

中国红砷子型金矿床形成的 物理化学条件

梁祥济 乔 莉 王福生 著

学苑出版社



中国红帘子型金矿床形成的物理化学条件

梁祥济 乔 莉 王福生 著

≡k576 / 16

学 苑 出 版 社



中国红砷子型金矿床形成的物理化学条件

著 者：梁祥济 乔莉 王福生
责任编辑：陈辉
责任校对：良丽
封面设计：李戎
出版发行：学苑出版社 邮政编码：100032
社 址：北京市西城区成方街33号
印 刷：人民交通出版社印刷厂印刷
经 销：新华书店北京发行所
开 本：787×1092 1/16
印 张：3.5 插页：4
印 数：0001—0500
版 次：1991年4月北京第1版第1次
ISBN 7-5077-0265-0/TD·1
定 价：7.00元

学苑版图书印、装错误可随时退换。

内 容 简 介

本书通过高温高压实验、密切结合热力学计算和野外地质实际来研究中国红砷子型金矿形成的物理化学条件及其主要围岩蚀变与矿化关系,揭示该类型金矿床成矿的机理。

全书除了前言和结束语外,共分八章。

第一章简要地介绍了金、银的发现和它们在国民经济中的地位,我国古代劳动人民找金、银,炼金、银的经验和炼丹术的主要特点;六十年代以来美国、苏联等世界先进工业国和国内金、银实验研究的进展,取得了一些可靠的实验数据,充实和丰富了金、银成矿理论;最后指出了前人研究的不足之处和我们实验的目的和意义。

第二章简述了红砷子型金矿床所处的大地构造位置和地质背景,矿床和矿体的地质特征,矿石类型及其成分,金、银赋存状态、分布规律和它们的共生组合,含Au、Ag岩石——流纹斑岩、杏仁状安山岩、玄武安山岩、凝灰角砾岩和破碎角砾岩的特征,围岩蚀变——硅化、黄铁矿化和绢云母化等与矿化关系,然后总结出七条的实验地质依据。

第三章介绍了实验样品的采集、制作和成分,反应溶液的配制和应用,实验温度、压力和实验持续时间选择的依据,实验设备——高压釜、控温仪和炉子等的特征和精度,氧化—还原环境和围岩蚀变与矿化关系的实验技术,实验产物——固相和液相的测试和分析的手段,以及实验数据的整理和作图的方法。

第四章系统地叙述了火山岩一次火山岩和构造角砾岩中金、银活化、迁移实验的过程和结果;阐明了不同反应溶液作用于同一种含Au、Ag岩石、同一种反应溶液作用于不同的含Au、Ag岩石的结果和温度、压力、反应溶液的浓度与pH、氧化—还原环境以及实验持续时间等对岩石中Au、Ag活化、迁移的影响;证明了Au、Ag从岩石中活化出来的量是相当可观的,并且它们主要呈氯金、氯银络合物和二硫金、二硫银络合物等形式稳定地迁移。

第五章详细地阐述了硅化、黄铁矿化和绢云母化的围岩蚀变与金、银矿化关系实验的过程和结果;证明了一定程度的单一硅化、黄铁矿化和绢云母化对Au起了富集的作用,它们均等叠加对金矿化不利,无论硅化、黄铁矿化或绢云母化对单一银的矿化都不能起到增富的作用;同时还阐明了黄铁矿化对Au、Ag沉淀成矿作用与反应溶液的pH值密切相关。

第六章研究了金、银成矿作用中某些热力学性质;计算了Au、Ag活化过程中的温度(T)—氧逸度(f_{O_2})—酸碱度(pH)、氧化还原电位(Eh)—酸碱度(pH)—温度(T)—水逸度(f_{H_2O})的关系,求证出Au、Ag活化和沉淀过程中主要反应平衡常数($\log K$)—温度(T)的关系,并作了Au、Ag矿化过程中的 f_{S_2} —T图。

第七章系统地探讨了金、银成矿的物理化学条件;论证了Au、Ag既具稳定性又具活泼性,既亲铁性又亲硫性,既亲酸性又亲碱性是它们活化、迁移和沉淀的内在因素;分析了含Au、Ag岩石的特征,反应溶液的性质,温度、压力、氧化—还原环境等是影响Au、Ag活化、迁移和沉淀的外界条件;揭示了使Au富集的硅化、绢云母化是由 SiO_2 和绢云母吸附作用所引起,使Au含量增高的黄铁矿化则由它的热电性和它含As和Sb之故。

第八章概述了系统的实验,热力学计算和野外地质实际;得出了中国红砷子型金矿床是由于晚期含K、Na、Cl、F、S、Si和 CO_2 等酸性火山气热液沿着近南北向大断裂等构造破碎带上升,与沿途所经过的已固化了的含Au、Ag火山岩和其它含Au、Ag的岩石进行交代,从中活化出Au、Ag随之迁移,最后在构造破碎带中再度集中成矿的结论。最后,提出了找矿、开采和选冶时值得重视的几点意见。

序

金在人类社会是一种十分贵重的贵金属。它不仅是多种现代工业必不可少的元素，也是人类商品社会中最重要造币金属。黄金储备自古以来便被当做衡量财富的标志，黄金饰品更是长期为人类喜爱，经久不衰。

