

金银矿产选集

第八集

冶金工业部 黄金情报网
冶金工业部长春黄金研究所
中国有色金属 吉林矿产地质研究所
工业总公司

一九八七年九月

89年8月2日

目 录

- 1、找金矿床的地质标志 张振儒 陈伟 (1)
2、风化壳型金矿床成矿机理的探讨 林文通 (5)
3、浅论我国金矿床的找矿类型 孙培基 (15)
4、金矿床中成矿溶液对金成色的影响以及金矿物形态的模拟实验研究
..... 杨思学 (18)
5、内生金矿床中黄铁矿的标型特征及其成因意义 黄绍峰 (25)
6、金的找矿方向及找矿方法 程向东 (35)
7、论金银矿物的分带性与金银的演化规律 赖乙雄 陆仲和 (39)
8、关于金的岩石地球化学背景及异常划分问题 周平 (43)
9、表生环境中金的迁移形式 王曼云 (47)
10、综合信息预测方法在预报金矿靶区方面的应用 李忠 (53)
11、金矿的控矿构造概述 胡家杰 程小久 曹兴男 (59)
12、金矿的蚀变种类和强度的研究 魏富有 (63)
13、金的粒度特征 周国华 陈代忠 (66)
14、从金的供需看发展黄金生产的紧迫性 郭贤才 (74)
15、华南地壳构造演化与金矿区域分布 汤加富 符鹤琴 黄绍峰 (87)
16、华南某幔源热液金矿带的成矿特征和成因 王执均 (96)
17、美国科罗拉多州浅成火山热液型金矿的地质特征和研究方法
..... 徐国凤 蔡长金 胡晶美 (105)
18、黑龙江省第四纪砂金矿形成演化模式 孙国璋 (116)
19、黑龙江团结沟金矿叠加成矿问题探讨 刘文达 (133)
20、吉林省砂金采掘史研究及其找矿意义 吕衍明 谭国 韩庆华 (142)
21、对吉林“石棚沟—夹皮沟—金城洞金矿带”成矿地质条件的探讨
..... 胡安国 (150)
22、吉林金厂沟金矿成矿地质特征及矿床成因 卞伟国 (158)
23、辽宁西部中生代火山热液型金矿成矿规律的初步探讨 高恩忆 (166)
24、河北省青龙—宽城一带燕山期花岗岩类小侵入体的某些岩石地球化学特
征与金矿化的关系 曲之义 冀天方 (173)
25、山东上庄岩体与北截岩体的成矿特点 赵信 (190)
26、山东招掖金矿带物化探方法的应用及找矿效果 张德宏 (193)
27、山东胶东焦家式金矿与玲珑式金矿的成因联系及找矿方向
..... 刘成刚 庆承松 (203)

- 28、河南祁雨沟金矿金属矿物组合特征及其成因意义 罗振宽 关 康 王曼祉 王传泰 (215)
29、山西晋东北尧峪—伯强矿带岩金矿的找矿矿物标型 景淑慧 (222)
30、湖南东部金矿床成矿条件的初步研究 张湘炳 李志纯 董 平 (226)
31、江西“金山式”金矿地质特征成因探讨 张 华 李永芬 (239)
32、广西桃花金矿矿物包裹体液相成份研究方法及其地球化学意义
..... 刘敏韬 曹 辉 (249)
33、广西某金矿化探新方法试验研究及其应用 黄乃培 (254)
34、广西桂西北及其邻近滇、黔地区层控金、金锑矿床地质特征及找矿方向
..... 于志科 (261)
35、广东河台式金矿床特征及其成矿作用
..... 邓 琦 杜金龄 姚德贤 郭一曲 曾令初 (270)
36、我国新类型金矿—四川偏岩子金矿中金的赋存状态和金及氟镁石成因
机制探讨 帅德权 毛玉元 陆 彦 罗鸿书 (280)
37、巴布亚新几内亚波格拉金矿床 A.W.Fleming 等 (286)
38、论巴西中东部地区太古代金的成矿作用 A.伯纳斯科尼 (307)
39、热液喷发机制和热泉金矿床 卡尔.E.尼尔逊和大卫.L.吉尔斯 (315)
40、美国内华达州科莫矿区含金银石英脉和与其相关火山岩中的铊
..... P.J.马萨、莫哈梅德、伊卡马德丁 (321)
41、火山成因富汞硫化物矿床中金的研究 P.奈斯特恩 (327)

找金矿床的地质标志

张振儒 陈伟

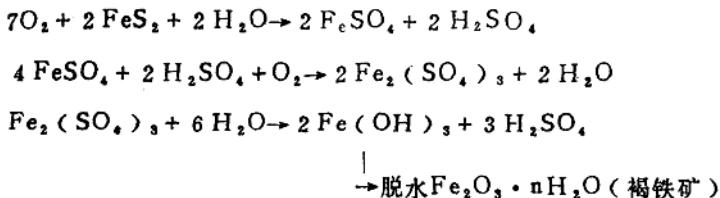
(中南工业大学地质系)

一、前言

随着国民经济建设的蓬勃发展，金在工业上的用途愈来愈广，如人造地球卫星的金属帽及零件、电算的高速开关，紫外线红外线的滤光器等。由于金的反射率高(94.4%)，故国防上用作防御导弹及热辐射，金的同位素 Au^{198} 用于治疗癌症，陶瓷工业、钟表等也无不用到金，因此，金的需求量日益递增，故目前急需一种行之有效的找金矿方法来为之服务。因为每一种金矿都是在一定的地质条件下产出的，其可承受一定条件的控制。因此，要有效地寻找出金矿床，摸索出一种良好的找矿方法，首先要对金矿床的形成条件、成因类型、次生富集规律等进行系统而深入的研究是必要的。作者从教学、科研、生产出发，收集了找金矿的标志，现总结如下，供同行们参考。

