

含碳难处理金矿碳质物结构、吸附机制及表征技术研究进展

牛会群¹, 汤祥凯¹, 杨洪英²

1. 黑龙江科技大学矿业工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000;

2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819



摘要:含碳难处理金矿选冶工艺的难点在于碳质组分对金浸出行为的吸附作用。通过系统梳理含碳难处理金矿的资源分布规律、矿物结构特征及碳质物对金的吸附机制,重点探讨碳质物的物理化学性质及其与金的相互作用机制。研究发现:碳质物的比表面积、孔隙结构、官能团组成及石墨化程度对“劫金”效应具有显著影响,元素碳以物理吸附为主,腐殖质通过化学吸附与络合作用干扰金的浸出,而碳氢化合物对金吸附的作用可忽略。此外,通过评述多尺度表征技术对碳质物微观形貌、晶体结构和分子组成的分析能力,指出单一表征技术存在局限性,需通过多技术联用深入解析碳质物的结构特征。研究结果可为含碳难处理金矿的高效选冶及碳质物的精准表征提供理论依据和参考。

关键词:含碳难处理金矿;碳质物;结构特征;吸附机制;表征方法

中图分类号:TF831 文献标志码:A 文章编号:1005-2518(2025)05-1086-15 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2025.05.149

引用格式:牛会群,汤祥凯,杨洪英.含碳难处理金矿碳质物结构、吸附机制及表征技术研究进展[J].黄金科学技术,2025,33(5):1086-1100. NIU Huiqun, TANG Xiangkai, YANG Hongying. Advances in the Structure, Adsorption Mechanism and Characterization Techniques of Carbonaceous Materials for Carbon-containing Refractory Gold Ores[J]. Gold Science and Technology, 2025, 33(5):1086-1100.

随着易处理金矿资源的枯竭,黄金开采方向逐渐转向难处理金矿资源,其中,含碳金矿因其独特的矿物组成而备受关注(Yan et al, 2012)。据中国黄金报统计,我国金资源可控制的基础储量约为3 000 t,世界占比为5.08%,而碳质金矿占现行开采利用和已探明金矿储量的20%以上,且这一比例将不断增加。因此,开发利用碳质金矿资源对于提高我国黄金工业生产能力意义重大(孙君宜, 2023)。

含碳难处理金矿选冶工艺的难点在于碳质组分对金浸出行为的吸附作用(Liu et al, 2020)。当金矿中碳质物总含量超过0.2%时,将引发“劫金”现象,导致金浸出率显著下降(田庆华等, 2017)。

研究发现,通过多阶段浮选,可以将大部分碳质物从矿石中分离,从而减少其对金氰络合物的吸附,提高金的回收率(Lee et al, 2021)。焙烧氧化能够消除碳质物的劫金效应,加速含碳金矿石的脱碳过程,显著提高金的浸出效率(Xiao et al, 2022)。进一步研究发现,焙烧氧化能够优化矿石表面的孔隙结构,改善后续氰化浸出效果(Li et al, 2022)。除了高温焙烧,化学氧化也是一种常见的含碳金矿预处理方法。三氯异氰尿酸及其水解产物能够覆盖在元素碳表面,进而有效钝化碳质物,降低其吸金能力,使得元素碳的平均金吸附率从89.79%降低至9.33%(Niu et al, 2023a)。此外,生物氧化技术能

收稿日期:2025-04-24;修订日期:2025-07-02

基金项目:黑龙江省优秀青年教师基础研究支持计划“微波活化下煤矸石中矿物相转化及有价元素高效溶出”(编号:YOJH2023091)资助
作者简介:牛会群(1993—),男,黑龙江鹤岗人,讲师,硕士生导师,从事难处理矿物分选和湿法冶金研究工作。E-mail:niuhuiqun525@126.com

© Editorial Department of Gold Science and Technology (CC BY-NC-ND)

够有效处理碳质物金矿。碳质金矿经过生物氧化处理后,在氰化物溶液中,碳质物对金吸附能力降低了70%~97%(Ofori-Sarpong et al, 2013a)。但是,不同种类碳质物的分子结构和物理化学性质差异巨大,导致其吸附金的机制也不同,从而影响选矿工艺的选择和选矿成本。

目前针对碳质金矿的研究综述主要聚焦在金矿的预处理和提金工艺上,缺乏对碳质物的组成、吸附机制及表征技术的系统梳理,而这些研究内容正是理解预处理浸金工艺的基础,也是提升相关研究深度的关键所在。为此,本文通过系统总结含碳难处理金矿的矿物组分,重点剖析碳质物的结构特征与化学组成,探究碳质物与金的相互作用机制,并归纳总结碳质物的表征技术,为未来碳质物研究

方向提供明确的思路。

1 含碳难处理金矿的矿物组成特征

含碳难处理金矿普遍呈微粒浸染状分布,金颗粒呈显微或亚显微级,有价矿物的天然赋存状态不佳,金回收率较低(张文杰等, 2022),主要包含6种元素组合形式,见表1(张辛未等, 2022)。其中, Hg-Sb-As-Ag-Au-C 的元素组合最为常见(Zhang et al, 2003)。由表2可知,金品位跨度极大,从较低的 1.49×10^{-6} 到超高的 52.44×10^{-6} 均有出现,说明金矿床的富集程度差异显著,并且金品位与碳含量呈显著正相关关系,这增加了其开发的难度(牛会群等, 2019)。因此,碳质物含量的高低将直接影响金浸出率和预处理成本。

表1 含碳难处理金矿的主要元素组成

Table 1 Main elemental associations of carbonaceous refractory gold ore

地区	元素组合
内华达州(美国)	Hg-Sb-As-Ag-Ba-Tl-Au-C
滇黔桂地区(中国)	Hg-Sb-As-Ag-Au-C, Hg-Tl-As-Ba-Ag-Au-C
山西-甘肃-四川地区(中国)	Hg-Sb-As-Au-C, Hg-Sb-As-Sr-Ba-U-Mo-Au-C, Hg-Sb-As-Ag-Au-C

表2 含碳难处理金矿中金品位和碳质物含量

Table 2 Gold grade and carbonaceous matters content of carbonaceous refractory gold ore

金矿名称	所在地	金品位/($\times 10^{-6}$)	含碳量/%
烂泥沟	贵州	3.78~10.70	0.06~1.13
东北寨	四川	1.49~5.00	2.80~2.96
金牙	广西	1.55~7.16	1.54~2.33
秦岭	陕西	44	3.18
滇源	云南	40.60	5.28
卡林	美国	4~18	1.25~2.15
Kyzyl	哈萨克斯坦	52.44	13.23

金矿中的碳质物以细粒或超细粒(<20 nm, 最细为2 nm)的形式存在,同时具有无定形和结晶2种形态,2种形态相互产生作用(Owusu et al, 2021)。在金的氰化浸出过程中,当碳含量为1%~8%时,金损失率高达20%~90%(Stenebråten et al, 1999)。Beyssac et al(2002)研究表明,碳在微细粒金矿床的形成过程中,尤其是在沉积岩型矿床中起着至关重要的作用,并在矿物基质中扩散。Sibrell et al(1992)研究表明,具有石墨结构且表面积较大

的碳质物在一定程度上可吸附金。此外,在含碳金矿的形成过程中,碳质物将向“石墨化”转变,从而强化碳质物对金的吸附能力。

2 碳质物的结构及吸附机制

碳质物由无机碳和有机碳组成。无机碳主要包括元素碳、类活性炭和假性石墨等成分,有机碳主要由腐殖质和碳氢化合物构成。研究发现碳质物的“劫金”行为受碳含量、碳成熟度、比表面积和官能团等因素的影响(邓腾等, 2021)。其中,元素碳的吸附行为是基于表面位点的物理吸附,且吸附能力最强。腐殖质的吸附行为是复杂的,主要受化学吸附控制,同时会伴随着表面吸附和还原行为。碳氢化合物则不与金发生相互作用,对金的吸附量可忽略不计(罗文杰等, 2015)。

2.1 元素碳

Radtko et al(1970)首次在美国内华达州的金矿中发现了具有类活性炭结构的碳质物。Adams(1990)通过研究得出元素碳呈块状结构,表面呈现

蜂窝状孔隙网络结构,具有较大的比表面积。图1所示为某含碳难处理金矿中元素碳的扫描电镜图(Niu et al, 2021b)。

此外,不同金矿的元素碳,其孔隙结构和比表

面积存在显著差异,如表3所示(Luo, 2014; Liu, 2016)。Ofori-Sarpong et al(2013b)进一步证实,元素碳的结构特征是影响活性吸附位点的主要因素。