由于黄金特别惹人注目，而且在自然界主要呈自然金产出，因此人类早在5000—6000年前的新石器时代的晚期，便已开始发现和利用黄金。

近年来，世界各地，包括欧、美、亚、非、大洋洲都重新掀起了找金的热潮。我国自建国以来已逐渐形成了一支金矿地质和矿业队伍，使我们跻身于世界产金大国之中名列第七。

近年来，在金矿地质基础理论研究，金矿找矿勘探技术及采选冶炼回收等方面，所取得成就更为显著。但无论从当前和长远来看，我们的工作都还不能满足我国的日益增长的社会主义现代化建设的需要。其中，尤为薄弱的，是金矿成矿的实验研究。

本书是我国第一本金矿成矿实验方面的专著，它补充了当前这方面的空白，是我国这方面一个良好的开端。

全书简明扼要，资料丰富，系统全面，层次分明，重点突出，参考价值很大。

鉴于金银均属铜族元素，在自然界构成完全类质同象系列，金的成色便受同时沉淀的银的影响。故本书所涉及的成矿实验同时兼顾金银沉淀条件的研究。

为使实验更符合自然条件，本书所涉及的成矿实验，不应用人工金、银粉、丝、膜、片，而采用天然矿石与围岩为试料，因此，实验结果更能密切联系地质实际。

此外，由于在自然体系中有多种因素同时起作用，在实验中又同时考虑影响金、银沉淀的多种物理化学参数的变化。

本书所遵循的以上实验方法和技术路线，为本书的一大特色，可供其他成岩成矿实验参考借鉴。它所综合、总结和揭示的规律，对研究金矿成矿理论与找矿实践，尤有参考价值。

本书可供从事金矿教学、科研、生产人员参考使用，相信它在促进我国金矿地质矿业发展上它能发挥它应有的作用。

陈光远教授于中国地质大学（北京）

一九九〇年九月四日

前 言

对于金、银矿产的追求是人类自古以来久盛不衰的一项伟大事业。由于理论和实践技术不断地进步,人们对金、银矿产的探索也不断地深入。本世纪八十年代以来,全世界范围内掀起了寻找黄金的热潮,中国也形成了“黄金热”,几乎全国地质行业都投入寻找黄金的力量。在此过程中,地质工作者们更是不辞劳苦地对金矿进行了地质、岩石、矿床、矿物、地球化学、选冶和分析等多方面的研究。有关金矿研究的文章每年都以惊人的速度增长。仅国内百余种刊物,就发表了上千篇学术论文,为我国扩大黄金产量和储量,充实和丰富金矿的成矿理论作出了很大的贡献。但是,有关金、银成矿实验的文献甚少。近些年来,作者对红砷子型的金矿系统地进行了金、银活化、迁移和围岩蚀变与矿化关系的实验研究,并结合金、银成矿过程中的一些热力学计算等,取得了大量的有理论和实际意义的实验数据。曾在国际地球化学杂志上发表过有关部分此内容的学术论文^[1],引起国内外一些科学家的关注和兴趣。本书前身是“七五”国家科技攻关项目中的一份科学研究报告,专家们在评审中给予很高的评价,并希望尽快出版和读者见面。作者从命伏笔写成此书,献给为中国找金而辛勤劳动作出贡献的地质科学工作者。同时愿此书能起到抛砖引玉的作用,为今后能够看到更多更好的水-岩相互作用实验研究的新成果而高兴。

红砷子型金矿是在1984年秋天发现,也是我国首次发现的该类型矿床。同年辽宁省地质矿产局第四地质大队开始初查。此后几年来该大队的三分队对该区进行了仔细初勘和详勘,探槽、坑道和钻孔揭露了矿床不同部位和深度,取得了许多第一性的宝贵地质资料。与此同时,武警黄金地质研究所、长春地质学院、沈阳矿冶研究所、吉林冶金研究所和辽宁义县黄金公司等单位进行了矿区地质研究和矿石选冶试验,提交了一些有用的研究文献和报告,为作者实验研究工作创造了有利的条件。

红砷子型金矿床是赋存在与晚期火山气热液有关的构造破碎带中,含Au、Ag的围岩为侏罗系上统火山岩一次火山岩。作者在深入矿床野外地质工作的基础上,运用实验岩石学,实验矿床学和实验地球化学的理论和方法,对该类型金矿床的成矿作用,金、银活化、迁移和沉淀等方面进行了大量的模拟实验和热力学性质研究,探讨了该类型金矿床形成的物理化学条件,证实了围岩蚀变中的硅化、黄铁矿化和绢云母化等与金矿化密切相关,揭示了该类金矿床形成的机理,提出了进一步找矿和采、冶的建议,开拓了金、银等金矿床研究与开发的一个新方向。它对我国目前找金具有重要的指导意义。

在本领域研究的整个过程中,中国地质科学院院长陈毓川研究员,地质研究所所长郭云麟研究员等领导给予指导支持和帮助。

在野外工作期间,得到了辽宁省地矿局第四地质大队王盛君、曲佩峰等工程师的大力支持。在实验工作中承蒙中国地质科学院矿床所李鹏九教授(物理化学)和程莱仙高级工程师(化学分析)的指教。实验岩石学、矿物学和地球化学专家周珣若教授(中国地质大学)、施性明副教授(长春地质学院)、曾贻善副教授(北京大学地质系)和金矿地质学、矿床学专家甘源明研究员(中国地质科学院地质研究所),杨岳清副研究员(中国地质科学院矿床地质研究所)对本书初稿进行了详细的审阅,并提出了许多宝贵的意见(有的已修改和补