二、找金矿床的地质标志

1. 露头标志：一般含金石英脉的地表露头标志是有许多空洞的锈石英，石英为烟灰色、黑色或蔷薇色，破碎且裂理发育，伴生矿物主要为硫化物（黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等）。在露头上，由于硫化物遭受风化，淋滤作用，而产生铁染，并留下许多空洞。这就是造成空洞锈石英标志的原因，其机理可用下列反应式表示：



2. 地层标志：大量的资料表明，多数金矿床都有层控性，受一定层位（或矿源层）的控制，例如，山东胶东地区的焦家、招远金矿的矿源层就是太古代的胶东群（其金含量为23.60PPb，是地壳金含量的5.9倍），湘西金矿赋存于板溪群马底驿组（Pt₂m）紫红色板岩的中上部，含金为0.33ppm，较一般板岩（Au=0.004ppm）高出82.5倍，可见矿源层是寻找金矿的重要标志。

在前寒武～中生代的老火山带，应该注意绿片岩相，它是太古代含金石英脉矿床的

主要矿源层，而矽卡岩型的金矿床则应该注意发育有灰岩、白云岩、钙质砂页岩等易交代的岩石围岩。含 FeS_2 的黑色页岩和泥质岩以及火山岩是含金、银矿化的原岩。而在含硫化物的沉积岩区，尤其是含碳的碳酸盐岩层则应注意寻找卡林型金矿，因为卡林型金矿的围岩都是含碳粉砂质灰岩夹碳质薄层页岩互层。

3. 岩浆岩标志：岩浆岩能作为金矿的找矿标志，可从两方面来理解，在时间上，金矿的矿源层的原岩往往都是海底基性火山喷发岩，如山东的胶东群。在空间上，金矿化常与矿浆的侵入有一定的成因联系，金矿往往产于中～酸性岩浆发育的地区，例如焦家金矿产于玲珑闪长花岗岩体的边缘，广东河台金矿产出于五村混合闪长岩的边缘。正因为岩浆岩与金矿化的关系复杂，因此，关于岩浆岩成矿专属属性的问题看法不一，艾孟斯（1937）强调金矿与花岗岩株和小岩基的顶部有关，洛日柯夫（1974）则认为金与小侵入体有关；维尔乔、派克等认为金矿床与超基性岩有关，主要依据这些超基性岩金的克拉克值较高；博依尔则认为金矿床与斑岩有关，特别是含 FeS_2 的斑岩有找矿意义，而伊万金等（1972）认为金与花岗闪长岩、石英闪长岩有关，这与我国大多数金矿的分布实际相一致。

4. 构造标志：众所周知，大多数内生金矿床都受构造的控制，因为金矿化除了要有有利的岩性之外，还要有有利的空间，而构造则为金矿化提供了有利的空间，尤其是线性构造，例如湘西金矿的矿脉控制于层间剥离构造的断裂带内，山东玲珑金矿床控制于破碎带内，广东河台金矿控制于韧性剪切带内，故成矿构造是形成金矿床的重要条件之一，因为它为矿液的运移和沉淀提供了空间场所，所以在找矿时就应该注意导矿构造和容矿构造，尤其要注意断裂、节理的交汇处，断裂、节理的膨胀部位、层间剥离构造等。

5. 地貌标志：在地貌上金矿化往往与线性体有关，此外金矿床往往产出于地质体的接触部位，由于金矿化往往伴随有黄铁矿化和硅化，前者矿脉风化往往形成凹的线性体，后者矿脉则形成凸的线性体，从而使线性体成为找金矿的地质标志。近来，遥感技术的发展，对于边远地区线性体的寻找有了新的手段，遥感与地貌的结合将促使金的找矿工作进一步发展。

6. 矿物标志：矿物标志找金矿是随成因矿物学发展起来的一种找矿方法，它主要是依据矿物的标型特征、标型矿物及矿物中微量元素来指导找金矿，这一方法目前虽还不够完善，但值得推广。

（1）金矿化强弱的标志：据A·U·格列别捷夫（1979）的研究表明，花岗岩中黑云母及磁铁矿可作为找金矿的标型特征，无金矿化的花岗岩中，黑云母含金量小于15～16 ppb，有金矿化的黑云母含量达35 ppb；无金矿化的磁铁矿含金量小于15～16 ppb，有金矿化的磁铁矿含金量大于35 ppb。例如，我国著名夹皮沟金矿床，磁铁矿中含金量达到了20 ppm，超过了克拉克值3～6数量级，故出现了大规模的金矿床及金矿带。

（2）金矿物的晶形可作为金矿化的标型特征：自然金的晶形受结晶时金浓度的控制，当金的浓度高时，因八面体面网密度大，故形成了八面体{111}晶形，当金浓度低时，形成立方体{100}晶形。因此，用金矿物的晶形可以判断金矿化的强弱。我国黑龙江团结沟斑岩型金矿床中，富矿部位自然金为八面体{111}晶形，围岩中贫矿部位的自然金为立方体{100}晶形。

