

流体混合作用导致金沉淀机理的实验研究

曾键年¹, 范永香²

(1. 中国地质大学汉口分校, 湖北武汉 430030; 2. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 为了研究流体混合作用导致金沉淀的两种主要机理, 通过简化实验体系、分离影响因素, 分别设计了降温、盐度变化导致金沉淀的模拟实验. 研究表明: (1) 随温度降低溶液的金溶解度也随之降低, 二者之间呈现一种复杂的函数关系; 在 300 °C 左右的温度段, 是金沉淀的一个很有地质意义的温度区间; (2) 含金流体盐度的降低, 引起流体中金的配位基浓度降低, 导致金沉淀; (3) 岩石中发生碱交代有利于金定位富集.

关键词: 流体混合作用; 金沉淀机理; 模拟实验.

中图分类号: P611.5; P618.51 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2002)01-0041-05

作者简介: 曾键年(1956—), 男, 教授, 1998 年毕业于中国地质大学(武汉), 获博士学位, 主要从事矿床学及矿产勘查科研和教学工作. E-mail: zengjin@public.wh.hb.cn

近年来, 国内外在金成矿实验研究方面取得了丰硕的成果^[1], 这些实验成果表明, 通过实验手段来了解成矿过程中金的地球化学行为, 是阐明金矿床成矿机制的有效途径.

由于流体混合时的反应速率比通常意义上的水—岩反应快得多, 造成的沉淀效果也显著得多, 同时其影响范围大、持续时间长, 因此张德会^[2]认为, 几乎所有内生金矿形成过程的金沉淀均有流体混合作用的参与. 流体混合作用主要通过两种机制导致金沉淀^[3]: (1) 热的上升流体与冷的地表附近水体混合, 促使成矿流体快速降温, 造成金络合物解离, 其中温度变化是重要因素; (2) 相对纯的水与盐度更高的流体混合, 使热液系统的配位基浓度降低, 造成金沉淀, 其中盐度变化是重要因素.

为了研究流体混合作用导致金沉淀的这两种机理, 通过简化实验体系、分离影响因素, 分别设计了降温、盐度变化导致金沉淀的模拟实验. 实验中温度、压力、pH、盐度等参数的设定, 根据江西金山金矿床流体包裹体研究资料综合^[4], 该矿床形成于晋宁末期至加里东期, 成矿温度为 370~230 °C, 成矿压力为 $500 \times 10^5 \sim 600 \times 10^5$ Pa, 成矿流体的 pH 值

为 5.3~6.9.

1 温度对金沉淀的影响实验

1.1 实验体系

实验证明, 氯离子比硫离子和碳酸根离子的溶金能力强^[1]. 如 HCl—H₂O 体系在 300 °C 时, 金溶解量高达 $5\,278 \times 10^{-6}$; NaCl—H₂O 体系在 450 °C 时, 金溶解量可达 126×10^{-6} ; 而在 NaHCO₃, S₂ 和 Na₂S 介质中, 金的溶解量相当低, 一般不超过 1×10^{-6} . 大量实验数据显示^[1], 温度对金溶解度的影响很大. 在体积比为 0.1 ml/L 的 HCl 溶液中, 溶解度

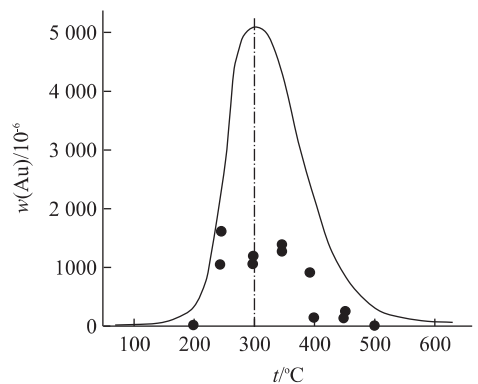


图 1 0.1 ml/L HCl 溶液中金溶解度拟合曲线^[1]

Fig. 1 Curve of gold solubility in 0.1 ml/L HCl solution

收稿日期: 2001-06-27

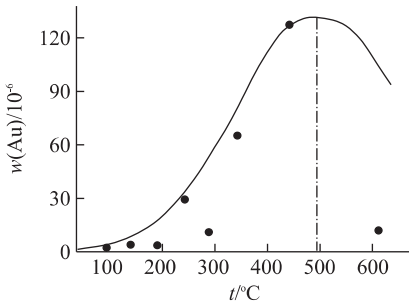
基金项目: 教育部高等学校博士学科点基金资助项目 (No. 9549112); 国土资源部矿产资源量预测及勘查评价开放研究实验室基金项目.