充，有的由于时间和条件限制，只好待后人予以修正和发展），国内外著名的矿床矿物学家中国地质大学陈光远教授在百忙之中为本书写了序。与此同时，周玉林高级工程师、蒋瑞良和杨崇辉工程师给予多方面的帮助，王清新同志为本书清绘了全部图件，作者在此谨致诚挚的谢意。

梁祥济、乔莉、王福生共同进行了本书中的地质、矿床和实验工作。梁祥济和乔莉参加了地质和实验的整个过程，王福生参加了围岩蚀变与金、银矿化关系部分的实验研究，地质和实验的原始资料整理直至成书均由梁祥济完成。

最后，必须指出，由于仪器设备和作者水平所限，书中错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

梁祥济

中国地质科学院

1990年夏于北京

说 明

为了本书量度、符号、代号等前后一致，简化注解以便使文章精练、清楚、明了，特作以下统一说明：

1. 岩石样品中常量元素和微量元素如 F、Cl、S 等化学分析都以重量百分比(%)作为量度标准；岩石中 Au、Ag 含量和从岩石中活化出来的 Au、Ag 量用 PPm 表示，Au、Ag 在溶液中的溶解度及迁移量以 ng/ml 作为统一标量。

2. 实验中试料称重用克或毫克分别以 g 或 mg 表示；配制反应溶液浓度用摩尔(克分子)浓度以“M”为代号；试料的体积比中以“V”表示体积，如 SiO_2 占试料总体积的 1/2，则写成 $1/2\text{VSiO}_2$ 。

3. Au、Ag 从岩石中活化出来的量简称活化量；Au、Ag 从岩石中活化出来的量占原岩中 Au、Ag 含量的百分比简称活化量(%)；Au、Ag 在溶液中迁移能力(量)简称迁移量；从岩石中活化出来的 Au、Ag 量或析出的 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等量在表格中以“-”号表示，岩石从反应溶液吸入量用“+”号表示。

4. 实验参数中温度用 $^{\circ}\text{C}$ 和 K 表示，压力用帕斯卡 Pa (1巴 = 10^5 帕)，实验持续时间用“t”，小时用“h”符号为代表。

5. 在热力学计算中自由能用大写 F，对数平衡常数用“logk”，温度用“K”，逸度用“f”，活度用“a”，氧化还原电位用“Eh”，溶液酸碱度用“pH”，自由能单位用千焦“KJ”表示。

6. 应用前人资料，难以统一的单位都在图、表下边加以注解或说明。

目 录

序.....	(I)
前言.....	(I)
第一章 金、银实验研究的进展.....	(1)
第一节 金、银的发现和它们的重要性.....	(1)
第二节 古代金、银实验研究的萌芽.....	(1)
第三节 现代金、银成矿实验的进展.....	(2)
第四节 我们的实验目的和意义.....	(5)
第二章 金矿的地质概况和实验的地质依据.....	(6)
第一节 矿区地质背景.....	(7)
第二节 矿床地质特征.....	(7)
第三节 含 Au、Ag 岩石的特点	(11)
第四节 围岩蚀变.....	(12)
第五节 实验的地质依据.....	(13)
第三章 实验的技术和方法.....	(17)
第一节 实验样品.....	(17)
第二节 反应溶液.....	(17)
第三节 实验温度、压力和实验持续时间.....	(18)
第四节 实验设备.....	(20)
第五节 氧化—还原环境的控制.....	(20)
第六节 围岩蚀变和矿化关系的实验技术.....	(21)
第七节 实验产物的测试和分析.....	(21)
第八节 实验数据整理和作图.....	(21)
第四章 金、银活化、迁移的实验.....	(22)
第一节 实验后的样品特征.....	(22)
第二节 不同反应溶液作用于同一种岩石的实验.....	(22)
第三节 同一种溶液作用于不同岩石的实验.....	(25)
第四节 温度对岩石中 Au、Ag 活化迁移的影响	(28)
第五节 压力对岩石中 Au、Ag 活化迁移的影响	(31)
第六节 不同 pH 值的反应溶液对岩石中 Au、Ag 活化、迁移的影响	(33)
第七节 不同浓度的反应溶液对岩石中 Au、Ag 活化、迁移的影响	(36)
第八节 氧化—还原气氛对岩石中 Au、Ag 活化、迁移的影响	(38)
第九节 岩石中 Au、Ag 活化量、迁移量随着实验持续时间的变化	(41)
第五章 围岩蚀变与矿化关系的实验.....	(44)
第一节 硅化、黄铁矿化和绢云母化与金的矿化.....	(44)
1. SiO_2 、黄铁矿、绢云母和玄武安山岩对 Au 的沉淀作用	(44)

