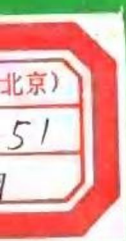


水系及其沉积物、残坡积物中 金的价态分布研究

熊昭春 彭振英 张明云 胡爱珍 赵荣军 著

地质出版社



水系及其沉积物、残坡积物中 金的价态分布研究

SV10/24
熊昭春 彭振英 张明云 胡爱珍 赵荣军 著

地质出版社

·北京·

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书以作者最新研究成果为基础,系统地阐述了基于泡塑选择性吸附原理的痕量金价态分离与分析方法,介绍了选择矿区水系及其沉积物、残坡积物中金的价态分布研究成果。

全书分九章,第一章叙述了痕量金存在形式、研究现状与发展。第二、三、四章介绍了泡塑选择性吸附原理、金的价态分离与分析方法。第五、六、七、八章分别介绍了水系及其沉积物、残坡积物中痕量金价态分布研究成果。第九章介绍痕量金的价态分布研究结论与今后发展方向。

本书可供地质、化探、冶金、生化、材料、环保、测试等科研院所、厂、矿、队化探与化验工作者阅读,或作为上述专业大专院校师生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

水系及其沉积物、残坡积物中金的价态分布研究/熊昭春等著.-北京:地质出版社,1995.9
ISBN 7-116-01923-5

I. 水… II. 熊… III. 砂金矿-化学分析-痕量分析 IV. P578.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 11381 号

地质出版社出版发行

(100083) 北京海淀区学院路 31 号)

责任编辑:王永奉

*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:8 字数:187000

1995 年 9 月北京第一版·1995 年 9 月北京第一次印刷

印数:1—800 册 定价:8.00 元

ISBN 7-116-01923-5

P·1492

1
A
反
水
系

前 言

这是一本以阐述水系及其沉积物、残坡积物中痕量价态金分离、分析与分布研究成果为主要内容的书。

80年代化探扫面圈出了大批金的化探异常。其中,有相当一批金异常尚无法找到任何有据的解释。这仿佛是一种挑战,要求地质、化探工作者作出回答。

一个新的思路往往是在一触即发之中产生的。它所具有的意义有时连本人都无法预料与评价。幸运的是,作者关于痕量金价态分布研究的想法受到了谢学锦院士的热情肯定,并一直得到了谢学锦院士的指导与鼓励。

一项化探异常中痕量金价态分布研究课题的诞生,是分析者向邻近学科进军的一次尝试。我们已迈进一个新的领域,以化学动力学观点与方法去研究金的存在形式在各种地球化学景观中的分布及其变化规律,以及制约因素,从而找到它们与深部金矿床间的某种形式的联系,为金异常评价,甚至隐伏金矿的预测打开新的途径。

两年来,我们研究了一套水系及其沉积物、残坡积物中痕量金价态分离与分析方法。通过对从南到北四个金矿区风化物中痕量金价态分布的研究,得出了一系列颇有意义的结论。这些结论均已写进本书之中。然而,到目前为止,我们对已获得的大量数据中所蕴含的化探信息的意义与价值的认识和利用,还是低层次的。所以,在成书之时,仍有较多的遗憾。现在,许多单位的同仁都开始关注或正在进行类似课题的研究。这样,本书出版作为抛砖引玉是值得的。

本书是科研组集体合作的产物。第一、三、九章由熊昭春撰写,第二、四章由彭振英撰写,第五、六章由张明云、赵荣军撰写,第七、八章由胡爱珍撰写。全书由熊昭春统一修改定稿。在此需要提到的是,李新安、周应芬、陈居聘、闫冠杰、常发明都曾参与了本项研究。

如前所述,本研究自始至终是在谢学锦先生的关怀、鼓励下完成的。本书也得到了河南地矿厅总工程师罗铭玖教授、地矿部科技司实验管理处周金生处长的一贯支持,在此,作者特致以崇高的敬意与深切的谢意。河南省地矿厅地调二队队长欧怀庆、副队长姚应贤、总工程师温同想都为本书出版倾注了心血,在此一并致谢。

熊 昭 春

1994年12月18日

目 录

第一章 化探异常中痕量金价态分布研究及其意义	1
一、引论	1
二、痕量金价态分布研究面临的任务	5
1. 价态金样的野外采集与加工方法	5
2. 痕量金分析方法的灵敏度	5
3. 痕量金的状态(或价态)分离方法研究	5
4. 各地球化学景观下金的状态(或价态)分布模式的建立与评价	6
第二章 超痕量金分析方法研究	8
一、载炭泡塑吸附超痕量金行为研究	8
1. 载炭泡塑研制与实验	8
2. 载炭泡塑结构与性质	9
3. 载炭泡塑对金吸附行为	10
二、金分析信号传输效能研究	12
1. 信号传输研究对超痕量金分析意义	12
2. 金分析信号传输系统改进	14
三、超痕量金分析的空白研究	18
1. 金空白研究实验方法	18
2. 金空白研究在分析中的意义	19
3. 金空白来源与传输渠道	20
4. 金空白分布特征	21
四、技术评价	23
1. 检出限	23
2. 精密度	23
3. 准确度	23
第三章 泡塑吸附 Au^{3+} 络离子基本特性研究	25
一、泡塑吸附金的热力学行为	25
1. 金络阴离子在单一介质中的运动	25
2. 金络阴离子在异相介质中的运动	26
二、泡塑吸附反应动力学行为	27
三、泡塑吸附定量特性	28
四、泡塑吸附分布特征	29
第四章 化探样中痕量金价态分离与分析方法研究	32
一、实验方法与设计	32
1. 仪器与试剂	32

