

黑色页岩中 Au、Ag 元素化学相态分析方法研究

李贤珍¹, 王君玉², 连文莉², 袁润蕾², 陈中科², 肖芳¹

- (1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所; 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心 郑州 450006;
2. 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450012)

摘要: 对湖南、贵州黑色页岩划分的6级不同形态, 采用逐级化学提取, 结合火焰原子吸收光谱仪分析, 研究了黑色页岩中 Ag、Au 元素分布的特点。结果表明, Au、Ag 主要赋存在硫化物结合态和残渣态中。

关键词: 分析化学; 黑色页岩; Au; Ag; 化学相态

中图分类号: P575.5; P578.94⁺⁴ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0058-04

Study of Au, Ag Distributed in Black Shale by Chemical Phase Analysis Method

LI Xianzhen¹, WANG Junyu², LIAN Wenli², YUAN Runlei², CHEN Zhongke², XIAO Fang¹

- (1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS; National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China;
2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: Combining sequential chemical extraction with flame atomic absorption spectrometry, the distribution characteristics of Ag and Au elements in six different phase states in black shale from Hunan and Guizhou province were studied. The results indicated that Au and Ag elements mainly distributed in sulfide phase and residual phase.

Key words: analytical chemistry; black shale; Au; Ag; chemical phase

我国南方各省(滇、鄂、湘、黔、赣、浙等)广泛分布着下寒武统黑色岩系, 其中赋存有很厚的石煤、磷块岩、重晶石、毒重石、钡解石、钒(铀)矿层、钼镍多元素富集层等。如湖南张家界地区的 Mo-Ni-PGE 多金属矿床。科研工作者曾进行过一系列有关沉积环境、矿物学和地球化学等方面的研究工作^[1-8], 取得了大量的研究成果, 研究贵金属相态分析^[9]和利用相态分析研究贵金属赋存状态^[10-12]也有报道。但是, 对黑色岩贵金属赋存状态的难题研究尚少, 俄罗斯专家利用电子探针分析了黑色岩中 1000 多个黄铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿、针镍矿、辉砷镍矿系列的矿物颗粒, 由于绝大多数

颗粒的检出限低于 0.01%, 结果没发现贵金属^[5]。本研究也做了光薄片鉴定, 重砂、电子探针, 化学分析等大量工作, 均未发现贵金属元素。用扫描电镜对经过富集的多个黑色页岩样品进行了不同微米的微观形貌分析, 同时对样品进行了能谱扫描(图 1 所示为其中 2 张图片), 未发现贵金属元素。

相态研究不能直接观察到超微细粒分散于泥炭中的超低含量贵金属的矿物时, 应采用化学相态方法分析贵金属的赋存状态, 为黑色岩中贵金属的找矿提供更加重要的信息。为此, 本文进行了黑色岩中贵金属化学形态分析方法的研究。

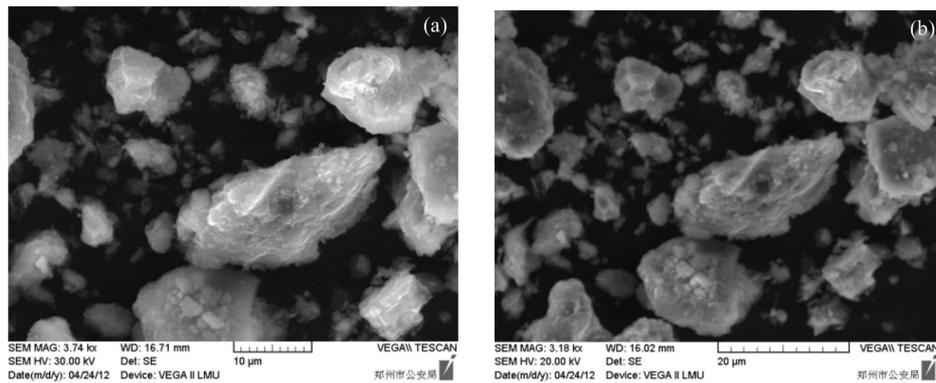


图 1 黑色页岩电镜扫描图

Fig.1 SEM images of black shale

1 实验部分

1.1 测定仪器及工作条件

火焰原子吸收光谱仪(GGX-9型,北京海光仪器有限公司), Au、Ag空心阴极灯。仪器工作条件为:灯电流7 mA, 波长242.8 nm, 狭缝宽度0.5 nm, 测量方式为峰高方式。