(3) 矿物填图: H.C. 别林卡娜(1980)通过研究黑龙江下游某金矿床发现, 含金石英脉的黄铁矿从脉壁到中心, 从下部到上部, 晶形都是有规律性的变化, 其变化系列是
 $\begin{matrix} \{100\} \\ | \\ \{100\} + \{210\} \\ | \\ \{210\} \\ | \\ \{210\} + \{111\} \\ | \\ \{111\} \end{matrix}$, 因此, 利用黄铁矿晶形的变化规律可以判断金矿脉的各个部位。最近天津地质研究院任英忱等(1986)在胶东地区金矿床研究时也进行了矿物填图工作, 研究表明, 矿头黄铁矿以 {111} 为主, 此外还有 {111} + {100}、{111} + {100} + {210}, 矿中的黄铁矿晶形以 {210} 为主, 矿尾的以 {210} + {100} 或 {100} 为主, 这一结果与黑龙江中下游某金矿床的研究结果一致, 由此可估测矿体的剥蚀深度, 对矿床远景评价、成矿物质的迁移方向及指导找矿都有很大的意义, 值得进一步推广。

7. 围岩蚀变的标志: 近矿围岩蚀变被认为是找金矿最可靠的标志, 因为伴随金矿脉的两侧总有围岩蚀变, 如硅化、绢英岩化、黄铁矿化、绿泥石化、碳酸盐化等。有人认为超基性岩易发生水化和碳酸盐化, 并同时释放出金, 故是找金矿的标志, 如黑龙江嘉阴萝北一带的超基性岩中, 在蚀变碳酸盐化带上发现了金矿, 云南也发现了类似的矿化, 而中酸性岩区硅化、绿泥石化则比较发育, 对金矿化有指示作用。如焦家金矿的围岩蚀变, 在两种蚀变带的交叉部位, 如硅化带与铜化带接触部位, 金矿化比较好, 代表中性介质的热液蚀变, 如绢英岩化带矿化特别好, 尤其是蚀变叠加部位, 金矿化更富。湘西金矿的围岩蚀变是黄铁矿化, 当黄铁矿化愈强烈时, 金矿化愈好。故围岩蚀变是找金矿的重要标志。

8. 地球化学标志: 地球化学标志在金矿的寻找中起着重用的作用, 按博依尔的资料, 有下列几个方面。

① 指示元素: 金往往与某些元素密切共生或伴生, 这些元素对金矿化有指示作用, 在后生矿床中, 最常与金伴生的元素包括(大体按其重要性排列) Si、S、Ag、As、Sb、Te、B、Bi、Hg、Mo、W、Cu、Zn、Pb、Cd、Tl、Ba、Sr、Mn、Se、F、Cl 和 Th。

此外, 对不同成因的金矿床其指示元素有所不同, 且具有分带性, 利用它不但可以指示金矿化, 而且还可以指示矿化的深度, 对矿床的远景作出评价。金矿床指示元素的分带序列如下:

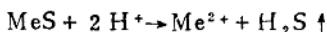
金矿床类型	分带序列
高 温 型	(Sb、As、Ag、Pb)、Zn、Cu、Mo、Bi (Co、Ni、As、Au、W、Be)
中 温 型	(Sb、Ag)、Pb、Zn、Au、Cu、(Mo、Sn) Bi、(Be)W、Co
低 温 型	Hg、Ba、(Sb、AS)、Ag、Au、Pb、 (Zn、Cu)Mo(Sn、Bi、W)

② 岩石地球化学标志: 洛维和赫尔(1974)发现, 在内华达州伊利附近的泰勒矿区及其外圈, 似碧玉可视为矿化的标志, 他们发现似碧玉的下列特征似乎是银、金矿化中心最有用的标志, a. 从绿色为主的似碧玉变为灰色为主的甚至深灰色或接近黑色的碧

玉，b. 基质似碧玉结构的颗粒变粗，c. 晶洞的数量增加，d. Cu/Cr 的比值增高。这些变化特点在野外找矿时细心观察对于找金矿是有帮助的。

③土壤地球化学标志：对于以分析从土壤、风化壳和冰川物质中分离出来的重矿物为基础的土壤地球化学测量来说，Au、Ag是最好的指示元素，一般土壤中Au含量超过 0.01 ppm ，Ag的含量超过 0.7 ppm 就称为异常区，有可能找到金矿。

④气体地球化学标志：在含金硫化物矿床中，硫化氢气晕是找金矿床的气体地球化学标志，因为不稳定的硫化物在一定酸碱条件下分解出硫化氢气体，形成硫化氢气体的高含量带，其机理可达为：



（细菌有机气体作用）

弗雷德尼克松等人（1971）介绍了一种机载和车载质谱仪——计算机技术，这种技术适应于近地表空气中的F、Cl、Br、 H_2S 、 SO_2 、As、Hg含量的测定，作为一种取样介质的区域性勘查工作，在科罗拉多州克里普尔恩克含金地区，对这种方法进行了试验，其结果令人满意。

9. 地球物理标志：应用地球物理法找金矿，主要是用其电磁化率、电阻率等性质为基础，主要方法有低频电磁法、电法、磁法及诱导极化法。利用这些方法在卡洛林娜南部海尔矿区进行了试验，得到了较好的效果，利用这些方法成功地圈定了含金的变质沉积层，低频电磁法表明，高阻地区与被称为金矿源层的硅质岩系有关，低频电磁法能准确地区分出穿切这些岩系的铁镁质和超铁镁质的岩株。诱导极化法能在纵向和横向圈出矿的区域（范围）。如图所示为穿越海尔矿的五条剖面，低频电磁法明显地圈出了矿化的范围，且五条剖面的结果相互一致。