表 1 不同温度下溶液中金的沉淀实验

Table 1 Experiments of gold precipitating in solution under different temperatures

实验编号	高压釜编号	温度/℃	压力/ 10^5 Pa	恒温时间/h	淬火		介质 pH 值		淬火残液 $w(\text{Au})/10^{-6}$
					$t/^\circ\text{C}$	恒温时间/h	实验前	实验后	
JX-Z1	B436	400	500	64	400	/	5.0	6.7	176
JX-Z2	B444	400	500	52	300	16	5.0	6.5	12
JX-Z3	B456	400	500	52	200	16	5.0	6.8	6.7
JX-Z4	1-445	400	500	52	100	20	5.0	6.5	4.0

金质量分数测定:中国地质大学(武汉)化学系中心实验室.

图 2 NaCl-H₂O 体系中金溶解度拟合曲线^[1]Fig. 2 Curve of gold solubility in NaCl-H₂O system

与温度大致具有类似一般概率分布的特点(图 1)。该溶解度曲线在 300 °C 处出现极值,极值两侧呈非对称分布;在温度为 200 °C 和 500 °C 时,溶解度呈突变现象。温度低于 200 °C 时,金溶解量小于 100×10^{-6} ;超过 200 °C 后,溶解量迅速增大,在 300 °C 时达极大值;当温度超过 300 °C,溶解度出现下降趋势,当温度超过 500 °C 时,溶解量只有 100×10^{-6} 左右。与江西金山金矿床的实际地质情况以及流体包裹体测试资料对比,图 1 的拟合曲线不适于本文研究情况。

NaCl-H₂O 体系与上述完全不同(图 2);当温度超过 250 °C 后,直至 450 °C,金溶解度仍处于迅速增长状态。其原因是温度升高有助于 NaCl 的分解,提高流体中配位基浓度,从而促进 Au⁺ 与 Cl⁻ 的结合。图 2 的拟合曲线比较适于金矿床的成矿地质-地球化学特征,特别是与江西金山金矿床流体包裹体的测温资料较为吻合。本文选定实验体系为 NaCl-H₂O 体系。

1.2 实验及认识

实验在莫雷型外加热、内加压自紧式钛高压釜中进行。温度测量应用准确度高、动态响应快的热电偶,采用开关式控温仪自动控制温度;压力控制为内加压方式,通过计算液相体积在高压釜中的填充度实施;试料直接在高压釜内进行实验。

用高纯度的金片(成色 98.60)作试料,NaCl 质

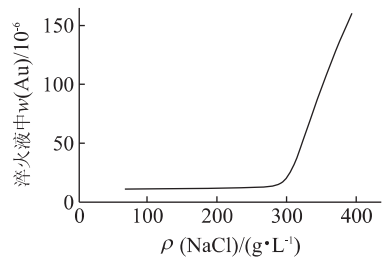


图 3 残液金质量分数与沉淀温度关系曲线

Fig. 3 The relationship curve of gold mass fraction and precipitating temperature in surviving solution

量浓度为 1.5 g/L,溶液 pH 值实验前滴定为 5.0。首先设定在温度为 400 °C、压力为 500×10^5 Pa 的条件下恒温 51 h 溶解金,然后除保留一个高压釜继续恒温 400 °C 外,其余分别缓慢降温至 300 °C、200 °C、100 °C,并在这些温度上恒温 16~20 h,借以模拟自然界的降温(降压)沉淀过程。最后,分别淬火、开釜、取样、送实验室测定残液中金质量分数。结果见表 1。从实验中获得如下基本认识:

(1)温度是影响金沉淀的重要因素。从图 3 示出的实验中温度与残液金质量分数关系拟合曲线,可见并非简单的线性关系,而是一种复杂的函数关系。其残液金质量分数方程可大致简化为:

$$y = \begin{cases} 0.04t - 0.4, & 100 \leq t < 300; \\ 1.64t - 480, & 300 \leq t \leq 400. \end{cases}$$

式中: t 为淬火温度/°C; y 为残溶金质量分数/ 10^{-6} 。

当温度为 400 °C、压力为 500×10^5 Pa 时,推测金的溶解度已达到平衡。李培铮^[1]的金溶解实验,在大致相同的 t, p 条件下,恒温时间更长,但金溶解量与本文相似,佐证这一推测。由图 3 可见,由 400 °C 降温至 300 °C 的过程中,溶液中金质量分数急剧下降,指示出在温度 300 °C 左右的变化,是金定位成矿的一个很有地质意义的温度区段。温度从 300 °C 降至 200 °C 时,溶液中金质量分数从 12×10^{-6} 降到 6.7×10^{-6} ;当温度低于 200 °C 以后,溶液中金质量分数变化很小($6.7 \times 10^{-6} \rightarrow 4.0 \times 10^{-6}$)。