2.不同体积比的矿物和安山岩混合物对 Au 的沉淀作用	(46)
3.不同体积比的 SiO_2 和安山岩混合物对 Au 的沉淀作用	(47)
4.黄铁矿和安山岩混合物对 Au 的沉淀作用与含 Au 溶液 pH 值的关系	(49)
第二节 硅化、黄铁矿化和绢云母化与银矿化	(50)
1.不同体积比的矿物和安山岩混合物对 Ag 的沉淀作用	(50)
2.相同的体积比的黄铁矿和安山岩混合物对 Ag 的沉淀作用与 AgNO_3 溶液 pH 值的 关系	(50)
第六章 金、银成矿作用的某些热力学性质	(54)
第一节 Au、Ag 活化过程中的温度(T)—氧逸度(f_{O_2})—酸碱度(pH)的关系	(55)
第二节 Au、Ag 活化过程中的氧化还原电位(Eh)—酸碱度(pH)—温度(T)—水逸 度($f_{\text{H}_2\text{O}}$)的关系	(58)
第三节 Au、Ag 活化和沉淀过程中某些反应平衡常数(logk)—温度(T)的关系	(59)
第四节 Au、Ag 矿化过程中硫逸度(f_{S_2})—温度(T)的关系	(61)
第七章 金、银成矿的物理化学条件	(64)
第一节 金、银活化、迁移、沉淀的内在因素	(64)
1.Au、Ag 稳定性和活泼性是 Au、Ag 活化、迁移和沉淀的重要因素	(64)
2.Au、Ag 亲铁性和亲疏性对 Au、Ag 矿化的影响	(65)
3.Au、Ag 既亲酸又亲碱性对 Au、Ag 活化、迁移和沉淀的影响	(65)
第二节 金、银活化、迁移和沉淀的外界条件	(67)
1.含 Au、Ag 岩石和反应溶液	(67)
2.温度(T)和压力(P)	(68)
3.反应溶液的浓度(C)和酸碱度(pH)	(69)
4.氧化还原环境和溶液酸碱度(pH)	(70)
5.温度(T)、酸碱度(pH)和氧逸度(f_{O_2})或硫逸度(f_{S_2})	(72)
6.氧化还原电位(Eh)、溶液酸碱度(pH)、温度(T)和水逸度($f_{\text{H}_2\text{O}}$)	(74)
7.压力梯度(P_g)、岩石渗透率(K_{sp})和溶液酸碱度(pH)	(75)
第三节 围岩蚀变中 SiO_2 、绢云母和黄铁矿对 Au、Ag 的吸附作用	(76)
1. SiO_2 对 Au 的吸附作用	(76)
2.绢云母和高岭土对 Au 的吸附作用	(76)
3.黄铁矿化使金富集的原因	(77)
4.影响 SiO_2 、绢云母和黄铁矿对 Au 的吸附作用的主要因素	(78)
第四节 CO_2 、 P_{CO_2} 对 Au、Ag 沉淀作用的影响	(80)
1. CO_2 来源和它与 Au、Ag 在溶液中迁移形式	(80)
2. CO_2 和 P_{CO_2} 在金、银成矿中的作用和影响	(81)
第五节 金、银成矿作用不一致的原因	(81)
1.金、银各具不同的固有性质	(81)
2.金、银矿化的物理化学条件的差异	(82)
第八章 实验的结果在地质上的意义	(84)
第一节 红砷子金、银矿床形成的机理	(84)
第二节 值得找矿、采矿和选冶时注意的几点建议	(85)

结束语.....	84
参考文献.....	87
图版和说明.....	(90)
英文摘要.....	(96)
英文目录.....	(99)

第一章 金、银实验研究的进展

自古以来，金就是所有元素中最受人类珍贵的。银仅次于它。

第一节 金、银的发现和它的重要性

黄金是人类开宗以来的第一种金属，距今已有六千多年的历史。在公元前3900—前2000年铜器时代，世界上许多国家和地区，如埃及和印度等就有开采和冶炼黄金的记载（The chamheis of mines journal 1980.6.）。1980年美国《读者文摘》年鉴报导，在古代和中古时代的炼丹术士，发现了金，银，锡，碳，硫，铁，铜，锌，砷，汞，铅和铋等十二种元素，其中金、银排在第一位和第二位。在我国金的发现晚于铜，金的开采大约在夏代，距今有四千多年的历史。《中国通史》中的记载，在战国时期（公元前475—前221年），黄金已发展为货币。此后，世界各国出现淘金热和采金热。金在自然界中多呈自然金状态存在，它不易氧化和腐蚀，比重又大，看起来金光灿灿，但很少见。银虽然不如金，但它常和金一起出现，光泽白亮。因此，人们把它们作装饰，制货币，把它们用来衡量国家富穷的财富，又把它们作为结算国际账目的不朽通货。随着人们对金、银物理化学性质的了解，逐渐把它们用到工业和科学技术重要的部位上去。近二十年来，世界上对金的找矿和探矿的不断扩大，对于金矿床成因的研究范畴，从单一的成矿作用逐渐扩大到与成矿地质作用相结合。据了解，目前世界上铀金砾岩型金矿占世界金矿总储量60%，其次为太古代绿岩型金矿占13%。根据1986年资料，美国黄金储备8220吨，西德2925吨，瑞士2603吨，法国2559吨，中国几百吨。世界矿山银产量长期以来大约75%—80%是作为有色金属矿山副产品回收的，而产自银矿石的银产量仅占总产量的20%。八十年代以来，人们的注意力逐渐转向“中生—新生代火山—次火山岩浅成热液型银、金银矿床”。该类矿床主要沿环太平洋火山活动带分布，以美洲分布最广。著名的美国内华达州西部的科姆斯托克矿床是其中之一。该类矿床虽然品位较低或不很稳定，但规模大。因此，世界银产量逐渐上升，年增长率约4~6%。据1984年报导，世界矿山银产量：墨西哥2022吨，秘鲁1776吨，苏联1599吨，美国1483吨，加拿大1253吨，澳大利亚1042吨。我国银产量居世界22位，严重供不应求。因此，金、银在我国仍属急需短缺的矿种。近几年来，国家花大量的经费找金。现在，我国金、银矿床远景区不断扩大，找矿的标志势必总结的更多，更细，更具体。但对金、银矿如何形成？对它们形成机理进行实验研究仍然考虑很少。这是个提供找矿的理论前提，仍然是当前国内外地学界急待深入研究的重要课题。