2. 不同价态金标准液制备	33
3. 不同价态金的回收测定	33
4. 还原方法的选择	33
5. 土壤中不同价态金回收方法	34
二、各价态金的标准回收试验	35
1. Au^{3+} 标准回收试验	35
2. Au^+ 标准回收试验	35
3. Au^0 标准回收试验	37
三、土壤加标回收试验问题讨论	38
1. 试验方法选定	38
2. 土壤介质对加标回收影响及其处理	38
四、土壤中外加价态金标准回收	39
1. 土壤中外加 Au^{3+} 之标准回收	39
2. 土壤中外加 Au^+ 之标准回收	40
3. 土壤中外加 Au^0 之标准回收	40
4. 土壤中外加混合价态金的标准回收	41
五、土壤痕量价态金分离与分析效果	42
1. 分离精密度	42
2. 分析准确度	42
六、小结	43
第五章 野外取样方法试验	44
一、痕量价态金粒度富集试验	44
1. 粒度富集试验的取样	44
2. 粒度富集试验效果评价	45
二、痕量价态金层位富集试验	50
1. 层位富集试验	50
2. 层位富集试验效果评价	50
三、痕量价态金野外取样方法	52
1. 残坡积物	52
2. 水系沉积物	52
第六章 矿区痕量价态金地球化学分布及规律	53
一、嵩县前河金矿痕量价态金地球化学分布特征	53
1. 矿区地质矿产概况	53
2. 矿区水系沉积物痕量价态金分布	54
3. 矿区残坡积物痕量价态金分布	57
二、桐柏、银洞坡金矿痕量价态金地球化学分布特征	60
1. 矿区地质矿产概况	60
2. 矿区水系沉积物痕量价态金分布	62
3. 矿区残坡积物痕量价态金分布	63
三、灵宝大湖金矿痕量价态金地球化学分布特征	69
1. 矿区地质矿产概况	69

2. 矿区水系沉积物痕量价态金分布	69
3. 矿区残坡积物痕量价态金分布	70
四、高要河台金矿痕量价态金地球化学分布特征	73
1. 矿区地质矿产概况	73
2. 矿区水系沉积物痕量价态金分布	74
3. 矿区残坡积物痕量价态金分布	75
五、区域残坡积物、水系沉积物金价态宏观分布规律	76
1. 金离子在土壤中的存在及其分布	76
2. 金离子迁移活性及其化探找矿意义	80
第七章 矿区天然水系中痕量状态金的地球化学分布及规律	82
一、水中痕量状态金的分类	82
二、水中痕量状态金的分离方案	82
1. 分离准备	83
2. 室内模拟试验	84
3. 分离方案	87
三、天然水中痕量状态金的分析方法	88
四、矿区水系中痕量状态金的迁移与分布	89
1. 嵩县前河矿区	89
2. 桐柏银洞坡矿区	91
3. 灵宝大湖矿区	92
4. 高要河台金矿云西矿区	94
五、矿区水系与其沉积物痕量金及其价态分布对比研究	95
1. 嵩县前河矿区	95
2. 桐柏银洞坡矿区	98
3. 灵宝大湖矿区	99
4. 高要河台金矿云西矿区	101
六、矿区水系及其沉积物、残、坡积物状态金异常分布与金矿床的关系	103
1. 嵩县前河矿区	103
2. 桐柏银洞坡金矿区	104
3. 灵宝大湖金矿	105
4. 高要河台金矿	106
第八章 矿区水系中状态金宏观分布模式的建立与找矿意义	109
一、区域水系状态金宏观分布规律	109
1. 含金矿化带构造	109
2. 区域气候带影响	109
3. 水化学动力学特征	109
二、区域水系状态金异常分布模式的建立	111
1. 模式划分	111
2. 模式参数	112
3. 模式特点	112
4. 模式形成机制	113
三、金的水化学状态异常分布模式及其找矿意义	113