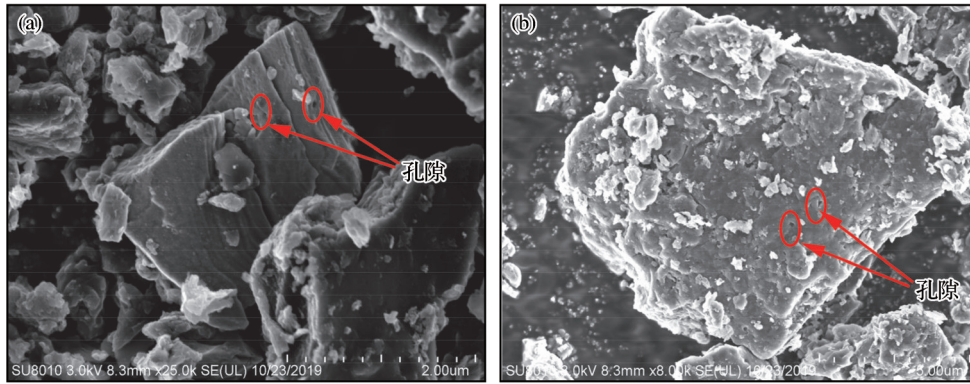


图1 含碳难处理金矿中元素碳的扫描电镜图(Niu et al, 2021b)

Fig. 1 SEM images of elemental carbon extracted from carbonaceous refractory gold ore(Niu et al, 2021b)

表3 不同含碳难处理金矿中元素碳的孔隙结构
Table 3 Porosity structure of elemental carbon from different carbonaceous refractory gold ore

金矿产地	BET比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	平均孔径/nm	微孔面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$
云南省	44.14	18.21	28.16
陕西省	38.15	20.19	17.13
甘肃省	21.62	34.72	9.84
贵州省	20.35	31.42	10.62

关于元素碳与活性炭、石墨之间的结构关系, Senanayake(2008)研究 Stawell 金矿时发现,元素碳以结晶态石墨为主,同时含有少量的无定形碳和半结晶石墨。Cuesta et al(1998)研究发现,元素碳的结晶度低于石墨,表明元素碳具有晶体和非晶体共存的结构。进一步地, Helm et al(2011)指出活性炭中具有不同程度石墨基的六边形环结构,能够逆向吸附金—氰络合物。Li et al(2020)研究证明,含有石墨结构的元素碳表现出更强的吸附活性,这与石墨结构中的化学键或成键电子有关。另外,元素碳的物理结构和化学性质介于活性炭与石墨之间,且更接近活性炭(Qiu et al, 2017)。关于元素碳的吸附行为, Stenebråten et al(2000)研究显示,元素碳的成熟度与具有芳香结构的无烟煤相似,表明元素碳具有与无烟煤类似的吸附行为。同时, Sharma et al(2016)提出元素碳的吸附能力与碳的成熟度有关,

成熟度越高,其吸附能力越强。这是因为,元素碳含有苯环、脂肪族和含氧官能团等结构,其中的羟基和羧基等基团能够与金发生离子交换行为(Rees et al, 2000)。

随着表征技术的发展, Oberlin et al(1983)分析元素碳的XRD图谱时,观察到元素碳的石墨峰与吸附性能之间存在相关性。当元素碳表现为弱吸附能力时,元素碳具有较窄的峰;而当元素碳表现为强吸附能力时,元素碳具有较宽的峰。Hu et al(2015)进一步利用拉曼光谱分析元素碳,证实D峰、G峰以及石墨化程度与元素碳吸附金的能力有关。另外, Adam et al(2017)研究发现, Stawell 金矿中提取的元素碳会在金的表面形成一层覆盖物,且具有较强的吸附能力,会与氰根离子(CN⁻)形成竞争吸附,金可被吸附至元素碳的孔隙、微晶边缘和缺陷处,导致金浸出率显著降低。图2所示为元素碳与金的相互作用示意图(Miller et al, 1991)。在金浸出过程中,元素碳的性质倾向于类活性炭,其对金的吸附作用主要包括离子吸附、离子交换和静电吸附等过程,以物理吸附控制为主(Mcdougall et al, 1987)。

2.2 腐殖质

根据腐殖质在酸性和碱性溶液中溶解度的不同,可将其划分为3个部分,分别是胡敏酸、富啡酸

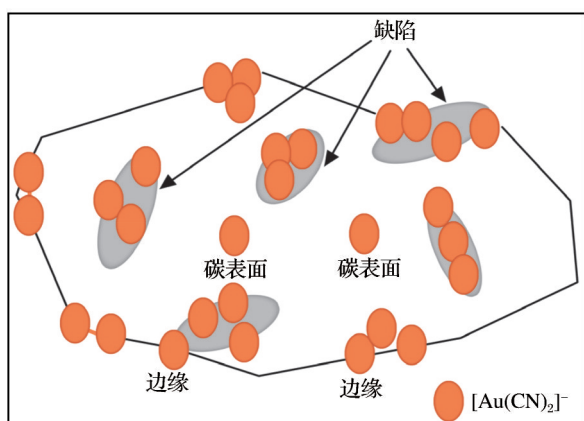


图2 元素碳与金的相互作用示意图

Fig. 2 Schematic diagram of reaction between elemental carbon and gold

和胡敏素(He et al, 2008)。腐殖质的主要物理性质如表4所示(Rodríguez et al, 2011)。其中,胡敏酸和富啡酸含量最为丰富。

表4 腐殖质的主要物理性质

Table 4 Main physical characteristics of humic substances

腐殖质	物理特性
胡敏酸	黑色胶体,易溶于碱性溶液,有沉淀(pH<3)
富啡酸	棕黄色物质,易溶于酸和碱,当pH值为3.0~8.4时,对金或银有较强溶解和螯合作用
胡敏素	不溶于酸性或碱性溶液

(1) 胡敏酸

胡敏酸通常呈黑色或棕色颗粒,能够溶于碱性溶液而不溶于酸性溶液。在pH值较低条件下,

胡敏酸呈现出球形胶体结构(Mecozzi et al, 2005)。Chen et al(2007)在扫描电镜下观察到,随着pH值的升高,胡敏酸趋向于线性形状。研究发现,胡敏酸颗粒之间存在团聚行为,这与胡敏酸中丰富的含氧官能团有关,图3所示为某含碳难处理金矿中胡敏酸的团聚现象(Liu et al, 2016)。为全面了解胡敏酸的结构信息,研究人员提出经典的分子结构模型来预测胡敏酸的分子结构框架,如图4所示(Schnitzer et al, 1973; 姚丽晶等, 2008)。然而,这些模型并不能解释所有含碳难处理金矿中胡敏酸的分子结构信息。

胡敏酸是一种具有较高分子量的有机物,且含有多种官能团。其中,含氧基团的存在将直接影响金络合物的稳定性(Peuravuori et al, 1997)。Tsuchida et al(1986)研究显示,胡敏酸的含氧基团能够与金络合物形成金—碳有机物,主要包括羧基、羟基和酮基等含氧官能团。此外, Niu et al(2021a)通过XPS分析,在吸附后的胡敏酸表面可检测到金(III)和金(I)的化学信号,这表明胡敏酸的吸附行为伴随着还原反应。Alvarez-Puebla et al(2005)研究发现,胡敏酸表面带有负电荷,能够产生强烈的团聚行为,这将增强胡敏酸与金的反应活性。Klučáková et al(2017)进一步指出,在金的浸出行为中,胡敏酸表面的负电荷能够与金络合物发生离子交换,如式(1)所示(Adams et al, 1995)。基于此,胡敏酸与金的相互作用包括络合、化学还原和离子交换,如图5所示。

