡林型)金矿床中的金主要以这种方式赋存。

如吴秀群的研究表明^[9],三都锦砷金矿床中的金,主要赋存于毒砂和黄铁矿中。毒砂含Au达300g/t,黄铁矿含Au达70g/t,用反光显微镜观察、重砂分离、电子显微镜观察,均未找到金和银的独立矿物。对毒砂、黄铁矿进行Au的X射线强度分布轮廓图象分析,每间隔1 μm 测1点,共测1000多点,均未发现小于1 μm 的金独立矿物,但从中可看出金在毒砂中的含量比黄铁矿中高,且在这两种矿物中分布不均匀。又经化学物相分析和元素的相关分析等,表明毒砂和黄铁矿中有微粒金存在。

张振儒等人^{[2][10]}用高分辨的透射电子显微镜等手段研究了次显微金。结果表明,金一般呈小的圆球状及链状的次显微金充填在石英的微裂隙中或菱面体{10 $\bar{1}$ 1}解理中;在黄铁矿和辉锑矿中的次显微金,呈小的圆球状及链状包裹体,或充填在黄铁矿微裂隙中,或呈包裹体夹层沉淀于黄铁矿晶面上,在辉锑矿中呈包裹体或被辉锑矿{010}板面解理所切割;毒砂中次显微金呈小的圆球状及链状,分布在毒砂的微裂隙中呈细脉状,或不均匀沉淀在毒砂晶面上;方铅矿中的次显微金,呈小的圆球状或链状,不均匀充填在立方体{100}解理面中,呈规则线状分布。

毛水和^[11]对某卡林型金矿作了电子探针、电镜扫描和溶矿试验等研究。研究结果,黄铁矿是主要载金矿物,平均含Au257.6g/t,由先期形成含Au和As很低的自形核心和后期

形成的含Au和As很高的环边组成。Au和As主要富集在粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的细粒黄铁矿中以及粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的它形黄铁矿的边缘部位。黄铁矿中有少量Au可能呈某种形式吸附于黄铁矿表面，或在黄铁矿表层以固溶体形式存在，而绝大多数的Au是以超显微包裹自然金的形式存在。

向德昉、徐国风等人对二台子金矿床中的黄铁矿所作的扫描电镜、X光、浸出试验、穆斯堡尔谱等研究表明，“大部分($>94\%$)的金与黄铁矿紧密共生，除了少量的金呈细粒单独赋存外，多数呈超显微包体赋存于黄铁矿之中”^{*}，穆斯堡尔谱证明“金没有进入含金黄铁矿晶格”^{**}。

J. Graham^[12]对毒砂中的金作了研究。他指出，倾向性的意见是，金在毒砂晶格中可能是以固溶体的形式存在，这一观点得到了高分辨率电子显微镜研究的支持。但他认为，在黄铁矿卡林型矿床中，胶体分散金占主导地位，很可能，从胶体分散金到固溶体金之间是连续变化的。

三、表面吸附金

很多研究表明，金可以呈胶粒子、或阴离子等被粘土矿物、褐铁矿、 SiO_2 等吸附于表面或裂隙面上；或被碳质、有机质等所吸附；或被黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物的表面所吸附。

G. E. Jean等人^[13]利用X射线光电光谱(XPS或ESCA)和扫描电镜(SEM)对溶液中的金在硫化物表面上的吸附和还原机理进行过详细的研究。他们发现， $\text{KAu}^{3+}\text{Cl}_4$ 溶液迅速地于硫化物表面吸附， Au^{3+} 立即被还原为 Au^0 。1分钟之内就形成了单分子Au层。还原作用被自动催化，金属Au在表面生长。SEM照片清楚地表明，Au的聚集体不规则分布于表面。他们指出，这一过程在天然体系金的沉淀中，特别是低温、低浓度的金溶液中起着十分重要的作用。

张振儒等人^{[2][10]}的研究表明，一些矿床(如沃溪、浏阳七宝山、大坊等)中的粘土矿物(如高岭石、伊利石、埃洛石等)的边缘常吸附有小圆球状或球粒状次显微金，尤其是富集于破碎晶体的边缘及港湾处。他们认为其机理是，伊利石和高岭石的结晶构造，均属于层状构造的硅酸盐。前者，内部结晶构造与白云母相类似，构造单元层是由上下两片角顶相对的硅氧四面体片，中间夹一层铝氧、氢氧八面体片组成的层(即T-O-T层)，由于硅氧四面体片中有部分 Al^{3+} 替代了 Si^{4+} ，使单元层中带有负电荷，故单元层与单元层之间需带正电荷的 K^+ 来联系。由于层间对带负电荷的超微粒金起排斥作用，故层间无金，但伊利石边缘，由于断键而带正电荷，故可吸附带负电荷的超微粒金。他们还认为，褐铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 呈胶团结构为正胶体，在其表面往往吸附带负电荷的金胶体。