第九章 风化物中痕量金价态分布研究成果与前景展望	115
一、风化物中痕量价态金分离研究	115
二、风化物中金的价态分布特性及其规律	116
三、水中金的状态分布及其特征	117
四、风化覆盖物中痕量金价态分布研究发展展望	117
1. 由单一的金价态分布研究向金与其共生元素多元价态空间分布研究方向发展	118
2. 各种形态分离技术的研究将大有可为	118
3. 引进与完善先进检测技术,加强各个领域的渗透	119
4. 计算机处理系统研究	119

第一章 化探异常中痕量金价态分布研究及其意义

一、引 论

到目前为止,人们所研究的残坡积物、水系沉积物中金的地球化学分布大都是以王水可溶金(暂以全金表示,后同)的背景值或异常值表达的。当然,它所圈定的金化探异常是目前“依金找金”最有效的手段。然而,它所提供的信息量毕竟是有限的。如果我们不仅能够提供全金分布的信息,还能够提供金的各种价态如 Au^+ 、 Au^{3+} 、 Au^0 分布信息,那么,将会为化探找矿与研究提供更充分、更多元的依据。本研究正是在这种指导思想下提出的。

地质找矿及其研究的需要是发展各种方法与技术的动力。10年来,在全国水系沉积物化探扫面的推动下,我国痕量分析在观念与技术上实现了一场重大突破,尤以痕量金分析最为突出,其分析检出限由 100×10^{-9} 降低到 0.1×10^{-9} 的水平,并形成了一整套适应不同地质对象、不同丰度水平的、由各具特色的分析方法组成的分析体系。它所具有的重要意义,今天已能够证明远远超出了它的价值本身。

在此期间,我国根据痕量金分析积累了各类岩系及其风化物中金分布的大量数据,圈定了数以万计的化探异常,由此而导致了少有的找金大潮,发现了大批大、中型金矿床。在这场大规模找金实践中,已经提出了一些值得探讨的问题。例如,人们发现,金化探异常圈定的面积与其所控制的金矿体面积之比往往大于 100,有的甚至形成面积高达数千倍以上的低缓弱异常^[1,4,5]。文献^[12]表明:埋深几十米,甚至深达 250m 的金矿体仍可在地表显示大面积金的化探异常。而这一切是难以完全用机械搬运作用解释的。人们理解主要在外力作用下形成的大面积砂金与水化学金异常,尽管这种水化学金异常不一定完全是在外力作用下形成的,但无法理解上述风化物中金的大面积异常的形成机因。

这里,人们不禁要问:金能否以其他的价态,例如离子态金在风化物中存在?其存在环境与条件是什么?它是通过什么方式形成、迁移与贮积的?它在各种地球化学景观下金异常的形成过程中具有什么地位?

进一步要问:金在化探异常中的价态分布与其物资源之间是否存在化学演变过程?它是否具有某种时空规律性?如果答案是肯定的,那么,能否由此而发展一种化学法评价化探异常的方法,成为解释化探异常性质、成因、来源的新手段。

早期的金地球化学理论无法对上述疑问作出圆满的回答。然而,残、坡积物及水系沉积物中的金是否以离子态存在,一直存在争议。在传统地球化学理论中,金是作为少数性质最稳定的金属而描述的。它极不活泼,很难形成以离子键结合存在的单矿物,在岩石及其风化物中主要以单质态存在。由于其比重大,化学性质稳定,迁移活性小,地球化学异常极不发

育,难以形成大面积异常,只有在自然力(如水流、风力、重力等)作用下,才可能出现具有水迁移特征的异常带或分散流。确实,以当时的分析方法所具有的检出金能力是不可能发现这类低缓弱异常的。所以,过去人们没有把过多的注意力集中于通过由金形成的化探异常去追踪金矿体,而主要借助于与金共生密切的迁移活性较强的砷、汞等元素作为指示判断标志追踪金矿体。实际上,在化探找矿史上并不乏此类成功的实例。

这毫不奇怪,上述理论反映了那个时代的认识深度与水平。研究者只能以当时的技术方法所能认识、反映的事实为依据去研究、解释地球化学现象。很明显,那个时代所能发现的依据主要是,也只能是单质金的高点分布,而不是大面积的低缓弱异常。

十年来,“依金找金”成功的大量事例与上述理论相悖。如果说,由于方法、技术水平的限制,过去我们对问题的理解、研究程度可能是表象、片面的话,那么,今天,我们已开始具备了从深层次、广角度研究问题的能力。1984年,徐邦梁^[16]成功地以地电提取法显示出金在风化物中离子态存在。随后,伍宗华等^[13,14]和邓涛声^[3]均在不同类型的金矿区外围证实了金离子晕的存在。后者还为此探讨了其形成机理。这说明在表生迁移过程中,金不仅以单质态、也可能是以离子态迁移、贮积的。Росляков^[27]指出:由于金离子有很强的极化能力,极易形成水合离子,在含氧浓度较高,并富含 X^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的水体中,即使在常温条件下,金也能以易溶络合态迁移,正如涂光炽教授^[6]曾指出的:金的地球化学性质并不像人们想象的那样稳定,而是在一定条件下相对活泼的元素。已证明,金在内生条件下具有活动性,在外生条件下也具有被溶解、迁移和再沉淀的活动性。Таусон^[28]证明:在外生条件下,金无论是在酸性介质还是在碱性介质中都相当活泼,而且在地球化学障中不仅能分散,也能富集。能被大气降水溶解,也能被微生物和其新陈代谢产物以及有机物分解所形成的腐植酸和富里酸溶解,金和这两种酸可形成稳定的络合物。