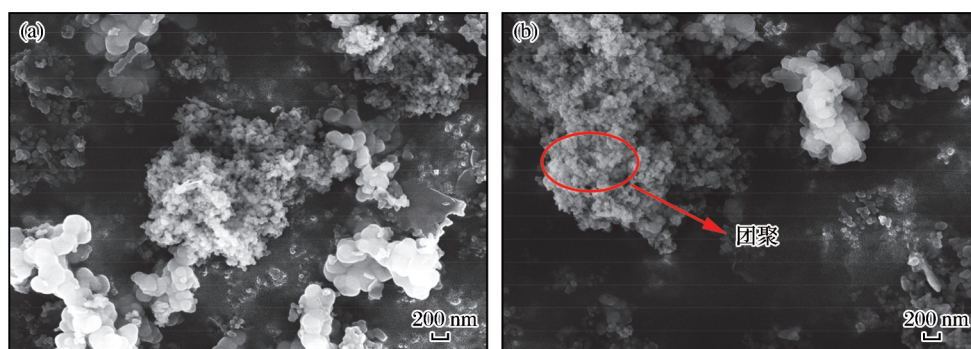


图3 含碳难处理金矿中胡敏酸的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of humic acid extracted from carbonaceous refractory gold ore

(2) 富啡酸

富啡酸外表呈棕黑色或棕褐色,能够溶解在

酸/碱性溶液、乙醇和水溶液里。研究表明,当溶液的pH值为3.0~8.4时,富啡酸具有极强的溶解能

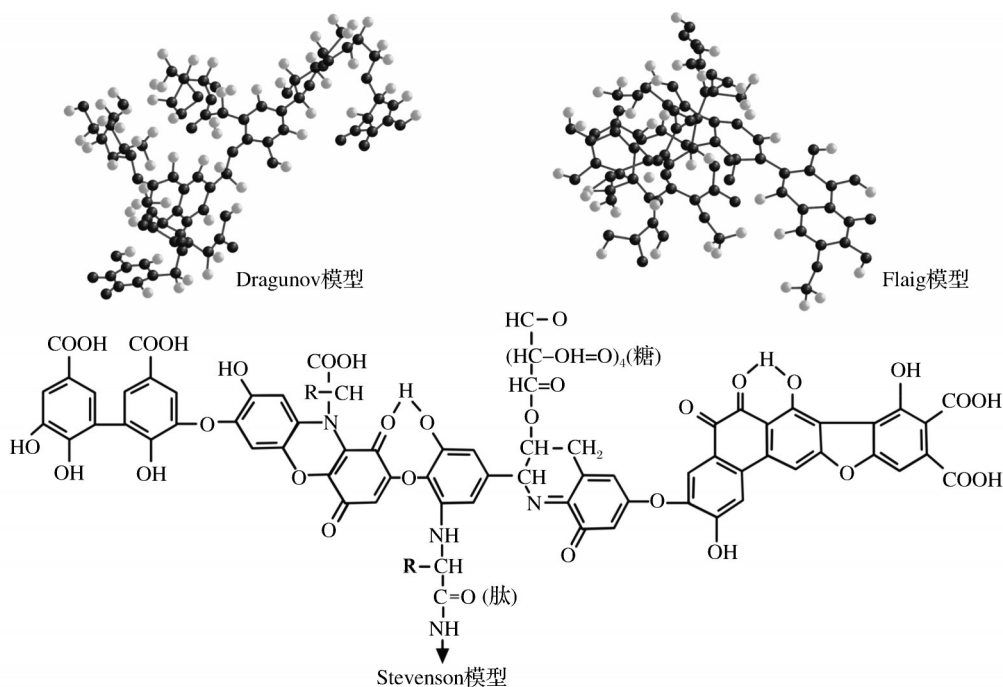


图4 胡敏酸的分子结构模型

Fig. 4 Molecular structure model of humic acid

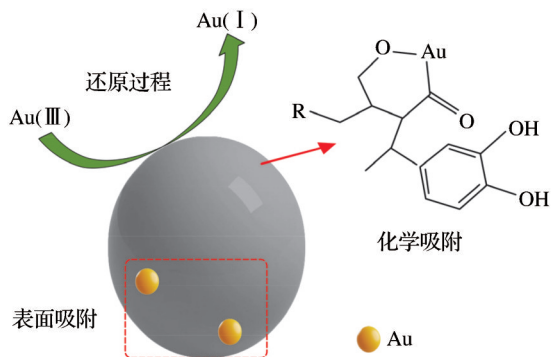
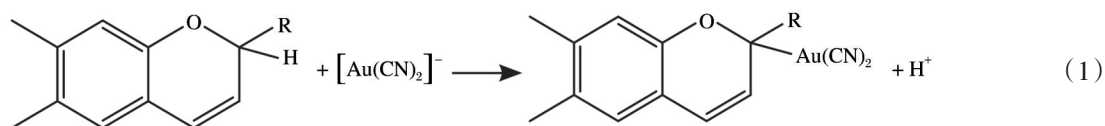


图5 胡敏酸与金相互作用的示意图

Fig. 5 Schematic diagram of reaction between humic acid and gold

力,能够有效溶解并整合金、银等贵金属以及重金属(Ai et al, 2020)。Rodríguez et al(2014)研究表明,与胡敏酸相比,富啡酸具有更强的溶解性,这与其较高的酸度和较低的平均分子量有关。Kalbitz et al(1999)利用XRF研究发现富啡酸含有更多的芳香结构,且腐殖化程度更高。Pyke et al(1999)通过

FTIR分析证明,富啡酸具有羧酸、醇、酚、芳香族碳氢键和酮羰基等官能团。此外,Rodríguez et al(2016)研究发现,富啡酸会产生 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,其中的苯甲酸、酚基和多环芳烃等结构会产生紫外吸收峰,进一步证实其结构具有多样性。Schulten(1996)为阐明富啡酸的分子结构,提出一个基于碳骨架和芳香环的结构模型,如图6所示。但是,研究人员在富啡酸的分子结构方面尚未达成共识。

富啡酸与金形成的络合物,如式(2)所示(Martyniuk et al, 2003)。富啡酸的芳香结构和含氧结构主要位于环状和支链上,能够与金牢固键合,以CO-N-S配体形式固定,从而形成多环且稳定的结构。Azarova et al(2016)研究发现,富啡酸能够溶解微细粒金,并形成稳定的胶体。Gong et al(2020)研究证实富啡酸对金具有较强的溶解和吸附作用。但是,富啡酸对金的吸附行为主要是溶解控制还是络合控制,以及溶解作用与络合作用之间是否存在关联尚不清楚。目前,科研人员普遍认为富啡酸对

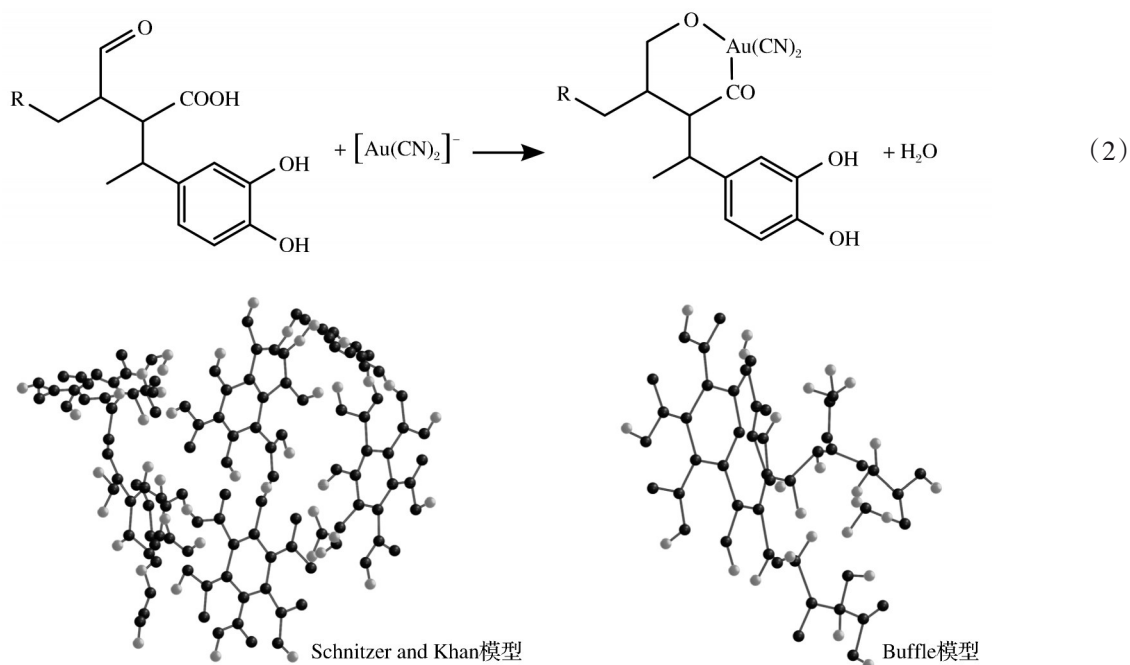


图6 富啡酸的分子结构模型

Fig. 6 Molecular structure model of fulvic acid

金的吸附是由共同迁移溶解—沉淀络合作用导致的。此外,富啡酸含有大量的活性含氧基团,能够与金形成稳定的金—碳络合结构,与 CN^- 形成竞争机制(Van et al, 2000)。同时,富啡酸能够与金氰络离子发生离子交换行为(Miller et al, 2016)。