第二节 古代金、银实验研究的萌芽〔2〕〔3〕

金、银选冶实验在我国开始最早，在春秋战国时期就出现了炼丹术，到了东晋南北朝得到了蓬勃的发展。古人云“真金不怕火炼”，民间语“白银鉴别毒品”，一直流传到今。这说明了我国劳动人民从实践中懂得了金、银具体特殊性质的哲理。据隋书地理志记载，我国

山金以山东最为有名，其中招远、栖霞和莱阳三县皆盛产黄金。砂金以云南丽水（今名金沙江）和黑龙江的漠河最富。后汉郡国志言：“银盛产于滇”。诸葛亮云：“汉嘉金（四川，雅安）朱提银（四川，宜宾）采之不足（完）以自食”。其次为广东。同时也指出金、银的产状、品位、赋存状态和实验技术。如四川金县（今番罗入瓦山和云南金沙江交界处）产金成粒，刺雀瓦山产碎金（元史地理志）。鄱阳乐安（今江西德兴）出黄金，“凿土十余丈，披沙所得，大如豆，小如粟米。”（黄氏逸书丛考册七三引晋书地理志）。山东金山（金乡县）江苏金山（吴县境内）“凿石得金，因易今名”（黄氏逸书丛考册七三引晋书地理志）。白登山（今大同东）“有银矿，八石得银七两”（魏书卷110食货志），“潞水，出潞山（今四川绵阳县东五里）水源有金银矿，洗取火合之，以成金银。”（水经注卷三二）。宋书卷九二徐豁传中指出东晋南北朝时山东开采金、银具有一定规模，“银民三百户”，“金户千余家”。当时统治者也很重视，如山东昌阳县（今莱阳县）东140里的黄银坑产金银，隋开皇十八年牟州刺史辛公义于此坑冶铸得黄银（指金银矿）（元和郡县志），虽然当时政府严禁私人开采冶炼，但民间私人冶铸也很发达。“有私养……金、银工巧之人，在其家者，皆遣诣宫曹，不得客匿。”（魏书卷四，世祖纪下）。宣和元年，“又准民间开采，”石泉军（今北川县）江溪砂矿金（砂金）许民，随金脉采立课额，或以分数取之（宋史食货志）。早在战国时期就总结出了金、银分布，共生组合和找矿标志。山海经曰：“岷山（四川）其上多金玉，其下多白珉（银，铅）”。《管子·地数篇》书中写道“山上有赭者，其下有铁；上有铅者，其下有银；上有丹砂者，其下有黄金；上有慈石者，其下有铜金。此山之见荣也”。由此可见，我国古代劳动人民对金、银的寻找很重视野外产状、赋存状态，品位等和简单的实验相结合，在发现和开采中总结金银分布规律，至今仍是产金要地和仍可作找矿标志。如山东招远金矿仍是我国最大的产区。

这里特别指出的古代炼丹术就是金、银成矿实验的萌芽，在我国具有悠久的历史，随后不断地发展。1943年人们发明了用氯化钾溶液来“砂里淘金”（活化）。尔后，又知道水银来溶解金。后来又成功地用王水溶解金，使它们成为氢金氯络酸。人们通过实验也逐渐知道银的特性。它不易氧化，但硫和硫化氢会使它变黑。能杀菌。它的化合物一氯化银是作感光最好的材料等。古代炼丹术有三个特点，是我国宝贵的财富，需要我们继续发扬。

1. 炼丹术者（实验工作者）经常到深山峻岭采集药石（矿石），观察和记录金、银野外地质，产状等，这给后人留下了实验和野外地质工作相结合的研究途径。

2. 合丹的原料（实验配制的试料）、有植物、有矿石、不断进行各种矿石化合试验，积累了数据和资料，这对后来我国合金的知识和技术作出巨大的贡献。

3. 除了合丹外，炼丹术者（实验工作者）进行另一项的重要的研究，也就是试图将贱金属转变为金、银贵金属；即所谓黄白术。这种试验为后来我国丰富了合金和镀金的知识。

对于炼丹术的确实的实验程序有待深入研究。

第三节 现代金、银成矿实验的进展

世界金矿主要分布在南非、苏联、美国、加拿大和巴西等国，而银的储量以苏联、加拿大和美国最大，三者合计占世界总储量的58%。先进的工业国不但对金、银勘探和开采很重视，而且对于金、银成矿理论的研究给予巨额的投资，尤其是苏联近二、三十年来积极开展对金和银成矿实验，取得了一些有意义有价值的实验数据。欧美一些国家也有部分地质学家