表 2 不同 NaCl 质量浓度溶液中金的沉淀实验

Table 2 Experiments of gold precipitation in solution under different NaCl mass concentrations

实验编号	高压釜编号	温度/℃	压力/10 ⁵ Pa	恒温时间/h	岩石质量/g	$\rho(\text{NaCl})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	介质 pH 值		淬火残液 $w(\text{Au})/10^{-6}$
							实验前	实验后	
JX-B	原始溶液	常温	常压	/	/	/	3.8		1 230.00
JX-Z5	1-475	250	500	70	9.0	2.0	3.8	5.5	64.60
JX-Z6	1-445	250	500	70	7.5	1.5	3.8	5.5	43.10
JX-Z7	H-463	250	500	70	8.0	1.0	3.8	6.0	22.32

金质量分数测定:中国地质大学(武汉)化学系中心实验室.

(2)金的沉淀定位过程,是 pH 值由低增高的过程.每个高压釜中的反应溶液,在加温前滴定 pH 值为 5.0;实验结束淬火后,测定残液的 pH 值,均增高为 6.5~6.8(表 1).从元素地球化学的角度分析,金具有明显的两性元素性质:在酸性和碱性流体中均可迁移,其沉淀往往发生在中性条件下(地球化学中的热力学研究业已证明^[5],含矿热流体的 pH 中值并不与常温水溶液的中值 pH=7 一致,往往随温度增高而减小).因此,当溶液中金开始沉淀时,pH 值增高并向 pH 中值滑动,其地球化学原理是:配位基 Cl⁻ 的释放导致反应 $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ 向形成 HCl 的方向移动,溶液中 H⁺ 离子减少.在自然条件下,由于存在水-岩反应,这种 pH 值增加的速度将会更快.

(3)虽然实验没有设计对 $f(\text{O}_2)$ 的测量,但根据金矿床的流体包裹体成分分析资料,可以推导出 $f(\text{O}_2) = f(\text{pH})$;表明实验体系 $f(\text{O}_2)$ 在实验过程中的变化趋势,是随着 pH 值的增高而由低增高.

2 盐度对金沉淀的影响实验

成矿流体可视为以水为主的多组分体系,NaCl 是成矿流体中最常见的溶质;因此 NaCl-H₂O 体系常被地质-地球化学家看作是成矿流体的模型体系及其边界体系.张哲儒^[6]认为,金在成矿流体中迁移的最重要配合物的结构形式为 AuCl₂⁻.显然,探讨成矿流体中盐度变化引起配位基浓度变化,是导致金沉淀的机理,NaCl-H₂O 体系中 NaCl 含量对金沉淀的影响,是必须考虑的重要因素.

尽管目前在金的成矿模拟实验方面已积累了大量关于成矿体系温度、压力、pH 值等物理化学参数的资料^[7~9],但尚无系统的、可资对比的盐度资料.本文设计了在前述温度对金沉淀影响实验基础上,进一步了解盐度变化时,金从热液中沉淀状况的实验.

实验采用金质量分数为 $1\ 230 \times 10^{-6}$ 的 NaCl-

HCl-H₂O 体系溶液,分别配制成 pH 值为 3.8, NaCl 质量浓度为 1 g/L、1.5 g/L、2 g/L 的 3 种溶液;把江西金山金矿床外围地层中相应含矿层位的岩石样制成小光片,与 3 种溶液一起分别放进 3 个高压釜中,以 250 ℃ 的温度,500×10⁵ Pa 的压力恒温 70 h,然后淬火、开釜、取液,分析测定残液金质量分数,结果列于表 2.

实验前放入高压釜中与含金溶液反应的岩石光片,开釜取出后已形成金矿石光片,其表面可见斑点状沉淀形成的自然金.由于溶液含金量高,开釜后可见釜壁、釜底沉淀有细小金铂.实验残液测定结果表明,随溶液中 NaCl 质量浓度降低,溶液中金发生还原沉淀的比例增高(残液中金质量分数降低).当溶液 NaCl 质量浓度为 2 g/L 时,残液中金质量分数为 64.6×10^{-6} ;当溶液 NaCl 质量浓度为 1 g/L 时,残液中金质量分数降至 22.32×10^{-6} ,几乎仅为 2 g/L NaCl 溶液残液中金质量分数的三分之一.在 NaCl 质量浓度-残液金质量分数图解上,实验结果投点可拟合为一直线(图 4),其函数关系为:

$$y = 42.28\rho_B - 20.08.$$

式中: ρ_B 为溶液中 NaCl 质量浓度/(g·L⁻¹);y 为残液中金质量分数/10⁻⁶.