金在一定条件下的相对活泼性的首要条件是其离子化。只有当金以离子态(或络离子态)出现才具备高超的迁移能力。所以,在表生迁移作用过程中,金才有可能在物质源(如矿床矿化点、吸附体等)周围形成大面积的低缓弱异常。这里,水溶液介质的作用可能是关键性的。恰如 Росляков^[27]指出的:“利用土壤中金存在形式相对于金矿床的演变,可提高这些异常的信息度。并能提高难以普查的残积景观单元中的地球化学普查效果。在金量不大的土壤异常中,可将各种形式存在的金的变化方向作为预测埋深金矿床的一个重要准则。”一定的地球化学景观决定了金异常的强度、规模、面积与空间分布,也能够制约异常中各种价态金的丰度与比例。

既然,金的各种价态丰度比例、分布特性可能与其异常成因、来源、性质以及成矿构造和环境有关,那么,通过本研究所提供的金的价态分析的大量数据,建立各种地球化学景观下金异常的价态空间分布数学模型是可能的。据此量化模式,可对金的化探异常性质、成因作出定量判断;还能根据化探异常中价态金的时空演变规律,找到金的化探异常与其成矿的内在联系,从而有可能发展成为一种化学评价化探金异常的新手段,并期望在寻找隐伏金矿床方面取得突破。上述思路构成了本研究课题的理论基础。

上述任务绝不是仅靠物相分析能够解决的。因为,金价态的时空演变、迁移与贮积并不完全是以某种一定格局的化合物形式实现的。

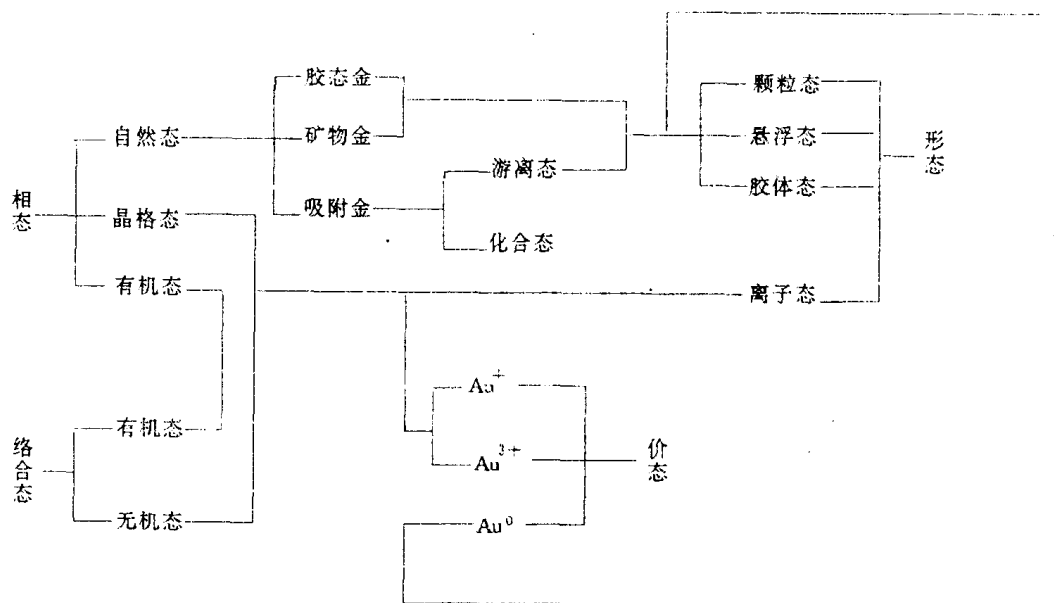
这正是分析者面临的一场新挑战。这项研究的难度相当大,它是开创性的,几乎没有任何资料可供借鉴,要求检出限极低。解决这一难题的关键是必须找到一种简便地分离各种价

态金的方法。

价态分析属于元素存在形式分析之一。元素存在形式分析历史久远。在 1754 年建立元素定量分析的同时, O_2 (1774)、 CO_2 (1781)、亚铁 (1853) 等经典形态分析方法就应运而生了。人们早已认识到资源的利用不仅仅取决于相关元素含量, 而往往由其存在形式及其比值决定。但是, 理性地认识元素存在形式及其分析重要性则始自 1912 年。当时维尔纳茨基首先提出了元素存在形式概念, 并对其作了分类⁽³³⁾。痕量元素存在形式分析是 60 年代才出现的。显然, 它的出现以分析技术的现代化为前提。