从事金、银实验工作。我国近十年来为了配合国家找金,才零星地开展有关金、银成矿的实验。

六十年代末, H. C. Helgeson (1968)^[4] 结合含金黄铁矿的石英脉型的金矿, 用实验和热力学方法研究了金主要呈 AuCl_2^- 形式, 在高度氧化的酸性溶液中迁移。七十年代中叶苏联 H. B. Валор, (1975)^[5] 在高温高压下进行 $\text{Au-H}_2\text{O-SiO}_2$ 体系的实验研究, 查明了 Au 在 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 千巴, $T = 200^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ 的条件下的含 SiO_2 的 NaCl 水溶液中被 SiO_2 所吸附, 呈溶胶形式迁移。在 20%—当量 NaCl 水溶液中, SiO_2 是 Au 的最好吸附剂。接着 H. H. Валонова (1977)^[6] 进行 Au 在 NaOH 碱性溶液中的实验, 发现了 $\text{pH} = 12$ 时, Au 呈羟基络合物 AuOH° 和 Au° 存在, 而在 $\text{pH} > 12$ 溶液中, 金呈 $\text{Au}(\text{OH})_2^-$ 形式迁移和呈 Au° 沉淀。M. D. Barton (1980)^[7] 从事 Ag-Au-S 体系的实验研究得到 $\text{Ag}_2\text{S-Au}_2\text{S}$ 和 Ag_3AuS_2 及 AgAuS 形成的物理化学条件, 总结出形成这些 Au、Ag 硫化物的硫逸度的公式。M. C. Сахарова (1981)^[8] 实验研究了在 $50 - 250^\circ\text{C}$ 范围内, 在 $\text{HAuCl}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ 体系中, Au 和 Ag 随着溶液 pH 值的升高却降低了沉淀的成色, 尤其在 $\text{pH} = 5 - 7$ 时, Ag 的沉淀数量大。H. H. Варанова (1981)^[9] 在 $\text{Au-Cl-S-Na-H}_2\text{O}$ 体系的实验中得出随温度升高, Au 的溶解度增大的结论。A. M. Плюснин (1981)^[10] 在实验证明含金硫化物在氧化时, Au 主要呈硫代硫酸盐的络合物形式迁移。T. A. Григорьева (1981)^[11] 在实验时发现在 NaOH 溶液中锑, 砷硫化物量增大, 金的溶解度可以增加 2—3 个数量级。I. M. Seward (1982)^[12] 实验和讨论了在硫化物热液中, 金呈 $\text{Au}(\text{HS}_2)_2^-$ 形式迁移及 P、T 和 pH 值的物理化学条件, 并指出了金的沉淀是由还原硫的活度变小, 温度下降, CO_2 逸出和 pH 增高而引起。И. В. Матях (1982)^[13] 实验资料反映了石英中自然金是先由金离子被石英吸附, 后由石英重结晶析出了金形成的。Л. Г. Палмова (1982)^[14] 对溶液中金氯络合物物理化学性质的实验时指出, 金以氯络合物形式搬运, 在高温、酸性介质、氯离子活度高和氧化条件下是最有利的。В. К. Козлов (1983)^[15] 在实验报告中指出单质银在 NaCl 或 HCl 水溶液中呈水溶胶状态的银质点迁移和沉淀以及氧化银 (Ag_2O) 和 Ag(I) 的羟基络合物在水溶液中的热力学性质, 并计算出各自反应平衡常数。A. Г. Миренов (1983)^[16] 借助放射性同位素 ^{195}Au 研究了不同热电性质的黄铁矿对金的吸附作用, 这种吸附的根本原因是由黄铁矿中所含的砷引起。H. H. Варанова (1983)^[17] 的实验证明了金的溶解度随氧化程度增强而增加。A. Ф. Коробейников (1983)^[18] 研究的砂卡岩金的富集形式, 建立了金矿床交代作用分带性的模型。M. M. Константинов, (1984)^[19] 利用物理化学的实验数据, 分析了金、银矿化局部控制因素对金、银共存和分离的影响。A. B. Зотов (1985)^[20] 实验测定的 $250 - 300^\circ\text{C}$, $\text{AgCl (固)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 和 $\text{AgCl (固)} = \text{AgCl}^\circ$ (溶胶质点) 的溶解度和它们反应变化的热容 (ΔC_P°)。B. Л. Колотов (1985)^[21] 用实验证明了在 $300 - 500^\circ\text{C}$ 和 $500 - 1500 \text{ atm}$ 下 $f_{\text{O}_2} = 10^{-24} - 10^{-16}$ 的实际地球化学中, Au 呈羟基络合物 $\text{Au}(\text{OH})^\circ$ 形式迁移, 其溶解度可达 $10^{-7} - 10^{-5}$ 摩尔/升, 足够保障工业矿床的形成。E. A. Иванова (1985)^[22] 通过三价金的氯络合物在 Al_2O_3 、 SiO_2 和高岭土上被吸附的实验, 查明 Au^{3+} 氯金络合物被吸附的特征和可观的吸附量 $10^{-4} - 10^{-5}$ 摩尔/克。虽然, 比在赤铁矿上被吸附低 2—1 数量级, 但也足以形成金的工业矿体。O. F. Rohert (1985)^[23] 研究了溶液中 SiO_2 的溶解度和 Au 的关系, 得出了硅氧矿物的产生是金沉淀的指示剂。П. С. Глюк (1985)^[24] 制作含金量低于克拉克值的粉末状花岗岩放在含金高的泥质页岩、凝灰质页岩、砂岩和石英岩(研磨至粒度为 $0.1 - 0.2 \text{ mm}$) 上下部的分层岩石柱内, 在具有热梯度条件下的 NaCl 水溶液中进行实验, 结果出现了岩柱下部发生了钠长石化, 而上部则出现硅化, 中部页岩和砂岩发生了再结晶, 碳酸盐层全部溶解, 金就富集在溶解掉的碳酸盐层上。H. B. Нестеров