(3) 胡敏素

胡敏素通常呈黑色,具有化学惰性,所以反应活性较低,在酸性和碱性溶液中都难以溶解。Zhang et al(2019)通过光谱分析显示,胡敏素含有醇羟基、酯基和醚键等化学结构。Herzfeld et al(2011)研究显示,胡敏素中的醇羟基含量高于胡敏酸和富啡酸。目前,对胡敏素的研究仍局限于湖泊和水体等地质环境。另外,由于胡敏素呈化学惰性,以往研究并未探讨其在金矿浸出过程中的吸附作用。因此,对于胡敏素的结构和物理化学特性,有必要进行深入讨论和综合分析(Niu et al, 2019)。

2.3 碳氢化合物

碳氢化合物是由碳氢组成的链状有机化合物,通常呈黄褐色油状。1986年,Abotsi et al(1986)从普雷斯特亚金矿中成功分离出该类物质,碳和氢以 CH_x 的形式存在,并且含有少量的氧,主要以 $\text{C}=\text{O}$ 的形式存在。Gu et al(2012)测定不同金矿中碳氢

化合物的比例,结果显示金矿中碳氢化合物的组成范围分别为 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\sim\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\sim\text{C}_{32}\text{H}_{66}$,这表明含碳金矿中碳氢化合物的组成是动态变化的。此外,Afanya(1991)利用UV-VIS对碳氢化合物进行检测分析,在225~350 nm区间内检测到紫外特征吸收峰,这表明碳氢化合物含有1~4个芳香环的简单缩聚结构。Venkov et al(2006)使用FTIR研究某含碳金矿中的碳氢化合物,结果表明其主要以长链烷烃、长链芳烃和长链酯的混合物形式存在。

然而,存在争议的是碳氢化合物是否具有吸附金的能力。Parnell et al(2000)向金矿中添加正构烷烃后发现,碳氢化合物对氰化过程没有影响。Schmitz et al(2001)进一步研究发现,碳氢化合物可能覆盖在元素碳的表面,从而降低元素碳的吸附能力。因此,多数学者认为碳氢化合物不与含金物质发生反应,或者认为其吸附量可忽略不计。

基于含碳难处理金矿中各碳质物的“劫金”原理,研究人员一方面对碳质物进行氧化、分解或钝化处理,促使碳质物的分子结构发生演变或新生,常用的预处理方法包括氧化焙烧、微波焙烧、化学氧化和生物氧化等;另一方面,通过抑制碳质物的吸附活性,降低碳质物的吸附能力(许晓阳, 2013;

张作金等,2017),例如,采用覆盖抑制法,在浸金前添加煤油、燃料油、芳香族衍生物和萘磺酸盐,或开发新的抑制剂来处理碳质物,间接提高金浸出率。

3 碳质物结构表征技术

碳质物因其高度特异性和结构多样性,单一表征技术难以全面解析碳质物的结构特征,所以需要采用联用分析技术(武中洋等,2024)。根据各种表征方法的基本原理和应用特点,将常用在分析碳质物结构的表征方法划分为表面形貌、光谱、质谱和微束分析,详细的分类和具体应用分别见表5和表6。另外,根据产生方式以及物质与辐射之间的相互作用,光谱分析技术又可分为发射光谱、吸收光谱和散射光谱,如表7所示。

表5 表征技术的分类

Table 5 Classification of analytical techniques

分类	表征技术
表面形貌	SEM,EDS
光谱分析	XRD,EDS,FTIR,UV-VIS,NMR,XFS,Raman spectra,NEXAFS
质谱和微束分析	SEM,XPS,MS

3.1 表面形貌分析

扫描电子显微镜(SEM)凭借其亚纳米级空间分辨率、宽广的动态放大能力与景深特性,不仅能够清晰呈现碳质物的表面形貌,特别是表面粗糙

表6 常见表征技术的具体应用

Table 6 Commonly used analytical techniques and applications

方法	应用
XRD	分析相结构和石墨化程度
Raman spectra	计算R值分析碳“劫金”能力
SEM/EDS	观察表面形貌和孔结构、微区成分分析
FTIR	分析化学结构和化学键
UV-Vis	分析共轭体系和生色团基团
NMR	分析碳质物中元素的化学环境
XPS	提供化学键组成和缺陷位置
NEXAFS	分析表面基团的结构取向和结构组成

度、孔隙结构以及碳质物形状,更具备微量分析的独特优势(Goldstein et al, 2014)。能量色散谱仪(EDS)基于特征X射线的能量差异实现元素鉴别,通过X射线信号采集与分析系统,可精准获取样品微区的元素组成、定量分布和空间配位信息(Ingo et al, 2018)。二者的协同作用能够同步输出碳质物的表面形貌参数、元素组成特征以及特定微区的相结构信息,为碳质物的微观形貌结构提供多维数据支撑(Saka, 2012)。Kwiecińska et al (2019)利用SEM-EDS比较多种碳质物的表面形貌差异,并指出不同碳质物在微观结构特征与元素分布规律上具有显著区别。但是,SEM-EDS存在难以区分有机碳和无机碳、对亚微米级的包裹金检测的灵敏度较低以及无法识别碳吸附金的活性位点等局限性。

表7 光谱分析的原理和分类

Table 7 Principles and classification of spectrum analysis

类型	原理与特征	方法
发射光谱	通过测量原子或分子的特征发射光谱来研究其结构并确定其化学组成	XRF,XRD
吸收光谱	测量辐射吸收的波长和强度,分析碳质物质的结构	EDS,FTIR,UV-Vis,NMR,NEXAFS
散射光谱	测量光子与分子之间能量和运动方向的变化	Raman

3.2 晶体物相分析

X射线衍射分析(XRD)是矿物及材料晶体结构分析的经典方法。通过分析碳的衍射峰及形状,测定碳质物的晶体结构(Van Petegem et al, 2009)。此外,基于晶面衍射参数 2θ 、 d_{002} 和 L_a 等数值,可以计算碳质物的石墨化程度(g),分析碳质物的吸附能力(Giovanela et al, 2010)。Jin et al (2019)利用

XRD研究分析煅烧前后碳质物的特征衍射峰,确定含碳金矿中碳的晶体结构和无序程度。但是,XRD存在无法检测无定型碳和有机碳等非晶态的物质、痕量元素的检测灵敏度较低以及无法反映碳质表面官能团等局限性。

X射线荧光光谱法(XRF),通过具有吸收光子能力的物质在受到特定波长的光照射,发射出波长

更长的荧光,这些荧光数据可用于定性和定量分析(Doskočil et al, 2018)。另外,荧光光谱所提供的辐射峰的波长和强度包含大量有关物质分子结构和电子态的信息,凭借超高灵敏度,检测限可达 10^{-5} ~ 10^{-9} g/L(Xia et al, 2020)。但是,XRF存在无法区分总碳中有机碳和无机碳的占比以及空间分辨率不足等局限性。

近边X射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)可用于探测物质表面层的化学性质和结构。通过X射线吸收边到高能侧吸收系数的振荡,反映吸收原子和相邻原子的原子结构和电子结构信息,从而实现了对C、N、O等元素的研究(Mangolini et al, 2021)。图7所示为NEXAFS的工作原理示意图(Stohr, 2013)。NEXAFS在测试过程中包含2个部分:(1)从吸收边前约10 eV到吸收边后约8 eV的范围,称为低能X射线吸收近边结构谱;(2)吸收边后8~50 eV或更高能量的部分称为X射线吸收近边结构(Nahid et al, 2016)。Ng et al(2022)利用NEXAFS对我国水银洞金矿中的碳质物进行分析,结果表明,金矿中有机碳组分中60%~75%由脂肪族碳构成,其余为石墨和腐殖质。但是,NEXAFS存在X射线穿透不足,难以反映出矿石内部的碳质特性以及缺乏对不同含碳官能团的准确计算等局限性。