海尔矿山低频电磁法测得的异常图

风化壳型金矿床成矿机理的探讨

林文通

(合肥工业大学)

一、前言

在作者撰写的《试论中国金矿床成因类型及其分类原则与矿床主要特征》一文中指出，风化壳型金矿床是金矿床成因类型之一种，它是原生金矿床或含金地质体经过长期化学风化、剥蚀、搬运、堆积而形成的金矿床。它有两种亚类型：

(1) 含金硫化物矿床氧化带铁帽型金矿床：

此类矿床又称为褐铁矿—金建造矿床。主要见于含金硫化物矿床的氧化带，金被残留铁帽的褐铁矿所吸附或在次生硫化物富集带还原沉淀富集。但形成的金矿一般规模不大，多为小型，也有中型金矿。除可开采之外，还可以作为寻找原生金矿床的标志。如安徽铜陵代家冲、四川木里耳泽、湖南浏阳等金矿床。

(2) 残积、坡积型金矿：

此类金矿床是由原生金床或含金地质体经化学风化遭到破坏产生崩解或分解，含金物质有的残留原地(残积型金矿床)，有的在重力作用下，沿山坡下移，堆积于山麓坡地(坡积型金矿床)，在此过程中形成了金的富集。此类残积、坡积金矿床常同时出现呈线状分布，但矿石的分选性较差、规模小，也可以作为寻找原生金矿床的找矿标志。如湖南桂阳大坊金矿床、云南老金山金矿床等。

下面对风化壳型金矿的成矿机理作一些探讨，并以此与金矿专家和学者共同讨论，并请指正。

二、含金硫化物矿床氧化带铁帽型金矿床成矿机理

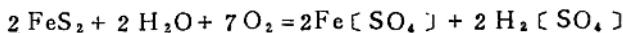
(一) 含金硫化物矿床氧化带氧化过程及金的溶解特点：

含金硫化物矿床氧化带铁帽型金矿床的原生硫化物矿床主要是含金黄铁矿矿床，含金黄铜矿矿床，另外还有含金铅锌矿床和含金汞矿床等。它们的产出的构造部位主要是分布于含金硫化物矿床氧化带残留铁帽和次生硫化物富集带内；其含量建造是残积、淋积帽型褐铁矿含金建造(褐铁矿—金建造)。

此类金矿床富集于含金黄铁矿(毒砂)或含金黄铜矿矿床的氧化带下部—淋滤带内。溶解金的溶剂是形成三价铁的硫酸盐($Fe_2[SO_4]_3$)的酸性(硫酸)溶液。它是含金黄铁矿、黄铜矿或毒砂在近地表条件下，被富含游离氧的地表水氧化成胶态褐铁矿，

析出的金被褐铁矿等吸附而形成的。它们氧化过程的化学反应式简述如下：

含金黄铁矿、黄铜矿或毒砂被富含游离氧的地表水氧化为二价铁的硫酸亚铁 ($\text{Fe}[\text{SO}_4]$)：



黄铁矿

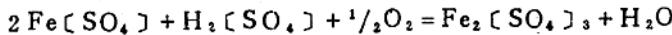


铜矿黄

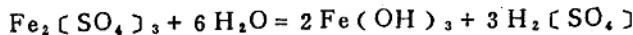


毒砂

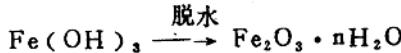
二价铁的硫酸亚铁在酸性溶液中不稳定，继续被氧化成三价铁的硫酸铁 ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$)：



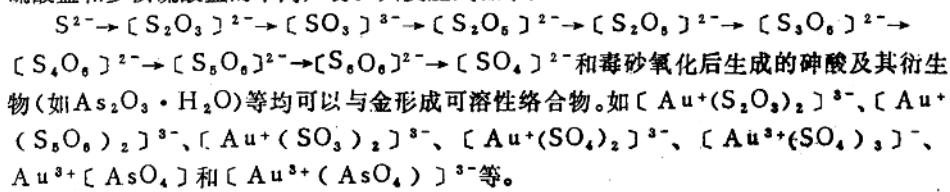
三价铁的硫酸铁是一种强氧化剂有促进金的溶解作用。但硫酸铁不稳定，很快就水解为氢氧化铁 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)：



氢氧化铁脱水后变为胶态的褐铁矿：



上述的含金黄铁矿、黄铜矿或毒砂等被氧化后，其中的金也被强氧化剂 ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$) 氧化是一价或三价金的可溶性金的硫酸盐络合物或金的硫化硫酸盐络合物或金的砷酸盐络合物或金胶体，被胶态褐铁矿所吸附。这些可溶性氧化硫络合物的形成，主要是由于硫化物在氧化过程中，能产生界于硫化物和硫酸盐之间的硫代硫酸盐亚硫酸盐和多核硫酸盐的中间产物。其反应式如下：

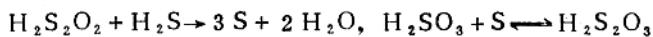


上述亚硫酸和多核硫酸可以用通式： $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_y$ ，($x=3 \sim 6$) 来表示。多核硫酸中的硫原子相互连成链，它们是由 SO_4 和 H_2S 在水中产生一系列的相互作用而形成的。这些作用可以用下列的反应式来表示：