1.2 标准溶液

Au 标准储备溶液: 分别称取 0.1000 g 金属 Au(质量分数>99.95%), 置于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 王水, 盖上表面皿, 低温加热至完全溶解, 将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 Au 的浓度为 1 mg/mL。

Ag 标准储备溶液: 准确称取 0.1575 g 高纯硝酸银。(AgNO₃ 质量分数>99.95%), 置于 100 mL 烧杯中, 用 20 mL 水溶解, 加入 20 mL(1+1)硝酸, 将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 Ag 的浓度为 1 mg/mL。

Au、Ag 标准溶液: 低浓度工作标准溶液现用现配。

Au 标准系列: 0、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 μg/mL, 5%硝酸介质。

Ag 标准溶液: 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 μg/mL, 5%硝酸介质。

1.3 各形态提取剂

水溶态提取剂: 去离子水, pH=6.5。

可交换态提取剂: 50 g/L 柠檬酸铵溶液。

硫化物态提取剂: H₂O₂+HCl(1+1)溶液。

有机态提取剂: H₂O₂+HNO₃(1+1)溶液。

硅酸盐态提取剂: HF+HNO₃ 溶液, H₃BO₃。

残渣态提取剂: 王水。

1.4 样品预处理

地质样品首先按正常碎样至 75 μm, 再在玛瑙球磨机磨至 10 μm 以下, 保证每相溶解的完全性。

1.5 形态实验方法

称取 10.0 g 土壤样品于塑料提取瓶中, 准确加入 100 mL 去离子水, 拧紧瓶盖并置于恒温振荡机上振荡 5 h, 离心分离 10 min(4000 r/min), 以分离水溶相和残渣, 然后用 20 mL 水洗涤 2 次。残渣烘干, 计算水溶相重量。溶液加入 10 mL 硝酸, 定容于 200 mL 容量瓶中, 用原子吸收光谱仪测定 Au、Ag 浓度。残渣放入塑料瓶中备下一相态用。提取与测定流程见图 2。

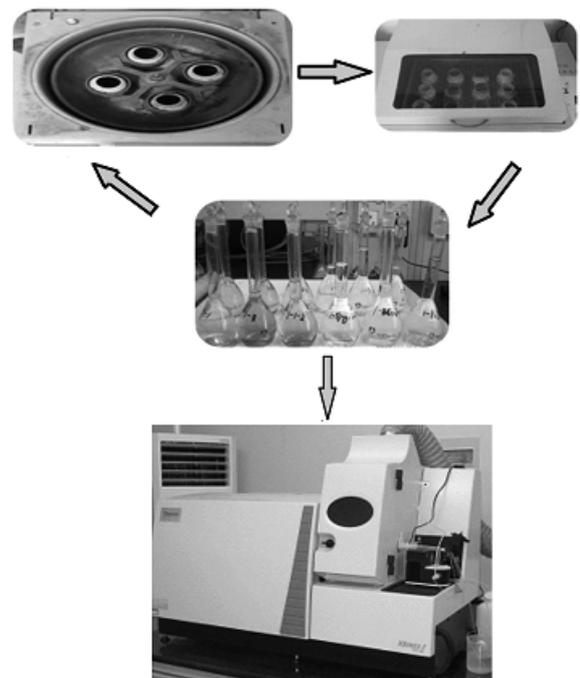


图2 提取与测定流程图

Fig.2 Process chart of extracting and determination

2 结果与讨论

2.1 化学形态划分

本研究选取湖南、贵州黑色页岩样品作为研究形态分析的对象。通过对黑色页岩样品做 X 衍射光薄片、岩矿鉴定等分析,考虑到黑色页岩是缺氧环境中形成并具有化学还原性,结合贵金属元素的物理、化学性质、前人的研究资料^[5-7]及大量浸取试验,确定了形态划分体系及各形态浸取方法。将本黑色页岩样品划分为 6 个态:水溶态、可交换态、硫化物结合态、有机结合态、硅酸盐结合态和残渣态。