(1985)^[25]总结了金矿床表生富集的实验结果是1)在常温常压下随着溶液中 FeCl_3 的浓度增加, Au 从矿石中活化出来的量也增加, 而银从矿石中活化出来的量反而减少; 2)在酸性溶液中黄铁矿和硫代硫酸钠存在时大大地增加了金的溶解度; 3)在 $\text{pH} = 1 - 7$ 的范围内, 就沉淀而论, 金占第一位, 黄铁矿占第二位, 石英和褐铁矿为第三, 被吸附在石英、褐铁矿和黄铁矿表面的金, 用 H_2O , $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaCl}$, 都可以从使石英、褐铁矿表面的金几乎全部被解脱(87—99%), 但从黄铁矿表面析出却很少(16—31%)。M. C. Сахарова(1986)^[26]研究在100—250℃时含 $\text{HAuCl}_4 + \text{AgNO}_3$ 的 NH_4OH 水溶液中, 温度对自然金成分影响表明, 随着温度降低, 尤其在100℃以下 Ag 比 Au 沉淀快, 使金成色降低的原理。Per. Nysten(1986)^[27]针对火山成因的含金、银、汞的硫化物矿床, 进行 Au—Ag—Hg 三元系的实验研究, 发现了自然金是由方锑金矿分解而形成($2/3\text{AuSb}_2 + \text{S}_2(\text{气}) = 2/3\text{Au} + 2/3\text{Sb}_2\text{S}_3$)。一九八七年我国樊文玲^[28]用实验方法研究了层控银矿床中金—银系列矿物形成条件, 证明了在氧化的酸性氯化物溶液中金、银不能很好地同步活化, 但又能呈氯金和氯银络合物在同一溶液中搬运、富集。而氯金络合物只在 $\text{pH} \leq 3$ 时稳定, 当 $\text{pH} \geq 4$ 时的200—400℃范围内发生活化水解, 氯银络合物在该温度范围内的酸性溶液中较稳定。温度和氧化还原电位降低导致自然金和自然银沉淀。同时还发现了有黄铁矿和黄铜矿存在时对氯金络合物沉淀影响很大, 对氯银络合物却不起什么作用。而有方铅矿存在时对氯金、银络合物稳定性影响最大, 在200—400℃范围内, 二者都沉淀完全。A. M. Портнов(1987)^[29]在测定含金、银石英脉接触带附近 CO_2 含量的变化时, 得出了高的 P_{CO_2} 很大程度上决定着热液酸度和 Au、Ag 及其他金属络合物在酸性溶液中稳定迁移的能力, CO_2 耗损与碱金属首先是 K 的活度增加, 溶液的碱化作用, 可溶解的 Au、Ag 络合物大量沉淀的结论。因此, 认为在金、银矿床地表附近 P_{CO_2} 是金迁移和沉淀的因素。刘英俊等*(1987)对金成矿实验研究, 发现了赤铁矿、粘土矿物和 SiO_2 是金的吸附剂, 其中赤铁矿在各种酸碱度条件下, 吸附金的能力为首, 同时还指出在弱酸、高温下, 金呈氯络合物和碳酸络合物形式迁移, 而在碱性、低温下金则呈硫络合物形式搬运。蒋敬业*(1987)对金在火山岩中活化和迁移的实验, 结果表明含 Au 高的火山岩在500巴压力和300—500℃温度的条件下的含 Cl^- 、 S^{2-} 和 HCO_3^- 的变质热液作用, 可以从岩石中浸取出50—80%的金进行搬运。K. L. Brown(1988)^[30]针对新西兰含金的地区中金在热水溶液中沉淀的动力学研究, 他在250℃时 $\text{Au}(\text{C}) + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 1/2\text{H}_2$ 达到平衡的溶液中加入 HCl , 加速了金的沉淀, 加入 O_2 , 开始时金的溶解度增加4倍, 但很快96%被沉淀下来。如果减压时 Au 的溶解度先有所增加, 马上就降低。而银却不一样, 其溶解度先猛增, 然后微有降低, 但比先前还高许多。总体说明了金的沉淀随着压力减低而增加, 而银的沉淀却随着压力降低而变化不大。D. M. Shenberger 和 H. L. Barne(1989)^[31]研究了金在150—350℃的含硫化物水溶液中的溶解度。他们在论文中指出, 在350℃时近中性的含0.66M H_2S 和0.28M NaHS 的溶液中测出金的最大溶解度为7224mg/kg H_2O , 并计算出这个 $\text{Au} + \text{H}_2\text{S}(\text{液}) + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 1/2\text{H}_2(\text{气})$ 的反应的平衡常数(150°—350℃)和阐明了由于 pH、氧化还原电位的变化和溶液中硫化物活度的降低, 导致了金沉淀的结果。