在同样的沉淀温度、压力下,盐度低的溶液比盐

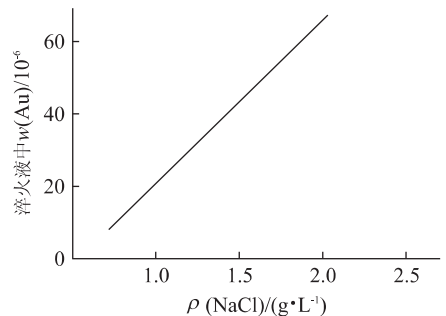
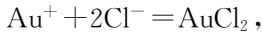


图 4 NaCl 浓度-金沉淀量拟合曲线

Fig. 4 Relationship curve of precipitating-gold mass fraction and NaCl mass concentration

度高的溶液更有利于金沉淀的地球化学机理是构成金—氯络合物配位基的 Cl^- 离子减少时,反应:



化学平衡将向形成 Au^+ 离子的方向移动,溶液中的 Au^+ 很不稳定,很快被还原成 Au^0 ,并被石英、黄铁矿等矿物吸附沉淀,最后经结晶作用形成自然金晶体。

实验证明,当一个高盐度的含金成矿流体从地球深部向表层迁移途中,与一个相对纯的水(例如大气降水)混合,将引起成矿流体的盐度降低,从而降低流体中金的配位基浓度,导致金沉淀。实验结果同样显示出(表 2)在金沉淀过程中,溶液 pH 值由低增高的变化趋势。

3 成矿过程的水—岩反应

上述金沉淀实验表明,当介质的物理化学性质改变(温度降低,pH 值增大,盐度降低),将造成金溶解度的急剧下降,导致金沉淀。本文进一步讨论实验中观察到的水—岩反应现象,及其对金沉淀富集的影响。

在 3 种不同浓度 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,经温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 $500 \times 10^5\text{ Pa}$ 、恒温 70 h 反应的凝灰质岩石光片(样品为取自金山金矿床外围双桥山群上亚群未受矿化影响的岩石),淬火后从高压釜中取出在偏、反光显微镜下观察发现:(1)在 2 g/L 的 NaCl 溶液中,岩石发生强烈钠化,呈褐红色;偏光镜下见沿岩石表面矿物被钠交代,并析出大量铁质;反光镜下,自然金呈浸染状均匀分布,形态多为粒状、短柱状、针状、尖角状和多边形状,粒径约在 $0.005 \sim 0.015\text{ mm}$ 之间,在各种矿物(石英、黄铁矿、钠长石等)表面裂隙、矿物晶隙均有分布。(2)在 1.5 g/L 的 NaCl 溶液中,岩石发生退色化;偏光镜下,原岩中铁镁暗色矿物呈现被交代现象;反光镜下,自然金呈稀疏浸染状分布,且不均匀,形态多为不规则粒状、片状及弯曲状,粒径 $0.005 \sim 0.002\text{ mm}$,大小差别较大,多分布于石英、黄铁矿等矿物裂隙中或矿物晶隙之间。(3)在 1.0 g/L 的 NaCl 溶液中,岩石基本无变化;反光镜下,自然金仅偶见几粒,呈不规则粒状、枝叉状分布于石英裂隙中。

实验中产生的这些水—岩反应现象说明:(1)碱交代有利于金在岩层中定位富集。虽然在 2 g/L 的 NaCl 溶液中,金的溶解度相对最大,但发生沉淀的金可迅速在蚀变岩石中定位富集;而 1 g/L 的 NaCl

溶液中金的溶解度相对最小,由于岩石未发生蚀变,沉淀的金呈絮状物悬浮在溶液中,不能进入岩石定位富集。由此证明蚀变对金矿化的重要性。(2)沉淀于岩石中的金晶体,主要赋存于石英或黄铁矿裂隙中,反映这两种矿物确实是金的良好还原剂。(3)由于实验体系的简化,实验中能观察到的蚀变只有钠化。可以推测,当实验体系进一步逼近自然体系(如 $\text{Si}, \text{Fe}, \text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$ 等参与体系),蚀变将趋于复杂化。