2.2 形态提取方法

化学逐级溶解是按照溶解难易程度,依次用不同的溶剂在不同条件下对各态进行选择性的溶解。一种溶剂必须能高度选择和定量地从样品中完全溶出某一特定形态时,样品中存在的其它各相的溶解情况可忽略不计。通过模拟实验中一些化学物质在各态溶解条件下的溶解率监控溶解条件实验。

2.2.1 水溶态

水提取对象主要是在地质条件下贵金属和许多阴离子形成的水溶性配合离子、可溶性胶体、部分纳微级超微细金属。提取液呈现很深蓝色,含有大量的铜镍离子。

2.2.2 可交换态

提取对象主要为贵金属在地质条件下有可能形成的不溶于水但能被某些试剂交换的化合物或配合物,粘土矿物表面吸附或粘土矿物层间可交换组分。蒙脱石、蛭石、伊利石、绿泥石、高岭石、多水高岭石。在温暖和潮湿的环境下,非晶质的铝硅酸盐是痕量元素的主要吸附体。

2.2.3 硫化物态

提取对象为硫化物结合或吸附的贵金属,经岩矿鉴定,黑色页岩中含有大量钼镍硫化物和黄铁矿及其它元素的硫化物和砷化物。碳酸盐很少,所以碳酸盐相与硫化物相比较可忽略不计,在此不做考虑。在提取过程中,需要不断滴加 H_2O_2 ,否则黄铁矿提取不完全。

2.2.4 有机碳态

提取对象为主要有机物结合或有机物表面吸附的金属,包括被碳粒活化表面吸附的极细贵金属。金属离子与有机质的结合,其结合机理主要包括吸附、络合及螯合等。有机物分子中与金属结合起主要作用的是羧基功能团(-COOH)以及其他功能团如

氨基(-NH₂)、巯基(-SH)等。提取对象。黑色页岩中的部分有机质已碳化,可能是沉积岩中有机质到石墨的过渡状态。

2.2.5 硅酸盐(包括石英)态

提取对象为溶解的硅酸盐态,黑色页岩中含有大量粘土,所以划分了硅酸盐态。

2.2.6 残渣态

提取对象为酸不溶物,主要为黑炭。

2.3 形态分布试验

先用化学试剂做了模拟实验和空白,结果见表 1,元素形态含量与元素总量对照见表 2。

表 1 各形态模拟实验

Tab.1 Simulation experiment of each phase

化学相态	试剂	相重量/g	相重量率/%	Au/(ng/g)	Ag/(ng/g)
水溶相	KB	0.0	0	0.10	0.00
	FeS ₂	0.05	0.5	0.70	0.05
	Mg ₂ Si ₃ O ₈	0.03	0.3	0.30	0.10
可交换相	KB	0.0	0	0.10	0.01
	FeS ₂	0.1	1.0	0.60	60
	Mg ₂ Si ₃ O ₈	0.9	9.0	0.40	56
硫化物相	KB	0.0	0.0	0.10	0.0
	FeS ₂	10.0	100	0.80	100
	MoS	9.5	95	0.40	87
有机质相	KB	0.1	1.0	0.20	5
	石墨	0.55	5.5	1.0	34
	自控样	8.0	80	3.0	12
硅酸盐相	KB	0.0	0.0	0.20	10
	SiO ₂	10.0	100	0.30	20
	Mg ₂ Si ₃ O ₈	9.0	90	1.40	30

注:自控样为自制有机质样品。

表 2 元素形态含量与元素总量对照表

Tab.2 Comparison of element phase gross and resultant

元素	w _{Ag} /(μg/g)	w _{Au} /(ng/g)
1 [#] 含量	45.1	100
1 [#] 总量	45.0	85.0
回收率/%	100	118
2 [#] 含量	19.8	157
2 [#] 总量	16.3	168
回收率/%	121	93