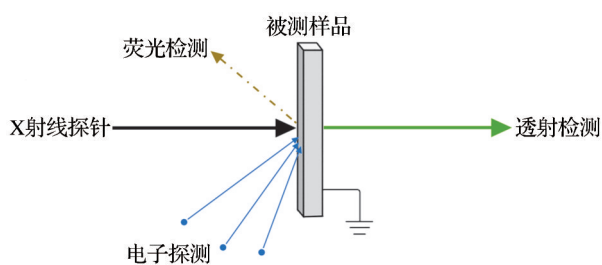


图7 NEXAFS的工作原理示意图
Fig. 7 Schematic diagram of working principal of NEXAFS

3.3 分子结构分析

不同的分子结构在从低能级到高能级跃迁时吸收光的能量存在显著差异,从而形成具有自身特征的分子吸收光谱,可用于鉴定化合物的官能团和结构。电磁波类型和波长范围对应不同的光谱分析技术,具体分类见表8。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)特征谱区可分为 $4\ 000$ ~ $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的特征频率区和 $1\ 000$ ~ 500 cm^{-1} 的

表8 光谱分析的电磁波类型和波长范围

Table 8 Spectrum analysis corresponding to electromagnetic wave type and wavelength

电磁波类型	波长	激发能级	方法
无线电波	1 mm~1 000 m	核自旋	NMR
红外线	0.8~300 μm	振动和转动	FTIR
紫外可见光	200~800 nm	共轭 π 电子	UV-Vis
X射线	0.01~10 nm	内层电子	XRD

指纹区(Bacsik et al, 2004)。前者主要反映特征官能团的伸缩振动信息,是判定化合物官能团类型及结构的重要依据;后者用于确定和区分特定的化合物(Bhargava et al, 2003)。针对碳质物而言,FTIR能够分析脂肪族、芳香族、含氧结构以及含氮结构等特征信息(Dutta, 2017)。作者曾对某含碳难处理金矿中的胡敏酸开展FTIR分析,结果显示胡敏酸是一类结构复杂的大分子有机酸,包含多种含氧基团以及C-N键等化学结构(Nandiyanto et al, 2019)。但是,FTIR存在硅酸盐矿物等吸收峰对C-O键信号的干扰、羟基伸缩振动与水分子的吸收峰重叠影响活性位点的误判以及表面检测的灵敏度较低等局限性。

紫外-可见光光谱法(UV-Vis)主要反映物质结构中生色团和助色团的特征信息,能够用于推测不饱和基团的共轭关系、取代基的位置、类型和数量(Perkampus, 2013)。同时,UV-Vis中特定波长(465 nm和665 nm)的吸光度比值能够反映胡敏酸和富啡酸的腐殖化程度和芳香性等参数(Uyguner, et al, 2005)。Aranganathan et al(2020)利用UV-Vis计算胡敏酸的 E_4/E_6 和 $\log K$ 系数,从而讨论出胡敏酸的结构和主要特征。然而,UV-Vis的局限性是鉴别能力不强,一些物质的紫外吸收极弱或没有紫外吸收,导致分析和检测困难,需要进一步的数据处理,如二阶导数峰等。此外,该方法对不同金氰络合物的吸收峰区分度较差,仅适用于液相检测(Rocha et al, 2018)。

拉曼光谱能够对碳质物进行定性鉴定,进一步揭示间隙原子、位错、晶界和相界面等有价值信息(Kneipp et al, 2006)。Smith et al(2019)联合使用XRD和拉曼光谱对碳质物进行表征分析。拉曼光谱可提供碳质物的D带和G带、微晶尺寸和晶格缺

陷等关键信息。其中,D带代表碳原子晶体的缺陷,而G带与碳原子 sp^2 杂化面内的伸缩振动有关。此外,D带和G带的强度比与碳质物的“劫金”能力相对应,并且随着晶体有序度的增加呈反比下降(Jones et al, 2019)。Potiszil et al(2021)运用拉曼光谱研究某难处理金矿中的碳质物,揭示了碳质物的 sp^2 和 sp^3 杂化轨道及化学键。但是,拉曼光谱存在一定局限性,例如含碳金矿中的多环芳香烃等有机物荧光干扰以及高功率导致碳质物石墨化从而会影响ID/IG的比值,可能造成对碳质物结构信息的误判。

核磁共振法(NMR)能够提供有机和无机物质的化学位移、自旋—自旋分裂、偶合常数和峰面积(Rule et al, 2006)。对于碳质物而言,最常用的NMR技术是 ^{13}C NMR和 1H NMR法(Petrov et al, 2009)。通过NMR能够获得更精细的碳质物化学结构,并且NMR可分析各种类型的碳及其化学键的组成(Chai et al, 2008)。Amir et al(2010)利用NMR研究胡敏酸中碳的结构变化并精细其化学结构。Chaubey et al(2021)进一步使用NMR技术分析经历光降解后胡敏酸的结构变化,确定胡敏酸中各类型碳的结构演变机制。与此同时,Machado et al(2020)通过NMR技术发现胡敏酸中脂肪族结构的数量多于芳香族结构,且碳峰分布范围为 $0\sim 4\times 10^{-6}$ 。但是,NMR存在因检测时间较长从而不适合原位动态的检测,以及铁矿相会导致谱线变宽,分辨率降低等局限性。

X射线光电子能谱技术(XPS)作为集高分辨率和高灵敏度于一身的先进表面分析技术,在表征碳质物的元素组成及化学价态方面展现出卓越的精准性(Watts et al, 2019)。该技术通过探测特征光电子信号,构建出具有丰富化学信息的XPS谱图。谱图中特征峰对应的结合能揭示了原子核对内层电子束缚的强度,能够作为识别不同元素特征的依据(Bagus et al, 2013)。此外,结合能还会随周围化学环境的变化而发生改变,表现为谱图上的峰位移动,通过分析这种化学位移,可以确定原子的化学状态。Zhang et al(2021)通过XPS分析碳质物的变化,根据C 1s谱中结合能的差异,识别出含氧官能团(C-O、C=O)为有机碳、热分解产生的C=C键为石墨碳。此外,Niu et al(2023b)利用XPS技术分析

元素碳,发现在吸附前后峰位略移,但C-C/C-H键、C=C键未发生变化,表明没有新的化学键生成。证实元素碳主要依赖其孔隙结构、表面缺陷及活性位点等物理结构吸附固定在金的表面。但是,XPS存在荷电效应引发碳峰位移、无法反映碳质物内部特性以及难以分辨低品位金矿中金的化学态等局限性。

综上考虑,可以通过拉曼光谱定性分析碳质物的有序度、FTIR验证含氧官能团种类、XPS定量分析碳峰拟合以及NEXAFS确认 π^* 键占比等技术联合,实现关于碳质物类型的分析;通过XRF和XANES提供Au的分布以及包裹金和吸附金的区分等技术联合,实现关于金的赋存状态的分析;通过XPS表面吸附位点的检测和NMR分析含碳官能团结构变化等技术联合,实现关于劫金活性位点的分析;通过FTIR检测 $[Au(CN)_2]^-$ 的络合情况和XPS反映吸附路径等技术联合,实现关于吸附动力学的分析。多表征技术互补,从而在含碳难处理金矿中为选矿工艺的优化提供有力支撑。

4 结论与展望

4.1 结论

(1)含碳难处理金矿中碳质物的结构复杂且多样,其比表面积、孔隙结构、官能团组成及石墨化程度等特性直接决定金浸出过程中碳质物“劫金”现象的强弱。碳质物的吸附作用表现为2个方面:一方面是其类似活性炭的多孔结构能够吸附溶液中的金离子,降低金的浸出率;另一方面是碳质物所含的有机组分表面具有活性基团,能够与金离子络合形成稳定难溶的络合物,导致金的流失。

(2)元素碳以物理吸附为主,吸附行为主要发生在孔隙结构和表面活性位点,吸附能力最强。胡敏酸和富啡酸通过化学吸附、络合及还原作用与金相互作用,影响金的浸出行为。碳氢化合物对金的吸附能力可忽略,但可能间接影响其他碳质物的吸附活性。