处于不断运动中的元素是以多种物理-化学形态出现的。所谓元素存在形式是指元素在一定介质中的运动与平衡特征。所以, 元素的形态与其分析值蕴含着其与介质相互作用的丰富信息。介质的变化决定了元素存在形式的多变性与复杂性。分析的任务是借助于不同存在形式元素的物理-化学特性使其分离, 然后分别予以定量测定。试图检测元素所有的存在形式既不可能, 也无必要, 即使对比较简单的痕量金来说也是如此。

为了方便, 研究者将元素的存在形式划分为若干组具有相似特征的组合。以地质物料中痕量金为例, 存在形式泛指化合态、形态、相态、价态等。它们从各个侧面表现了痕量金的存在特征。当然, 根据研究需要, 可以对其作进一步分类。如对地壳中金的存在形式, 可划分为金矿物、胶体金、晶格金、吸附金和有机金⁽¹¹⁾。相态研究通常把金划分为自然金、连生体金与包裹金。金的地球化学研究则习惯划分为矿物相、化学提取物。也可根据痕量金物化性质划分, 如价态分为 Au^0 、 Au^{3+} 、 Au^+ 。在水化学研究中比较重视形态特征, 一般划分为颗粒态、悬浮态、胶体分散态、离子态。其中, 离子态又分为无机水溶态与有机络合态。它们各自形成了庞大家族。无机水溶络合态有 $(S_2O_3)_2^{2-}$ 、 X^- 、 $(OH)^-$ 、 $(HS_2)^-$ 等。有机化合物则更加复杂、繁浩。现试将金各种存在形式之间的关系列表如下。此表的大致分类只能提供参考。实际上, 此分类表并不合理。



谢学锦院士⁽¹⁷⁾指出了价态分析的重要意义。他指出:“发展区分元素不同存在形式的各种分析新技术。将使化探方法在未来寻找盲矿中产生新的突破。”李家熙⁽⁷⁾论述了元素成分

有效态、价态及不同形态的有机或无机成分分析对环境生态、地球化学、生命科学的意义,并把其迁移、富集、赋存规律的研究作为分析者拓宽分析应用领域的任务。地质矿产部科技司在《1991—2000年地质实验发展规划纲要》中也把开展地质样物相和价态分析研究列为重点研究目标之一。这绝非偶然,它是我国新一轮地质找矿研究应采取的必要技术准备。

顾名思义,地质物料痕量金存在形式分析目的是查明地质体内痕量金各种存在形式及其丰度、比例,为地质找矿、地球化学、环境生态研究提供丰富而可靠的信息。

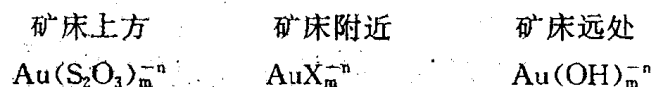
国外,土壤、环境与水化学中痕量金存在形式分析研究已取得了很大进展^[21,25,26,27,28]。但我国起步较晚。1991年,龚美菱等^[19]研究过 10^{-9} 级水平痕量金物相分析,为评价与解释化探异常形成机制提供了新的解码手段。尽管分析流程变化不大,由于采用先进痕量检测技术,仍可视作我国痕量金存在形式分析的里程碑。作者^[18]曾指出,泡塑选择性吸附效应有可能发展成为痕量金价态分离的方法,并预言它有希望成为评价金化探异常新手段。文献^[8]也在最近实现了 Au^0 与 $(Au^{3+} + Au^+)$ 的分离。

天然水中痕量金形态相当复杂。总的来看,环境化学、水化学痕量金存在形式分析研究比较充分^[2,6,9,10,25,26],几种主要痕量金化合物已可分离。然而有机络合物家族尚无有效手段将其各种组分一一分离出来。

土壤、沉积物中痕量金无机与有机络合物的提取与分析,国外已有报导^[26,27]。这是非常广阔的有待开发的领域。

元素存在形式往往决定着资源利用价值。如金矿选冶技术的选择与利用途径是由金的赋存状态决定的。生态环境物对人体的利害关系主要取决于相关元素存在的形式。如某些金属离子对人体构成有益或有害的影响,当其转变为稳定络合物后,其作用立即丧失。所以,元素存在形式分析对包括矿产、海洋、水、生态资源的评价、选择、利用都具有非常重要的意义。

元素存在形式反映了它在体系内各介质中的运动状态。因此,研究其在介质体系内的分布规律,将使人们加深对环境化学、生命化学、地球化学行为的认识。研究环境污染元素存在形式,不仅能了解该地区的污染性质、程度、规模与分布,而且能揭示污染物的运动规律与途径,从而找到治理依据。土壤、天然水及其沉积物中痕量金存在形式的时空分布,不仅使研究者得以了解化探异常来源、成因与特征,甚至能显示出痕量金以何种形式在介质中溶出、交换、迁移与淀积。Росляков^[27]等根据痕量金状态分布得出结论:在矿床晕土壤中,自然金占51%—89%,无机金溶出态也占相当比例,并发现它们在矿区不同土壤地带的分布呈现规律性变化。