根据表 1 模拟实验的结果, 每级溶解的选择性和完全性良好。根据表 2 元素各态含量的结果与元素实际样品总量分析结果, 总回收率为 90%~121%。

2.4 实际样品形态分布测定

实际样品形态分布测定结果列于表 3。从表 3 可以得出 Ag、Au 在 6 级形态中的分布。

表 3 各形态提取实验结果(10 g 样品)

Tab.3 Form extraction experimental results of each species (10 g sample)

化学相态 样号	水溶态		可交换态		硫化物态		有机碳态		硅酸盐态		残渣态	
	1 [#]	2 [#]										
相重量/g	0.7	0.6	0.6	0.50	2.9	3.0	1.5	1.4	2.3	2.3	2.0	2.2
相重比率/%	7	6	6	5	29	30	15	14	23	23	20	22
w _{Au} /(ng/g)	0.12	0.24	1.2	0.69	28.4	42.9	3.6	4.6	5.7	10	61.1	98.3
Au 比率/%	0.1	0.2	1.0	0.4	28.0	27.0	4.0	3.0	6.0	7.0	61.0	63.0
w _{Ag} /(μg/g)	0.30	0.4	0.63	0.48	38.0	12.6	1.5	1.3	1.10	0.89	3.60	4.20
Ag 比率/%	0.7	2.0	1.0	2.0	84.0	64.0	3.0	7.0	2.0	5.0	8.0	21.0

注: 1[#]样品采自贵州遵义, 2[#]样品采自湖南张家界。

2.4.1 Ag 的分布

Ag 主要赋存在硫化物态中。1[#]样硫化物态含量分布 84%, 残渣态含量分布 8%; 2[#]样硫化物态含量分布 64%, 残渣态含量分布 21%。

2.4.2 Au 的分布

Au 主要赋存在残渣态和硫化物态中。1[#]样残渣态含量分布 61%, 硫化物含量分布 28%; 2[#]样残渣态含量分布 63%, 硫化物含量分布 27%。

3 结论

用光薄片、扫描电镜等常规研究岩矿鉴定的方法, 不能直接观察到超微细粒分散于黑色岩中痕量贵金属元素的赋存状态。利用化学提取, 测定不同化学形态中 Au、Ag 元素的分布, 是分析其赋存状态的有效方法。

采用逐级化学提取, 结合火焰原子吸收分析测定, 研究了黑色页岩中 Au、Ag 元素的存在形态。结果表明, Au、Ag 主要赋存在硫化物态和残渣态中, Au、Ag 在黑色页岩中赋存状态有专属性, 主要以矿物相及类质同相赋存在硫化物相态和黑炭(残渣相)中。

参考文献:

- [1] 范德廉, 张涛, 叶杰. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1-441.
- [2] 王敏, 孙晓明. 华南黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学及成因[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1-136.

- [3] 梁有彬, 朱文凤. 湘西北天门山区镍钼矿床铂族元素富集特征及成因探讨[J]. 地质找矿论丛, 1995, 10(1): 55-65.

Liang Y, Zhu W. Discussion on the enrichment characteristics of PGE, REE and the genesis for Ni-Mo ore deposits in Tianmenshan area northwest Hunan province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1995, 10(1): 55-65.

- [4] 韩涛, 朱笑青, 陈南生. 贵州遵义黑色岩系多金属层中铂族元素的赋存状态[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(2): 142-149.

Han T, Zhu X, Chen N. Occurrence of PGE in the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(2): 142-149.

- [5] 王登红, 骆耀南, 屈文俊, 等. 中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 97.

- [6] 曾明果. 遵义黄家湾下寒武统底部 Mo-Ni-PGE 矿中铂族元素赋存形态分析及成因意义[J]. 贵州地质, 2007, 24(2): 147-150.

Zeng M. Occurred appearance analysis and genetic implication for the platinoid of Mo-Ni-PGE ores at basement of lower cambrian in Huanjiawan, Zunyi, Guizhou[J]. Guizhou Geology, 2007, 24(2): 147-150.

【下转第 67 页】