* 刘英俊等, 金的成矿实验研究(摘要) 1987

** 蒋敬业, 金在变质作用中活化、迁移的实验研究(摘要) 1987

第四节 我们的实验目的和意义

综上所述，前人通过各种途径和方法对金、银进行实验研究，取得了许多可靠的有意义的数据，对于解释金、银成矿地质现象和探讨它们成因提供了一些理论的依据。但是仍然存在着三个问题：

1. 他们大都以金片和银片、金丝和银丝、金粉和银粉以及金膜和银膜作为实验的试料，在溶液中进行溶解度的实验，但与自然界中金、银从岩石活化出来的复杂过程有一定的差距；

2. 所做的实验结果大都是单参数变化，分析金、银成矿的物理化学条件时常常是孤立的、片面的；

3. 金、银成矿与围岩蚀变关系的实验文献，至今见到甚少。

鉴于上述不足之处和尚未解决的问题，我们试图在前人工作的基础上，以我国首次发现的红砷子型金、银矿床为例，采用矿区主要的含 Au、Ag 岩石作为试料，系统地通过实验和热力学研究来探索：

1. 金、银从岩石中活化，迁移和沉淀的物理化学条件；

2. 金、银矿化和围岩蚀变的关系以及它们之间的内在联系；

3. 金、银活化、迁移和沉淀反应中热力学性质的研究；

4. 揭示金、银成矿机理，提供找矿、采矿和选冶的理论依据。

目前，我国正在寻找黄金，我们的实验结果势必对于寻找更多的金、银矿床，特别是对同类型矿床和隐状矿体的探查有着重要的意义。从而对我国的国民经济发展将会起到积极的作用。

第二章 金矿的地质概况和实验的地质依据^{[32][33]}

矿区所处大地构造位置为阴山沉褶带中段东端与大兴安岭——太行山新华夏系构造隆起带交接部位的一个构造盆地之西南缘。该盆地为向西南倾伏的向斜盆地，宽20~30公里，长140公里，面积3300km²之多。构造线呈北东向。火山活动由南西向北东发展。从晚侏罗世开始到早白垩世结束，延续6千多万年，共分三个旋回^{*}。从下而上是(1)义县组(J_{3y})由一套灰黑色玄武岩夹玄武质凝灰岩(下部)，灰紫色安山岩夹安山质角砾岩、集块岩(中部)和英安岩、流纹岩(上部)所组成，主要分布在盆地的西南部，厚达3107米；(2)建昌组(J_{3jn})岩性复杂，厚度变化大。主要由一套英安和流纹质火山角砾岩(下部)和安山质含集块角砾岩夹凝灰质砾岩及粉砂岩(上部)所组成，呈条带状分布在向斜盆地的西北翼，平均厚度为664米；(3)召都巴组(K_{2h})岩性单一，为英安岩，厚1542米，仅在盆地西南端大石堡一带出露，呈角度不整合覆盖在晚侏罗世地层之上(图1)。

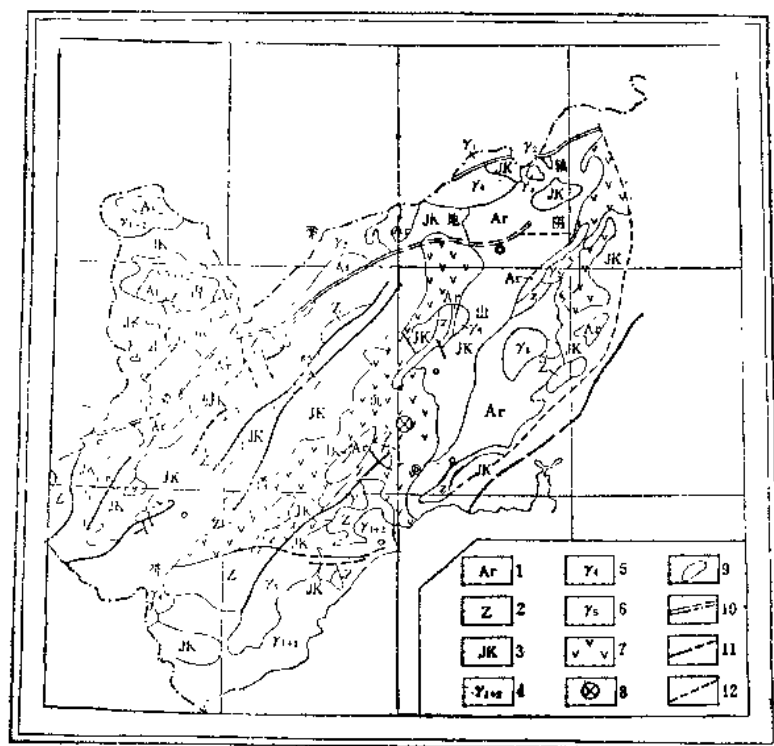


图1 红砬子地质构造略图

Fig.1 Sketch map of geology and structure of Honglazi in China

1-太古界；2-震旦系；3-侏罗-白垩火山岩系；4-前震旦纪花岗岩；5-海西期花岗岩；6-燕山期花岗岩；7-火山岩；8-红砬子矿区；9-地质界线；10-证实和推测深大断裂；11-证实及推测大断裂；12-证实及推测一般断裂；(在辽宁省地质局科研队1982年资料基础上，根据李星云(1981)和陈荣度(1986)的资料进行部分修改。)

* 中国地质科学院地矿所，辽西若干中生代盆地火山岩系地层岩性概述，1978年。