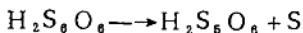
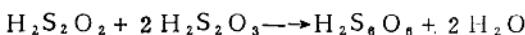
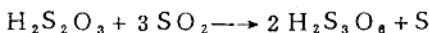
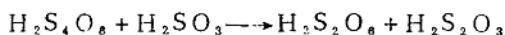


硫代亚硫酸

亚硫酸

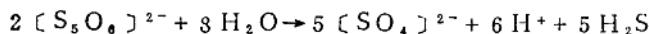
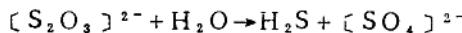


硫代硫酸



R·W·博依尔指出，金的亚硫酸盐和多核硫酸盐的络合物在碱性溶液中相当稳定，它们不容易被黄铁矿和其它硫化物所还原。因此，使金具有很大的活动性。但是，在长期与硫化物接触过程中，最终还将被还原成自然金。在酸性溶液中，金的亚硫酸盐和多核硫酸盐的络合物将被分解为金的硫化物或金的硫酸盐，它们取决于分解过程环境的Eh和HP值。

必须指出，由于亚硫酸(H_2SO_3)及其盐类的溶液易被空气中的氧所氧化转变为硫酸。所以，可溶性金的亚硫酸盐络合物，对于金的溶解和迁移所起的作用是很小的。同时，由于硫代硫酸盐和多核硫酸盐离子在温度为200~300°C的天然水中也不能持久，能产生分解：



这可以应用在热泉中金呈硫代硫酸盐络合物形式进行迁移的含量也很少得到证实。而且，在天然的地表水中多核硫酸盐很少见，只有金的的硫代硫酸盐络合物可以出现（见后面叙述）。

必须指出，细菌对硫化物的氧化，促进金的析出也起一定的作用。Э·Д·萨莫利娜等指出，微生物广泛分布于硫化物矿床中，并积极参加氧化带内发生的许多作用；它们是各种有机化合物的产物。这些化合物可以作为氧化作用的催化剂。细菌对矿石物质的改造，使化学元素（包括金在内）在矿床的氧化带重新分配也起一定的影响。因为细菌能够加速各种硫化物的氧化，促使金从硫化物中解脱出来，形成可溶性金的络合物。铁氧化细菌制造出氧化铁硫酸盐，使金形成可溶性金的硫酸盐络合物。

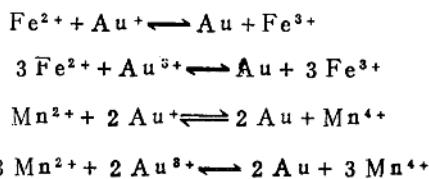
（二）含金硫化物矿床氧化带内硫化物氧化分解形成的主要可溶性金的络合物种类：

Au可以被氧化呈 Au^+ 、 Au^{2+} 和 Au^{3+} 氧化态出现，但在自然界中只呈 Au^+ 和 Au^{3+} 氧化态存在， Au^{2+} 只出现在实验室条件下，通常只是反应的过渡中间产物。由于金有很高的负电性（2.4）和高的电离势（ Au^+ 为 9.2ev， Au^{3+} 为 30ev），而且它们离子的活度（a）相当小， Au^{3+} 的离子活度更小， Au^{3+} 的活度几乎比 Au^+ 低了约 30 个级次。例如，在 250°C 时， $a_{\text{Au}^{3+}}$ 为 $10^{-48.4}$ 摩尔·千克⁻¹，而 a_{Au^+} 为 $10^{-15.8}$ 摩尔·千克⁻¹（根据 Holgeson 的资料）。因此，在自然界中不呈独立的 Au^+ 和 Au^{3+} 离子存在，呈各种可溶性金的络合物存在。一般说，在含有强氧化剂如 MnO_2 、 Fe^{3+} 、 As^{5+} 、

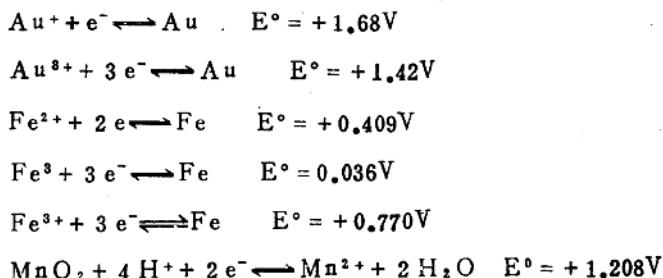
Sb^{5+} 、 Cu^{2+} 、 O_3 或 O_2 的存在时，就会使金氧化呈 Au^+ 和 Au^{3+} 离子。在地表水中，它们可以形成可溶性金的氯化物硫、代硫酸盐、硫酸盐和砷酸盐络合物存在。只有当金硫化物矿床的地表水含有 Cl^- 、 $[S_2O_3]^{2-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 和 $[AsO_4]^{3-}$ 等络合剂存在时，金才可以形成这些可溶性络合物被活化搬运的。下面对这些金的可溶性络合物做些简要的讨论。

1. 呈可溶性的氯化物络合物存在：

在含金硫化物矿床中有游离的氯化物环境中，有 MnO_2 、 $Fe_2[SO_4]_3$ 。强氧化剂存在的酸性溶液中，含金黄铁矿的氧化会产生可溶性金的氯化物络合物被活化、搬运。因为在这种环境下，可以产生下列的反应：