4 结论

(1)温度是影响金沉淀的重要因素,随温度降低溶液中的金溶解度也随之降低,但二者之间并非简单的线性关系,而是一种复杂的函数关系;温度从 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,溶液中金的沉淀速度最快,反映 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度区间,是金沉淀定位的一个很有地质意义的温度段。(2)溶液体系的温度变化,并不是直接导致金沉淀的因素。温度主要影响溶液体系的其他物理化学性质,如 pH, $f(\text{O}_2)$ 等发生变化;而 pH, $f(\text{O}_2)$ 在相当程度上影响金的溶解。故温度对金沉淀的影响可表达为:温度变化→体系物理化学性质(pH, $f(\text{O}_2)$ 等)变化→金沉淀。本文实验中:温度降低→体系 pH 值增高→金沉淀。(3)当高盐度的含金流体与相对纯的水混合,引起含金流体盐度降低,从而降低流体中金的配位基浓度,导致金沉淀。(4)实验过程中水—岩反应现象证明,碱交代有利于金在岩石中定位富集。(5)两项实验的溶液体系分别为 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系,已有资料表明^[10,11],在这样的溶液中金的存在形式主要为 AuCl_2^- 。

实验工作得到中国地质大学(武汉)地球化学研究所的大力支持,韩吟文教授给予了热情帮助,特此致谢。

参考文献:

- [1] 李培铮. 浙江金矿及其形成机制[M]. 北京:地质出版社,1990. 32—40.
Li P Z. The gold deposits and their minerogenetic mechanism in Zhejiang Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990. 32—40.
- [2] 张德会,成矿流体中金属沉淀机制研究综述[J]. 地质科技情报,1997, 16(3): 53—58.
Zhang D H. Review of precipitating mechanism for met-

- als in ore-forming fluid [J]. Geological Science and Technology Information, 1997, 16(3): 53-58.
- [3] 曾键年, 范永香. 内生金矿成矿作用地球化学研究若干进展[J]. 地质科技情报, 1998, 17(1): 55-61.
Zeng J N, Fan Y X. Some new advances in research on the mineralization geochemistry of endogenic gold deposits [J]. Geological Science and Technology Information, 1998, 17(1): 55-61.
- [4] 曾键年, 范永香. 江西金山金矿床成矿流体地球化学[J]. 黄金地质, 2001, 7(1): 26-32.
Zeng J N, Fan Y X. The geochemistry of ore-forming fluid of Jinshan gold deposit, Jiangxi [J]. Gold Geology, 2001, 7(1): 26-32.
- [5] 饶纪龙. 地球化学中的热力学[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 69-72.
Rao J L. The thermodynamics of geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1979. 69-72.
- [6] 张哲儒. 流体的热力学前缘研究[J]. 地学前缘, 1996, 3(3): 80-88.
Zhang Z R. Frontiers-study on the thermodynamics of fluid [J]. Earth Science Frontiers, 1996, 3(3): 80-88.
- [7] Hayashi K, Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl and H₂S-bearing aqueous solutions at 250-350 °C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55(10): 2111-2126.
- [8] Zotov A V, Baranova N N, Dar'yina T G, et al. The solubility of gold in aqueous chloride fluids at 350-500 °C and 500-1000 atm; thermodynamic parameters of AuCl₂⁻ up to 750 °C, 5 000 atm. Geochem Intl, 1991, 27: 63-71.
- [9] Gammons C H, Williams-Jones A E. The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solution at 300 °C: new data on the stability of Au(I) chloride complexes in hydrothermal fluids [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(17): 3453-3468.
- [10] 张惠. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1986. 313-315.
Zhang J. Analysis of rock and mineral [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1986. 313-315.
- [11] 毛华海, 张哲儒. 热液中金的沉淀机理研究综述[J]. 地质地球化学, 1997, (2): 89-91.
Mao H H, Zhang Z R. Study of precipitating mechanism of gold in hydrothermal system [J]. Geological Geochemistry, 1997, (2): 89-91.

Experiments of Mechanisms of Gold Precipitated by Fluid-Mixing Function

Zeng Jiannian¹, Fan Yongxiang²

(1. Hankou Campus, China University of Geosciences, Wuhan 430030, China; 2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Simulate experiments of gold precipitated by lowering temperature and changing salt-content are designed by simplifying experimental system and separating influential factors in order to study two main mechanisms of gold precipitated by fluid-mixing function. The study shows first of all that the Au content in solution is lower with the falling temperature of solution, with a kind of complex functional relationship between them, and 300 °C as the most significant temperature in geology for gold mineralization. Second, lowering the salt content of the Au-fluid reduces the content of complex foundation, and lead to the gold precipitating. Third, the alkalic metasomatism in the rock is beneficial to gold mineralization.

Key words: fluid-mixing function; mechanism of gold precipitation; simulate experiment.