然而，刁淑琴^[14]研究黔西南微细粒金的赋存状态时认为，其主要载金矿物有二：一是水云母，占矿石矿物40%以上，是含金的主要矿物；一是黄铁矿，含量少，对金不起主要作用。在对原生矿石焙烧后用 $\text{I}_2 + \text{KI}$ 水溶液浸出时，发现在 700°C 焙烧半小时，浸出率最高，达到85%。她认为，水云母粘土矿物属层状结构，层间隙具有最大比表面，所以在沉积成岩过程中，金胶粒很可能以阴离子形式被吸附到层间格架的结点上与层间的结构水起着相同

* 向德昉，××××××二台子金矿金银赋存状态的研究，(会议资料)1980

** 徐国风等人，××二台子金矿床矿物学研究(研究报告)，1981

的作用,当焙烧到500℃以后水云母结构水被破坏时,由于氧化作用使与结构水同时存在的层间格架结点上的胶体金,也开始被还原成零价金粒;这些金粒在焙烧造成的孔隙通道中进入的 I_2+KI 水溶液被浸出来;700℃时结构水基本排放完,晶架进一步被破坏,这时的孔隙最多,所以浸出率最高。水云母两个结构层之间存在一层显示正电性的 K^+ ,与负电性的金胶粒构成疏水团,使焙烧这部分金胶粒起不到还原作用,这就是700℃浸出率达不到100%的原因之一。

谭延松^[15]在研究石峡微细粒浸染型金的赋存状态时得出下列结论:①次显微胶体金是该金矿中最主要的赋存形式,约占矿石含金量90%。胶体金呈小圆球状以单体聚合和选择吸附形式存在。胶体金的大小可见范围为0.16~0.066 μm ,小于0.066 μm 的胶体金,因受仪器性能限制,未能进一步查明。吸附金的物质有粘土矿物(伊利水云母、埃洛石、高岭石)、二氧化硅、碳、有机质以及褐铁矿。②自然金在矿石中约占5%,其粒径由0.5~ $n \times 10 \mu m$ 。③呈金离子(络阴离子)的金在矿石中占含金量的2.77%,它能溶于水和酸,且渗透离子交换隔膜。

此外,米诺罗夫进行了模拟实验,并提出了电化学共生吸附的观点。他认为沉淀于黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿硫化物表面的超显微金也是属于胶体吸附金。

四、呈晶格金或固溶体金

一部分金可在其它矿物中以金原子或离子状态呈类质同象混入,即呈晶格金或固溶体金,如自然铂(Pt)、自然铜(Cu)、自然锑(Sb)、砷铂矿($PtAs$)、正方铁铂矿($PtFe$)等矿物中所含的少量金。现代研究表明,在毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等矿物中,金可以呈类质同象替代而成为晶格金。

前苏联B.И.沃依策霍夫斯基和我国张振儒等人对于毒砂和黄铁矿中金赋存状态的电子顺磁共振谱分析证实(第二章第五节),金可进入毒砂和黄铁矿晶格,而成为晶格金。

张振儒^[2]还进一步论述,金是以 Au^+ 替代毒砂、黄铁矿等硫化物中的 Fe^{2+} 而进入其晶格的。但Maslenitsky(1944)和G. Kurauti(1941)等认为在黄铁矿中, Au^{3+} 可以类质同象置换 Fe^{2+} 。I. M. Korobushkin (1970)对苏联西哈萨克斯坦含金的黄铁矿和毒砂研究后,认为在黄铁矿中金可呈阳离子置换铁,在毒砂中以阴离子置换砷。A. Г. Мирнов (1979)中子自射线照相分析表明,金在黄铜矿($CuFeS_2$)中均匀分布,黄铜矿中的金可以呈 Au^{3+} 置换 Cu^{2+} 形成“等构型”(FeAuS₂)化合物而进入黄铜矿晶格。在方铅矿的图象上,金在方铅矿中呈分布均匀的黑点,表明方铅矿中的 Au^{3+} ($r=0.85 \times 10^{-10}m$)可以置换 Pb^{4+} ($r=0.84 \times 10^{-10}m$)。人造闪锌矿的光谱发光分析结果表明,闪锌矿中的 Au^+ 可置换 Zn^{2+} ;在黄铜矿中 Au^+ 也可置换 Cu^{2+} 。谢尔巴科娃(1976)利用电子顺磁共振谱研究了石英中金的赋存状态,认为在温度较低的碱性条件下,作为石英中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代(形成空穴中心), Au^+ , Na^+ , K^+ 等以电价补偿形式进入石英晶格,形成晶格金。

五、在水溶液中呈络阴离子和胶体

如第一节所述,在矿山水溶液中的金主要呈各种形式的络阴离子,部分或为胶体分散溶液。在一些碱性和酸性溶液中或可呈 Au^+ , Au^{3+} 离子形式运移。

金在矿床中的赋存状态是多式多样的,是复杂的。从总体来看,我国岩金矿床中的金,