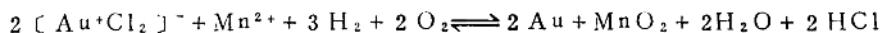


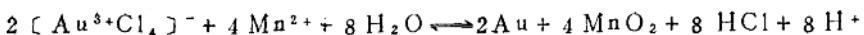
这种酸性反应是可逆的，反应的方向取决于溶液中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 或 Mn^{2+}/Mn^{4+} 的比值。上述的前两个反应式是塔纳纳也夫于1925年首先提出来的。这些反应对金的表生地球化学性质是很重要的。它们反应的机理可以从 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Au^+ 和 Au^{3+} 的标准氧化—还原电位(E°)的数值来说明：



从上述的 E° 值为标准还原电位可知，在酸性还原环境中， Fe^{2+} 离子的浓度高的地方，会降低金的活动性，金就沉淀富集，因为 $E^\circ Fe^{2+} < E^\circ Au^{3+} \ll E^\circ Au^+$ ；在 Fe^{3+} 离子浓度高的地方(氧化环境)，金被氧化呈 Au^+ 或 Au^{3+} ，形成可溶性金的络合物，金的活动性增强，金被迁移，因为 $E^\circ Fe^{3+} \ll E^\circ Fe^{2+}$ 和 $E^\circ Fe^{3+} \ll E^\circ Au^{3+} \ll E^\circ Au^+$ 。R·W·博依尔指出，这种反应只适用于溶液中呈氧化态的铁离子，一旦铁的氢氧化物呈水合氧化物沉淀，它们就不再起氧化—还原反应。金的氯化物络合物需要较高的酸度和氧化电位，随着溶液的碱性及 $NaCl/HCl$ 比值增大，金的氯化物络合物的稳定性降低。

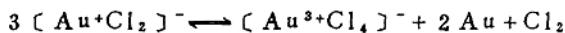
在酸性、中性和弱碱性环境中， Mn^{2+} 离子浓度高的地方，促进金的溶解、迁移； Mn^{4+} 离子的浓度高的地方，金被沉淀、富集。其反应式如下：





当在含金硫化物矿床中有游离的氯化物和 MnO_2 存在时，就会使金氧化呈 Au^{3+} ，金可以在酸性表生溶液中分解呈三价金的氯化物络合物 $[\text{Au}^{3+}\text{Cl}_4]^-$ 存在，而且它是表生水中金迁移的重要形式之一（布洛金和艾孟斯，1917）。这一结论也被米勒尔和费希尔，1974）的实验所证实。

另外，由于金的歧化反应（也称为自身氧化—还原反应，是氧化还原的一种类型），即同种元素的一部分离子氧化，另一部分离子还原的现象，称为歧化反应。这是由于该元素具有高低不同的氧化态。在适宜条件下，同时较高和较低的氧化态转化。例如，金的歧化反应是由于一价金的氯化物络合物很不稳定，其水溶液很快就能分解为原子金和三价金的氯化物络合物，其反应式如下：



在地质环境中，金的氯化物络合物的活动性并不强，很容易被金属硫化物矿物和有机物还原（拉金等人，1974）。同时，由于在金矿床地表水中的氯化含量很低（几十几百 ppm Cl）。所以，金呈氯化物络合物形式迁移的情况很小，只有在干旱地区有较高的氯化物含量，那里的金可呈氯化物络合物形式迁移。

2. 呈可溶性金的硫代硫酸盐络合物存在：

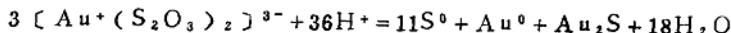
在地表水中金的可溶性络合物，比较有效的是金的硫代硫酸盐络合物，杜林和卡柯尔斯基、A·玛波纽斯宁等人的研究。认为当硫化物氧化时，硫化物中所含的微粒金转变为可溶性状态，硫代硫酸盐络合物是金在溶液中最可能的存在形式。

在地表水的碱性溶液（在碳酸盐环境中）有黄铁矿和 MnO_2 存在时黄铁矿被氧化产生 $[\text{SO}_4]^{2-}$ ，进一步形成 $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ 的络合剂，金则被溶解为硫代硫酸盐络合物迁移。围岩中 MnO_2 的存在，对金具有次生富集作用，因为金可以溶解于含有强氧化剂（ MnO_2 ）的硫代硫酸溶液中，形成可溶性金的硫代硫酸盐络合物。其反应式如下：

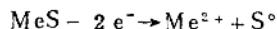


$[\text{Au}^+(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 在弱酸、中性和碱性溶液中（PH值为4~9）相当稳定。但是金的硫代硫酸盐络合物在氧化状态环境中稳定性较差，所以，在硫化物矿床的氧化带内，金的这种迁移形式不会长久，搬运的距离也不会太远。因为在强氧化剂（ $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ ）作用下，金的硫代硫酸盐络合物被破坏，金则被胶态褐铁矿所吸附。

在酸性溶液中， $[\text{Au}^+(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 就被分解，提供了硫、自然金和 Au_2S 。其反应式如下：



其分解取决于金的硫代硫酸盐络合物的浓度。这种还原物质的存在，说明含金硫化物矿床氧化带出现自然金和一些自然硫在沉积物中的原因。在氧化带自然金与自然硫一起产出，也可以用在氧化反应过程中，有利于电子交换来解释：