(3)现有仪器表征技术可从碳质物的微观形貌、晶体结构以及分子组成等方面解析碳质物的特征,但单一技术存在适用边界和局限性,应建立多尺度表征技术联合应用并进行深入剖析,从而

确定含碳难处理金矿中碳质物的结构特点和物化性质。

4.2 展望

目前,不同碳质物的吸附机制涉及物理化学吸附和络合作用等,但具体耦合作用机制尚不清楚。尽管多种表征技术已得到应用,但碳质物物理结构的特殊性和化学组成的复杂性,导致其结构尚未完全明确,并缺乏与理论模拟的结合。针对这一研究瓶颈,亟需开展以下工作:

(1)深入开展复杂碳质物多组分吸附竞争与协同效应机制研究。基于典型矿床碳质物的结构表征,系统性构建多地域碳质金矿的化学组分谱系数数据库和分子结构模型,重点解析碳质物界面活性位点与金的配位结构类型及动态吸附路径。

(2)建立高分辨表征技术与智能化算法的综合分析体系。通过碳质物与金络合物吸附能之间的关系谱图,绘制理论预测曲线并与实验验证模型进行对比分析。在此基础上,量化不同成因碳质物的吸附动力学参数和强度指标,涵盖吸附量、速率常数和活化能等多方面因素。

(3)研究抑制剂与碳质物表面官能团的竞争吸附关系。通过抑制剂分子结构与界面调控实验,绘制抑制效应与碳质物“劫金”关系曲线,并基于界面反应机制构建包含吸附位点竞争、表面电位调控和络合平衡的抑制动力学—热力学耦合模型,从分子相互作用层面揭示碳质物吸附抑制的规律。

参考文献 (References):

- Abotsi G M K, Osseo-Asare K, 1986. Surface chemistry of carbonaceous gold ores I. Characterization of the carbonaceous matter and adsorption behavior in aurocyanide solution [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 18(3/4): 217-236.
- Adam A S, Ofori-Sarpong G, Amankwah R K, 2017. Assessing the challenges in the extraction of gold from bacterial-treated double-refractory concentrate [C]//Proceedings of the SME Annual Meeting. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Adams M D, 1990. The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon, 1. Relation between the effects of oxygen and ionic strength [J]. *Hydrometallurgy*, 25(2): 171-184.
- Adams M D, Friedl J, Wagner F E, 1995. The mechanism of adsorption of aurocyanide on to activated carbon, 2. Thermal stability of the adsorbed species [J]. *Hydrometallurgy*, 37(1): 33-45.
- Afenya P M, 1991. Treatment of carbonaceous refractory gold ores [J]. *Minerals Engineering*, 4(7/8/9/10/11): 1043-1055.
- Ai Y J, Zhao C F, Sun L, et al, 2020. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: a molecular dynamics simulation [J]. *Science of the Total Environment*, 702: 135072.
- Alvarez-Puebla R A, Goulet P J G, Garrido J J, 2005. Characterization of the porous structure of different humic fractions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256(2/3): 129-135.
- Amir S, Jouraiphy A, Meddich A, et al, 2010. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1/2/3): 524-529.
- Aranganathan L, Radhika Rajasree S R, Govindaraju K, et al, 2020. Spectral and microscopic analysis of fulvic acids isolated from marine fish waste and sugarcane bagasse co-compost [J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 29: 101762.
- Azarova Y A, Pestov A V, Bratskaya S Y, 2016. Application of chitosan and its derivatives for solid-phase extraction of metal and metalloid ions: a mini-review [J]. *Cellulose*, 23(4): 2273-2289.
- Bacsik Z, Mink J, Keresztury G, 2004. FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. principles and methods [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3): 295-363.
- Bagus P S, Ilton E S, Nelin C J, 2013. The interpretation of XPS spectra: insights into materials properties [J]. *Surface Science Reports*, 68(2): 273-304.
- Beyssac O, Goffé B, Chopin C, et al, 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9): 859-871.
- Bhargava R, Wang S Q, Koenig J L, 2003. FTIR microspectroscopy of polymeric systems [M]//Liquid Chromatography/FTIR Microspectroscopy/Microwave Assisted Synthesis. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 137-191.
- Chai X L, Shimaoka T, Guo Q, et al, 2008. Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS

- [J]. *Waste Management*, 28(5): 896-903.
- Chaubey B, Narwal P, Khandelwal A, et al, 2021. Aqueous photo-degradation of flupyradifurone (FPD) in presence of a natural humic acid (HA) : a quantitative solution state NMR analysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 405: 112986.
- Chen C L, Wang X K, Jiang H, et al, 2007. Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1/2/3): 121-125.
- Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, et al, 1998. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 8(12): 2875-2879.
- Doskočil L, Burdíková-Szewieczková J, Enev V, et al, 2018. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites [J]. *Fuel*, 213: 123-132.
- Dutta A, 2017. Fourier transform infrared spectroscopy [M]// *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*. Amsterdam: Elsevier.
- Giovanela M, Crespo J S, Antunes M, et al, 2010. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin [J]. *Journal of Molecular Structure*, 981(1/2/3): 111-119.
- Goldstein A, Soroka Y, Frušić-Zlotkin M, et al, 2014. High resolution SEM imaging of gold nanoparticles in cells and tissues [J]. *Journal of Microscopy*, 256(3): 237-247.
- Gong G Q, Zhao Y F, Zhang Y J, et al, 2020. Establishment of a molecular structure model for classified products of coal-based fulvic acid [J]. *Fuel*, 267: 117210.
- Gu X X, Zhang Y M, Li B H, et al, 2012. Hydrocarbon- and ore-bearing basinal fluids: a possible link between gold mineralization and hydrocarbon accumulation in the Youjiang Basin, South China [J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 663-682.
- He M C, Shi Y H, Lin C Y, 2008. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11): 1294-1299.
- Helm M M, Vaughan J P, Staunton W P, 2011. Evaluation of preg-robbing in goldstrike carbonaceous ore using Raman spectroscopy [C]// *Proceedings of the 50th Annual Conference of Metallurgists of CIM*. Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Herzfeld J, Rand D, Matsuki Y, et al, 2011. Molecular structure of humin and melanoidin via solid state NMR [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(19): 5741-5745.
- Hu S Y, Evans K, Craw D, et al, 2015. Raman characterization of carbonaceous material in the Macraes orogenic gold deposit and metasedimentary host rocks, New Zealand [J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 80-95.
- Ingo G M, Riccucci C, Pascucci M, et al, 2018. Combined use of FE-SEM+EDS, ToF-SIMS, XPS, XRD and OM for the study of ancient gilded artefacts [J]. *Applied Surface Science*, 446: 168-176.
- Jin J P, Han Y X, Li H, et al, 2019. Mineral phase and structure changes during roasting of fine-grained carbonaceous gold ores and their effects on gold leaching efficiency [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(5): 1184-1190.
- Jones R R, Hooper D C, Zhang L W, et al, 2019. Raman techniques: fundamentals and frontiers [J]. *Nanoscale Research Letters*, 14(1): 231.
- Kalbitz K, Geyer W, Geyer S, 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: a reflection of land use history in a Fen area [J]. *Biogeochemistry*, 47(2): 219-238.
- Klučáková M, Věžníková K, 2017. Micro-organization of humic acids in aqueous solutions [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1144: 33-40.
- Kneipp K, Kneipp H, Kneipp J, 2006. Surface-enhanced Raman scattering in local optical fields of silver and gold nanoaggregates-from single-molecule Raman spectroscopy to ultrasensitive probing in live cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 39(7): 443-450.
- Kwiecińska B, Pusz S, Valentine B J, 2019. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter [J]. *International Journal of Coal Geology*, 211: 103203.
- Lee S, Gibson C E, Ghahreman A, 2021. The separation of carbonaceous matter from refractory gold ore using multi-stage flotation: a case study [J]. *Minerals*, 11(12): 1430.
- Li H, Li Z H, Jin J P, et al, 2022. Pore evolution in refractory gold ore formed by oxidation roasting and the effect on the cyanide leaching process [J]. *ACS Omega*, 7(4): 3618-3625.
- Li Q, Shen H, Xu R, et al, 2020. Effect of acidithiobacillus ferrooxidans and Leptospirillum ferrooxidans on preg-robbing of gold by graphite from thiourea leaching solution [J]. *Journal of Cleaner Production*, 261: 121122.