这就为寻找深部隐伏金矿床提供了新的有力依据。

元素存在形式决定了其在介质中的活性与作用机制。如金的化合态、价态决定了金络离子迁移能力与反应活性。因为其存在形式不同,可显示出热力学、物理化学和溶液反应动力学参数,如反应自由能、络合常数、扩散系数等特征变化,这些参数决定着地球化学行为与效果。在环境化学研究中往往倚重价态分析,因为它的作用不是相态分析所能替代的。在地球化学时空演变中,痕量金也不完全是以矿物相(甚至化合态)形式运动的。

二、痕量金价态分布研究面临的任务

风化物中痕量金价态分布研究面临着一系列需要解决的课题,这些正构成了本研究的基本方向与思路。

1. 价态金样的野外采集与加工方法

保持采集标本的局部地球化学环境是痕量金价态分析与分布研究成功的先决条件。一定区域风化物中痕量金的价态分布是该区域漫长时空地球化学景观制约下的物理、化学、生物作用平衡过程中的产物。只要这种动态平衡不破坏,那么,金的价态分布也应不致发生显著变化。但是,一旦地球化学环境发生了变化(尽管是微观环境变化),如采集、保管、运输与加工引起的变化必将引起痕量金存在形式的变异,从而导致得出错误的研究结论。因此,必须通过一系列试验,如采集固体样粒级,采集层位对比及现场分离方法等,才能找到一种敏锐反映或固定痕量金价态变化而又可操作的解决办法。

魏金玺等^[2,15]介绍了水样采集、净化与贮存方法。不过,仍然有待于研究出更有效的技术。文献^[10]显然是可供选择的方法。

传统的物相分析制样、处理法可作为痕量金价态分析的参考。根据分析物性质选择采集、制样、净化、分离方法当然是必要的。

当引入外来物(如溶液、试剂、器皿、包装物等)后,它们所产生的影响以及与试样介质之间的相互影响都需要通过试验才能查明。

2. 痕量金分析方法的灵敏度

我国地质物料中痕量金分析方法研究受到国情的强烈制约,带有明显的中国特色,即主要靠研制各种简便、高效富集手段实现分析检出限下降。现在,对于 10^{-9} 级水平痕量金分析来说,已不存在太大难度。然而,对于已分离为各种价态的痕量金来说,目前的方法检出限能否满足研究要求还难以确定。而且,现在还很难找到一种分析方法,能使其分析准确度在 1×10^{-9} 水平下达到 $\pm 20\%$ 以内。因此,必须进一步降低方法检出限,才有希望在 1×10^{-9} 左右的区间获得令人满意的准确度。

我们必须面对现实。一种可取的思路是:除了继续改进痕量金预富集技术之外,还应在光谱信号有效利用系统、消弱分析空白上作文章。我们认为:实现分析方法研究的预定目标是可能的。

水化学痕量金分析难度较小,由于水样采集量几乎可以不受限制^[2,9,10,15,21],故有的方法检出限甚至可达 $0.09\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 痕量金的状态(或价态)分离方法研究

痕量金价态分离是分析者面临的重大难题,也是价态分析与分布研究能否获得成功的关键。可以毫不夸张地说,没有一个能成功分离痕量金的各种价态的方法,一切都是空谈。

然而,上述方法能否满足金的价态分离需要是有疑问的。一是分析手续繁琐、冗长,过程损失与污染在所难免,这正是痕量分析之大忌。二是价态所反映的是特定状态下的元素迁移与存在形式,带有次生性,毕竟与相态意义有所不同。故简单照搬物相分析方法与理不通。最近,有人^[8]开始接触这个课题,但研究深度与层次较浅,方法也不尽合理、可行。三是研究

物的丰度水平不一样,我们所面临划分的价态是纳克级水平的。四是目前还找不到一套可供借鉴、利用的质量监控与标准样参比系统。由此而带来的一系列技术问题都是过去痕量分析中从未遇到过的。

水化学痕量金状态分离与分析技术发展较快。1989年,但德忠^[2]指出尚无足够的能力区分天然水中金的各种可能存在形式。现在情况已开始变化,水化学痕量金研究已发展了一套水中痕量形态分离系统^[2,9,10,15,26],它以滤膜分离与选择性萃取相结合为特色。Hamilton等^[22]指出,活性炭能定量吸附离子态和胶态金,是唯一在pH接近中性时可定量单向除去水中胶态金的介质。溶剂萃取、电渗析、离子交换、碳纤维也可实现离子金和胶态金的分离^[22,24]。