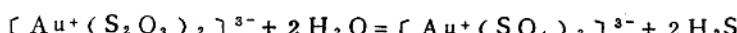
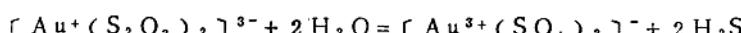
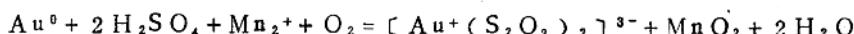
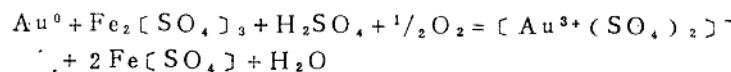
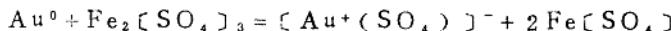
此时吸附在硫化物表面的金被还原，而硫化物中的硫被氧化，同时沉淀出自然硫。



R·W·博依尔指出，在淋滤金矿的水中，硫代硫酸盐和其它硫代化合物的形成是很有限的，这些成分在中性和碱性环境中只有很小的数量（5 ppm），绝大部分是呈硫酸盐存在。

3. 呈可溶性金的硫酸盐络合物存在：

在含金硫化物矿床氧化带的酸性富碱质溶液或碱性溶液中，当有强氧化剂，如 MnO_2 、 Fe^{3+} 和 O_2 等存在时，金在硫酸 (H_2SO_4) 溶液或硫代硫酸 ($H_2S_2O_3$) 溶液中溶解，最后均可以形成可溶性金的硫酸盐络合物存在。它们的反应式如下：



金的硫酸盐络合物的稳定性研究不够，可能是相当不稳定的，特别是当有还原剂，如金属硫化物矿物和有机质等存在时，更加不稳定，易被还原沉淀出金来。

一些研究者认为在含金硫化物矿床氧化带，金具有活动性。其活动性与三价铁的硫酸盐 ($Fe_2[SO_4]_3$) 有关，因为这一强氧化剂能促进金的溶解、运移和沉淀富集。在硫化物矿床氧化带的地表水中，溶液为酸性的并当含有 Fe 、 Mn 、 As 的硫酸盐时，金的含量最高。但是，仅仅是铁的硫酸盐作为溶剂时，对金的溶解能力很低（R. W. 博依尔）。

4. 呈可溶性金的砷酸盐或某些砷酸的衍生物络合物存在：

含金硫化物矿床中常出现砷，如黄铁矿中有 $As^{3+} \rightarrow S^{2-}$ 而含砷，毒砂 ($FeAsS$) 也含砷及砷黝铜矿等均可以为表生水提供可溶砷。当有 MnO_2 等强氧化剂存在时，含砷矿物氧化后可形成砷酸或某些砷酸衍生物。金可以被它们溶解呈可溶性金的砷酸盐络合物，如 $[Au^{3+}(AsO_4)_2]^{3-}$ 。但是，由于在硫化物矿床中砷的含量一般不高，所以，以这种络合物形式迁移不是主要的。

5. 呈金的胶体和溶胶状态存在：

博德尔和戈尼认为，在表生水中，金可能以胶体状态迁移的。金很容易形成胶体或溶胶存在，在 pH 值为 4~8 范围内金的胶体带负电荷。

R·W·博依尔指出，在自然界中，金胶体的形成有如下的途径：① 通过反复磨蚀，使金呈微细的粉状；② 可溶性的离子态的化合物和络合物通过各种有机质和无机质，如

有机酸和 Fe^{2+} 的还原作用；③可溶性含金化合物和络合物的水解；④各种可溶性金的络合物的分解作用；⑤通过氧化作用，使进入矿物品格的金释放出来而成胶体，例如，金的碲化物、各种硫化物和砷化物，尤其是黄铁矿和毒砂中的金释放出来，这种金是极为细小的分散状态，故比较活泼。

金胶体的解胶作用、絮凝作用和沉淀作用，可以通过各种电解质、正胶体、有机化合物，特别是腐殖质、含水的氢氧化铁（褐铁矿离子吸附）和含水粘土矿物表面阳离子交换的吸附作用、 Eh 、 PH 值的变化，不同盐度水的混合作用等来实现的。而金胶体的稳定作用与硅胶的保护作用和温度的变化等有关。例如，金胶体在100℃以内是稳定的，高温下稳定性降低，但有溶胶，如硅溶胶等存在时，在高达350℃的温度下还是稳定的。

在高的金含量溶液中，金在 PH 值为2~13之间均可出现金胶体为特征。而痕量金只是在 PH 值为1~3之间形成金胶体（华也斯，1967）。 $\text{PH} > 3$ ，金主要呈 $(\text{OH})^-$ 络合物 $(\text{Au}(\text{OH})_3)$ 形式存在。 $(\text{Au}(\text{OH})_3)$ 产生水解作用形成带正电荷的金胶体。

许多研究者认为，在地表水和表生氧化的地下水中金呈胶体迁移，戈尼等人（1967）通过实验认为金可能形成稳定的胶状悬浮体，可以长距离的迁移。玛恰衣纳斯（1970）认为某些外生循环中的金以胶状悬浮体迁移。