- Liu Q, 2016. Pretreatment of carbonaceous matter and sulfides minerals in carlin type gold ores by phanerochaete chrysosporium [D]. Shenyang: Northeastern University.
- Liu Q, Yang H Y, Tong L L, et al, 2016. Fungal degradation of elemental carbon in carbonaceous gold ore [J]. *Hydrometallurgy*, 160: 90-97.
- Liu X M, Hou Y, Li Z, et al, 2020. Hyperthermophilic composting of sewage sludge accelerates humic acid formation: elemental and spectroscopic evidence [J]. *Waste Management*, 103: 342-351.
- Luo W J, Yang H Y, Qiu X M, et al, 2014. Bacterial oxidation and cyanide leaching process for carbonaceous carlin-type gold deposit [J]. *Journal of Northeastern University*, 35 (11): 1579-1582.
- Machado W, Franchini J C, de Fátima Guimarães M, et al, 2020. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil [J]. *Heliyon*, 6(6): e04078.
- Mangolini F, Li Z X, Marcus M A, et al, 2021. Quantification of the carbon bonding state in amorphous carbon materials: a comparison between EELS and NEXAFS measurements [J]. *Carbon*, 173: 557-564.
- Martyniuk H, Więckowska J, 2003. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals [J]. *Fuel Processing Technology*, 84(1/2/3): 23-36.
- McDougall G J, Adams M D, Hancock R D, 1987. Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part I: solvent extraction of aurocyanide ion pairs by 1-pentanol [J]. *Hydrometallurgy*, 18(2): 125-138.
- Mecozzi M, Pietrantonio E, Di Noto V, et al, 2005. The humin structure of mucilage aggregates in the Adriatic and Tyrrhenian seas: hypothesis about the reasonable causes of mucilage formation [J]. *Marine Chemistry*, 95(3/4): 255-269.
- Miller J D, Sibrell P L, 1991. The nature of gold adsorption from cyanide [C]//EPD Congress. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society.
- Miller J D, Wan R Y, Díaz X, 2016. Preg-robbing gold ores [M]//Gold ore processing. Amsterdam: Elsevier.
- Nahid M M, Gann E, Thomsen L, et al, 2016. NEXAFS spectroscopy of conjugated polymers [J]. *European Polymer Journal*, 81: 532-554.
- Nandiyanto A B D, Oktiani R, Ragadhita R, 2019. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material [J]. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1): 97.
- Ng W S, Yang Y, Su X Z, et al, 2022. Characterization of preg-robbing carbonaceous minerals from the Shuiyindong carlin-type gold deposit via spectroscopic techniques [J]. *Mineral Engineering*, 39(1): 169-188.
- Niu H Q, Yang H Y, Tong L L, 2021a. Adsorption behaviors of Au(III) onto humic acid extracted from gold ore: adsorptive kinetics, isotherm and mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 630: 127442.
- Niu H Q, Yang H Y, Tong L L, 2021b. Structural characterization and adsorption capability of carbonaceous matters extracted from carbonaceous gold concentrate [J]. *Minerals*, 11(1): 23.
- Niu H Q, Yang H Y, Tong L L, et al, 2019. Spectral study of humic substance extract from pressurized oxidizing slag of carlin-typed gold deposit [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347(1): 012027.
- Niu H Q, Yang H Y, Zhao R X, et al, 2023a. Inhibition of carbonaceous matters adsorbing gold using a green and efficient chlorinating agent TCCA: inhibition behavior, kinetics and isotherms, inhibition mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 675: 131836.
- Niu H Q, Yang H Y, Tong L L, et al, 2023b. The adsorption characteristics and performance of gold onto elemental carbon extracted from refractory carbonaceous gold concentrate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658: 130635.
- Oberlin A, Oberlin M, 1983. Graphitizability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction [J]. *Journal of Microscopy*, 132(3): 353-363.
- Ofori-Sarpong G, Amankwah R K, Osseo-Asare K, 2013a. Reduction of preg-robbing by biomodified carbonaceous matter—a proposed mechanism [J]. *Minerals Engineering*, 42: 29-35.
- Ofori-Sarpong G, Osseo-Asare K, 2013b. Preg-robbing of gold from cyanide and non-cyanide complexes: effect of fungi pretreatment of carbonaceous matter [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 119: 27-33.
- Owusu C, Mensah S, Ackah K, et al, 2021. Reducing preg-robbing in carbonaceous gold ores using passivative or blanking agents [J]. *Minerals Engineering*, 170: 106990.
- Parnell J, McCready A, 2000. Paragenesis of gold- and hydrocarbon-bearing fluids in gold deposits [M]//Organic matter and mineralisation: thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis. Dordrecht: Springer Netherlands.

- Perkampus H H, 2013. UV-VIS spectroscopy and its applications[M]. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Petrov O V, Furó I, 2009. NMR cryoporometry: principles, applications and potential[J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 54(2): 97-122.
- Peuravuori J, Pihlaja K, 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Analytica Chimica Acta*, 337(2): 133-149.
- Potiszil C, Montgomery W, Sephton M A, 2021. Heterogeneity within refractory organic matter from CM2 carbonaceous chondrites: evidence from Raman spectroscopy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 574: 117149.
- Pyke B L, Johnston R F, Brooks P, 1999. The characterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore[J]. *Minerals Engineering*, 12(8): 851-862.
- Qiu X B, Wen J K, Huang S T, et al, 2017. New insights into the extraction of invisible gold in a low-grade high-sulfur carlin-type gold concentrate by bio-pretreatment[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24(10): 1104-1111.
- Radtke A S, Scheiner B J, 1970. Studies of hydrothermal gold deposition- (pt.) 1, carlin gold deposit, Nevada, the role of carbonaceous materials in gold deposition[J]. *Economic Geology*, 65(2): 87-102.
- Rees K L, van Deventer J S J, 2000. Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores[J]. *Hydrometallurgy*, 58(1): 61-80.
- Rocha F S, Gomes A J, Lunardi C N, et al, 2018. Experimental methods in chemical engineering: ultraviolet visible spectroscopy: UV-vis[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12): 2512-2517.
- Rodríguez F J, Núñez L A, 2011. Characterization of aquatic humic substances[J]. *Water and Environment Journal*, 25(2): 163-170.
- Rodríguez F J, Schlenger P, García-Valverde M, 2014. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances[J]. *Science of the Total Environment*, 476: 718-730.
- Rodríguez F J, Schlenger P, García-Valverde M, 2016. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques[J]. *Science of the Total Environment*, 541: 623-637.
- Rule G S, Hitchens T K, 2006. NMR spectroscopy[M]. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Saka C, 2012. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95: 21-24.
- Schmitz P A, Duyvesteyn S, Johnson W P, et al, 2001. Adsorption of aurocyanide complexes onto carbonaceous matter from preg-robbing goldstrike ore[J]. *Hydrometallurgy*, 61(2): 121-135.
- Schnitzer M, Ortiz de Serrá M I, Ivarson K, 1973. The chemistry of fungal humic acid-like polymers and of soil humic acids[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 37(2): 229-236.
- Schulten H R, 1996. Three-dimensional, molecular structures of humic acids and their interactions with water and dissolved contaminants[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 64(2): 147-162.
- Senanayake G, 2008. A review of effects of silver, lead, sulfide and carbonaceous matter on gold cyanidation and mechanistic interpretation[J]. *Hydrometallurgy*, 90(1): 46-73.
- Sharma S, Rodemann T, Davidson G, 2016. Raman spectroscopy enables the classification of molybdenite phases in the presence of carbonaceous material from Merlin Mo-Re deposit, Australia[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 86: 8-13.
- Sibrell P L, Miller J D, 1992. Significance of graphitic structural features in gold adsorption by carbon[J]. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 9(4): 189-195.
- Smith E, Dent G, 2019. Modern Raman spectroscopy: a practical approach[M]. New York: John Wiley & Sons.
- Stenebråten J F, Johnson W P, Brosnahan D R, 1999. Characterization of goldstrike ore carbonaceous material[J]. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 16(3): 37-43.
- Stenebråten J F, Johnson W P, McMullen J, 2000. Characterization of goldstrike ore carbonaceous material[J]. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 17(1): 7-15.
- Stohr J, 2013. NEXAFS spectroscopy[M]. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Tsuchida N, Muir D M, 1986. Studies on role of oxygen in the adsorption of Au(CN)₂- and Ag(CN)₂- onto activated carbon[J]. *Metallurgical Transactions B*, 17(3): 529-533.
- Uyguner C S, Bekbolet M, 2005. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy[J]. *Catalysis Today*, 101(3/4): 267-274.
- Van Petegem S, Brandstetter S, Hodge A M, et al, 2009. On the microstructure of nanoporous gold: an X-ray diffraction