痕量金相态分析仍然基于萃取剂选择性提取。文献^[19]采取 I_2+KI 、乙酸+抗坏血酸与王水分别提取游离金、碳酸盐金与硫化物金。硫酸盐金以HF分解后提取。这里,精巧的微处理技术是需要的。

文献^[20]以电渗析技术使吸附在粘土表面的胶态金与离子金分离。文献^[11]以磨细度试验查明了单矿物中显微金与胶体分散金。土壤痕量金化合态分离已有人研究。文献^[26]以次氯酸钠处理残坡积物,MIBK提取有机结合金,滤膜分离颗粒金,离子金由硝基苯萃取,测定RSD为 $\pm 6.3\%$,但金丰度较高。Росляков等^[27]以水、碱金属盐+硫脲提取-离子树脂分离、碱性过磷酸盐浸取-过滤分离、滤膜分离技术,查明了下列存在形式:①游离金;②不溶残渣(粘土)吸附金;③腐植酸金;④富里酸金;⑤无机络合金。并研究了痕量金在矿区土壤、沉积物中的空间分布。

我们确定,拟研究的价态金分离方法应满足如下三点要求:

- 1) 手续简单,步骤少,分析过程具有封闭性,易防止污染或损失。
- 2) 分离度一般应在90%以上,分离效果较可靠,并应具有较好的再现性。
- 3) 适于野外现场或室内处理,能保证其存在形式不发生强烈变化。

4. 各地球化学景观下金的状态(或价态)分布模式的建立与评价

这是一个全新的课题与概念,但必须通过研究找到答案。首先,要把研究地区物质源(如矿床、矿化点、吸附体等)、残坡积物、水系沉积物、水系及地域空间作为一个系统进行综合研究,包括价态分布与迁移规律、变化走向、因果关系、系统内各介质影响等等,并在此基础上建立系统内金的价态分布地球化学模型。这种模型是所在地域空间痕量金形成的动态综合平衡的产物。通过对它的研究,鉴别可以了解、推断出所在地域金异常的性质、成因、强度、规模与走向,以便为隐伏金矿作出预测,而这正是我们需要的结论。

参 考 文 献

- [1] 陈贵林等,地球化学探矿实例,地质出版社,第四辑,30(1991)。
- [2] 但德忠,黄金,10(9-10),42(1989)。
- [3] 邓涛声,桂林冶金地质学院院报,17(2),171(1991)。
- [4] 吉德胜等,地球化学探矿实例,地质出版社,第四辑,30(1991)。
- [5] 罗金铃等,地球化学探矿实例,地质出版社,第四辑,50(1991)。
- [6] 刘英俊等,金的地球化学,科学出版社,1(1991)。
- [7] 李家熙,岩矿测试,11(1-2),1(1992)。
- [8] 李玉成,有色金属分析通讯,(3),8(1992)。

- [9]李雨新,水文地质与工程地质,(1),56(1984)。
- [10]毛秀茹,地质实验室,9(2),88(1993)。
- [11]唐肖枚,岩矿测试,11(1—2),162(1992)。
- [12]吴启明等,地球化学探矿实例,地质出版社,第四辑,77(1991)。
- [13]伍宗华等,物探与化探,11(4),251(1987)。
- [14]伍宗华等,地球化学探矿实例,地质出版社,第四辑,163(1991)。
- [15]魏金玺,化学通报,(2),1(1985)。
- [16]徐邦樑,地质与勘探,(10),55(1984)。
- [17]谢学锦,物探与化探,(2),1(1992)。
- [18]熊昭春,泡塑吸附技术研究及其在化学分析中的应用,地质出版社,(1992)。
- [19]张敏,龚美菱,冶金分析,8(1),1(1991)。
- [20]张世柏,黄金,11(11),1(1990)。
- [21]Erdman, J. A. et al. J. Geochem. Explor. 23(3), 299(1985)。
- [22]Hamilton, T. V. et al. Anal. Chim. Acta 148, 225(1983)。
- [23]Lukasheel, V. K. J. Geochem. Explor. 21(7), 87(1984)。
- [24]Newton, M. F. , Anal. Chem. 47 2003(1975)。
- [25]Oauley, S. M. et al. Environ. Soci. Technol. ,15 474(1981)。
- [26]Plyusin, A. M. Zh. Anal. Khim. 37(3), 541(1982)。
- [27]Росляков, Н. А. и др. «Геол. Гидр. И Геофизика». (10) 44 (1988)。
- [28]Таусон, Л. В. «Доклады Академии Наук», 305(4)960(1989)。

第二章 超痕量金分析方法研究

从信息论观点看来,分析方法的任务是从试样中检出并测量欲测元素的特征信号。这对于超痕量金分析来说也是适用的。观察超痕量金分析的整个过程,金的特征信号从发射到测量经历了分离、激发、发射、传输、检出与测量等过程。