- study[J]. Nano Letters, 9(3): 1158-1163.
- Van Vuuren C P J, Snyman C P, Boshoff A J, 2000. Gold losses from cyanide solutions part II: The influence of the carbonaceous materials present in the shale material[J]. Minerals Engineering, 13(10/11): 1177-1181.
- Venkov T, Klimev H, Centeno M A, et al, 2006. State of gold on an Au/Al₂O₃ catalyst subjected to different pre-treatments: an FTIR study [J]. Catalysis Communications, 7 (5) : 308-313.
- Watts J F, Wolstenholme J, 2019. An introduction to surface analysis by XPS and AES [M]. New York: John Wiley & Sons.
- Xia M M, Dong G M, Yang R J, et al, 2020. Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlation spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 1217: 128428.
- Xiao H X, Jin J P, He F Y, et al, 2022. Accelerating the decarbonization of carbonaceous gold ore by suspension oxidation roasting towards the improvement of gold leaching efficiency [J]. Advanced Powder Technology, 33 (11) : 103833.
- Yan B W, Xia Y, Wang Z P, et al, 2012. Geochemical characteristics and metallogenesis of carlin-type gold deposits in the Sandu-Danzhai metallogenic zone, Guizhou Province, China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 31 (3) : 209-220.
- Zhang F X, Zhang J, 2003. Geological-geochemical characteristics of carlin- and carlin-like-type gold deposits in South Qinling Mountains [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 22(1): 11-22.
- Zhang J, Yin H L, Wang H, et al, 2019. Molecular structure-reactivity correlations of humic acid and humin fractions from a typical black soil for hexavalent chromium reduction [J]. Science of the Total Environment, 651: 2975-2984.
- Zhang X W, Song Y H, Yin N, et al, 2021. Study on vacuum roasting pretreatment of carbonaceous gold concentrates based on nonoxidation technology [J]. Journal of Chemistry, 2021(1): 6848020.
- 陈喜峰, 2024. 全球金矿资源分布特征、勘查开发格局及展望[J]. 中国矿业, 33(10): 64-73. Chen Xifeng, 2024. Distribution characteristics and exploration & development pattern of gold resources in global and its prospect [J]. China Mining Magazine, 33(10): 64-73.
- 邓腾, 丁正鹏, 许德如, 2021. 浅论造山型金矿中碳质黑色页岩的来源及其在金成矿过程中的作用[J]. 地球科学进展, 36(10): 1077-1091. Deng Teng, Ding Zhengpeng, Xu Deru, 2021. Review of origin and role of carbonaceous black shale in the formation of orogenic gold deposit [J]. Advances in Earth Science, 36(10): 1077-1091.
- 罗文杰, 杨洪英, 2015. 不同卡林型金矿中碳质物组成及对比分析[J]. 矿产综合利用, (3): 52-54. Luo Wenjie, Yang Hongying, 2015. Carbonaceous material composition and comparative analysis of different carlin-type gold deposits [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (3) : 52-54.
- 牛会群, 佟琳琳, 袁水平, 等, 2019. 卡林型金矿碳质物特征及其去碳方法研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), (6): 33-39. Niu Huiqun, Tong Linlin, Zhong Shuiping, et al, 2019. Research status on carbonaceous matter characteristic and decarbonization of carlin-type gold ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), (6) : 33-39.
- 孙君宜, 2023. 截至2021年末我国金矿储量2964.4吨[N]. 中国黄金报, 2023-04-14(001). Sun Junyi, 2023. As of the end of 2021, China's gold reserves are 2964.4 tons [N]. China Gold News, 2023-04-14(001).
- 田庆华, 王浩, 辛云涛, 等, 2017. 难处理金矿预处理方法研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 8(2): 83-89. Tian Qinghua, Wang Hao, Xin Yuntao, et al, 2017. Research status of pretreatment of refractory gold ore [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 8(2): 83-89.
- 武中洋, 孙晓明, 丁正鹏, 等, 2024. 云南哀牢山金矿带镇沅超大型造山型金矿床碳质物特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 43(1): 43-59. Wu Zhongyang, Sun Xiaoming, Ding Zhengpeng, et al, 2024. Characteristics and metallogenic significance of carbonaceous materials in Zhenyuan super-large orogenic gold deposit in Ailaoshan gold belt, Yunnan Province, China [J]. Mineral Deposits, 43 (1) : 43-59.
- 许晓阳, 2013. 碳质难处理金矿浸出工艺研究进展[J]. 黄金科学技术, 21(1): 82-88. Xu Xiaoyang, 2013. Review of research on leaching process of carbonaceous refractory gold ore [J]. Gold Science and Technology, 21(1): 82-88.
- 姚丽晶, 张晋京, 窦森, 2008. 几种胡敏酸和富里酸分子结构模型的三维可视化与特性研究[J]. 土壤通报, 39(1): 57-61. Yao Lijing, Zhang Jinjing, Dou Sen, 2008. 3-D visualization and properties of several molecular structural models of humic and fulvic acids [J]. Chinese Journal of Soil Science, 39(1): 57-61.
- 张文杰, 朱辉, 谢贤, 等, 2022. 某含硫高碳难处理金矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), (3): 34-40. Zhang

Wenjie, Zhu Hui, Xie Xian, et al, 2022. Study on beneficiation process of a sulfur-containing high-carbon refractory gold ore [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (3): 34-40.

张辛未, 宋永辉, 董萍, 等, 2022. 碳质金矿中碳质物及其“劫金”机理研究进展[J]. *黄金科学技术*, 30(2): 302-312.

Zhang Xinwei, Song Yonghui, Dong Ping, et al, 2022. Research progress on carbonaceous matters and its “preg-rob-

bing” mechanism in carbonaceous gold ores [J]. *Gold Science and Technology*, 30(2): 302-312.

张作金, 王倩倩, 代淑娟, 2017. 碳质金矿预处理技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 37(5): 99-104.

Zhang Zuojin, Wang Qianqian, Dai Shujuan, 2017. The development of pretreatment technology of carbonaceous gold ore [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 37(5): 99-104.

Advances in the Structure, Adsorption Mechanism and Characterization Techniques of Carbonaceous Materials for Carbon-containing Refractory Gold Ores

NIU Huiqun¹, TANG Xiangkai¹, YANG Hongying²

1. *School of Mining Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150000, Heilongjiang, China;*

2. *School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China*

Abstract: Carbon-containing refractory gold ores present a significant technical challenge in the fields of mineral processing and metallurgy, primarily due to the impact of carbonaceous materials on gold leaching behavior. This paper provides a comprehensive review of the resource distribution, mineral structural characteristics, and adsorption mechanisms associated with carbonaceous materials in these ores. It emphasizes the exploration of the physical and chemical properties of carbonaceous materials and their interaction mechanisms with gold. The study reveals that factors such as specific surface area, pore structure, functional group composition, and degree of graphitization of carbonaceous materials have a substantial influence on the preg-robbing effect. The adsorption of elemental carbon is predominantly driven by physical adsorption, whereas humic substances interfere with gold leaching through chemical adsorption and complexation. In contrast, the impact of hydrocarbons on gold adsorption is found to be negligible. Furthermore, this paper examines the analytical capabilities of multi-scale characterization techniques in assessing the microscopic morphology, crystalline structure, and molecular composition of carbonaceous materials. It highlights the limitations inherent in single characterization techniques and underscores the necessity for the integration of multiple techniques to thoroughly analyze the structural characteristics of carbonaceous materials. This research offers significant theoretical foundations and serves as a reference for the efficient processing of carbon-containing refractory gold ores and the precise characterization of carbonaceous materials.

Key words: carbon-containing refractory gold ore; carbonaceous materials; structure characteristics; adsorption mechanism; characterization method