近 10 年来,我国超痕量金分析取得了划时代的进展^[4,6,7],为黄金找矿新突破作出了杰出的贡献。回顾 10 年前,10⁻⁹级痕量金分析只有少数实验室可以承担,如今,它已成为多数地质队实验室的常规分析项目。上述进步主要是靠发展一系列各种信号放大(预富集)技术取得的^[1,4,6,7,10,16],其研究也较充分。相比之下,对信号传输技术研究似乎还很不够,因此,欲使现有的超痕量金水平再前进一步,必须充分重视上述技术的研究,文献^[11,18,20]在这方面作了有益的尝试。另一方面,金分析空白研究文献很少看到,仅有的零星研究^[2,3,5,12,19]资料,其深度、广度也很有限。本研究除了对光谱信号传输系统与金空白信号特征进行研究外,还对载炭泡塑吸附痕量金行为进行了研究。

上述综合研究的结果是,研制了一种新的超痕量金分析方法,分析检出限(10⁻⁹)从 0.2 下降至 0.04,两份含量(10⁻⁹)为 0.8、2.9 的金标准样分别测定 21 次、16 次,其 RSD(%)分别为 ±17.1、±14.4。

一、载炭泡塑吸附超痕量金行为研究

1. 载炭泡塑研制与实验

1) 载炭泡塑研制方法

聚醚型聚氨基甲酸酯塑料泡沫,含水率 1.4%,开孔率 >95%,洗衣粉洗涤,清水漂净,再以 5%王水浸泡,清水洗净挤干,切成小块状,每块 0.06(±0.005)g。

活性炭:以文献^[6]方法净化,即以 5%王水、NH₄HF₂ 浸泡 7 天后,蒸馏水清洗至中性。磨至 0.05mm。

载炭泡塑制法:称取活性炭于容器内,加入适量蒸馏水,搅至悬浮状。投入若干泡塑,揉挤至水清,挤干,然后在清水中洗至无炭粒出现,于 105℃内烘 2h,备用。

碳粉为光谱纯,盐酸、硝酸、氧化锌均为分析纯。

2) 载炭泡塑性能实验设计

试验(一) 取烘干的泡塑 G_g,投入活性炭悬浮液中搅挤至水清,然后于流水下搓洗至清水,挤干,于 105℃烘 2h,称重得 G₁g,则泡塑载炭率为:

$$p = \frac{G_1 - G}{G} \times 100\% \quad (2-1)$$

试验(二) 取上述载炭泡塑 G_1 g,再于流水下搓洗一定时间后,于 105°C 烘 2h,称重为 G_2 g,则载炭泡塑炭粉流失率为:

$$d = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100\% \quad (2-2)$$

3) 分析实验设计

仪 器

WP1 型光栅摄谱仪,闪跃波长:300nm;中央波长:280nm;三透镜照明系统。

交流电弧发生器:A,C,220V,50Hz。

其他光学、电学参数根据试验需要确定。

9W 型测微光度计,0.15×16mm,P 标,以 $\Delta P - \log c$ 作图。

Au267.6nm/背景 0.4—500ng

Au240.0nm/背景 50—5000ng

试 剂

金标准液:按文献^[16]方法配制,即以 99.999%金粉温热溶解于王水中,定容,成为 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,酸度 30%的金标准母液,再以 30%王水溶液依次配成 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的金标准工作液。

碳粉为光谱纯。

硝酸、盐酸、EDTA、氟化氢铵、氧化锌、硫酸钡、氯化镉、碘化铵、丙酮、活性炭均为分析纯。

程 序

采用正交试验或单因素对比试验。

2. 载炭泡塑结构与性质

活性炭出色的吸附金行为是众所周知的,然而,它的无定形粉状限制了其应用范围。它既不象泡塑那样具有弹性、刚性小,能任意加工成各种形状,也不象泡塑那样可以任意搓揉、取拿、耐碱、耐酸,能方便地实现液固分离。然而,泡塑吸附性能稍差于活性炭,当溶液中金浓度上升至一定浓度时,如泡塑吸附方式选择不当,其吸附率将会下降^[13]。

有人取两者之长,研制出一种可负载活性炭的泡塑。即所谓的“充炭泡塑”。这样,泡塑恰如一种固体稀释剂,使活性炭粉分布均匀,同时,其多孔结构宛如格架,借助于静电引力和分子力作用,可将活性炭微粒固定在三维空间内,强化了对金吸附进程与效能,分离效果十分满意,并已有了一些成功的应用实例^[22]。

研制的载炭泡塑外观不变,色微黑,但不导电,弹性变化不大,从显微镜下放大 200 倍观察,可看到炭粒在泡塑小孔内腔呈向心分布。然而,泡塑载炭能力及其牢固度对吸附金的影响是分析者最关心的课题。

泡塑载炭能力取决于以下几个要素,一是泡塑对活性炭的亲合性,二是泡塑开孔率大小,三是活性炭粒度不应超过 0.05mm。不过,泡塑载炭能力是有一定限度的,超过泡塑承载