总之，含金硫化物矿床氧化带在酸性溶液有游离氯化物，有 MnO_2 、 $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ 、 O_2 等强氧化剂存在时，含金黄铁矿等氧化可以形成可溶性金的氯化物络合物形式迁移；在碱性溶液中有 MnO_2 等存在时，含金黄铁矿氧化可以形成可溶性金的硫酸盐络合物形式迁移，而且可能是一种较重要的形式；在酸性富碱质或碱性溶液中有 MnO_2 等存在时，含金黄铁矿等氧化可以形成可溶性金的硫酸盐络合物形式迁移，而且是金络合物中的一种重要形式；有砷化物存在的酸性溶液中可以形成可溶性金的砷酸盐络合物形式迁移，但不是主要的，许多研究者一致认为在表生水中金可以呈胶体或溶胶状态存在，呈胶状悬浮体形式迁移。

（三）含金硫化物矿床氧化带金的沉淀、富集作用：

含金硫化物矿床氧化带的硫化物被含有游离氧的地表水氧化后，金被释放出来，形成上述的各种金的可溶性络合物或金胶体被迁移，而在一定的环境和条件下沉淀、富集成矿，其沉淀、富集作用可以分为两种类型：

1、氧化——淋滤亚带内金的沉淀、富集作用

（1）褐铁矿的离子吸附作用引起金的沉淀富集作用：

胶体矿物褐铁矿 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 是细分散矿物集合体的总称，主要的矿物成分有针铁矿、纤铁矿、含水赤铁矿、蛋白石、氧化锰和粘土矿物等组成。在褐铁矿胶团表面常吸附有次显微金，即常吸附负电荷的小圆球状或球链状的次显微金（温世达、张振儒、陈平德，1984）。

金胶体有负溶胶和正溶胶两种，而常见的是带负电荷的金胶体。它们的成因解释如下：

$\boxed{\text{Au}(\text{OH})_3} | (\text{OH})^-$ ：负溶胶，从溶液中吸附 $(\text{OH})^-$ 离子；

$\text{Au}(\text{OH})_3$ Au_3^+ : 正溶胶, 从溶液中吸附 Au^{3+} 离子。

胶核

褐铁矿是正胶体, 因为它的胶核 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 带正电荷:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Fe^{3+} , 正溶胶, 从溶液中吸附 Fe^{3+} 离子。

这是由于胶体的超微粒(胶体质点)放出离子到溶液中有关。如果质点给予溶液正离子, 质点本身就带负电荷; 反之则带正电荷。胶体的这一特性就产生了离子吸附作用。胶体离子吸附的结果, 形成围绕胶体质点由正负离子所构成的双电层。胶体质点与其双电层合称为胶团。褐铁矿的胶团结构及表面吸附金的示意图, 如图 1 所示。褐铁矿的正电荷胶体质点吸附着负电荷的胶体金, 引起金的沉淀、富集成矿作用。

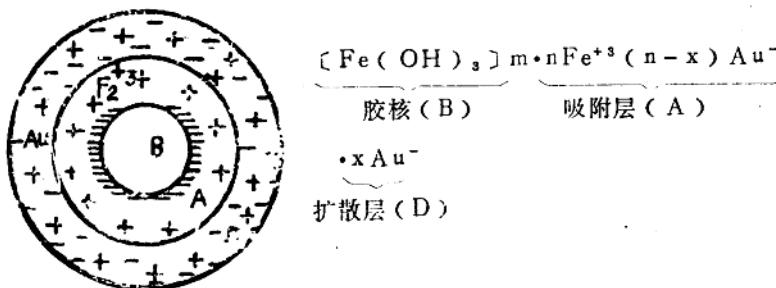


图 1 褐铁矿的胶团结构及
表面吸附金的示意图
(据温世达等, 1984)

(2) 孔雀石和兰铜矿的碳酸盐地球化学屏障作用促进金的沉淀、富集作用:

在含金硫化物矿床氧化带的淋滤亚带内。形成孔雀石和兰铜矿时, 产生 $\text{CO}_2 + \text{O}^\circ - 2e = [\text{CO}_3]^{2-}$ 的反应, 要释出两个电子, 可以引起氧化态金的还原作用 ($\text{Au}^{++} \rightarrow \text{Au}^\circ$, $\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}^\circ$)。所以, 当孔雀石和兰铜矿形成时, 对金起着碳酸盐地球化学屏障作用, 使 Au^+ 或 Au^{3+} 还原沉淀、富集作用。这可以从褐铁矿中富含孔雀石和兰铜矿时, 矿石的金品位更加提高得到证实。

2、含金硫化物矿床的次生硫化物富集带的还原作用促进金的沉淀、富集作用:

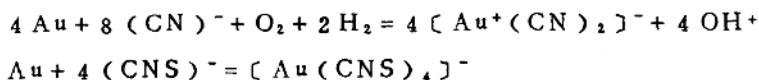
含金硫化物矿床氧化带形成的各种可溶性金的络合物, 若被地下水渗到含金原生硫化物带时, 金被原生硫化物(如黄铁矿, 黄铜矿及其它硫化物)还原, 沉淀出金来。若干硫细菌能够使金的硫化硫酸盐络合物 ($[\text{Au}^+(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$) 在地下水中沉淀。去硫细菌也能够制造出生物成因的硫化氢, 积极促使溶解在水中的金属沉淀, 所以, 去硫细菌对次生硫化物富集带的生成和金的富集也起一定的作用(Э.Д.萨莫利娜等)。这样就造成金在次生硫化物富集成矿作用。所以, 含金硫化物矿床氧化带铁帽型金矿床, 除了应重视褐铁矿的含金性外, 也要分析次生硫化物富集带内的含金性。

三、残积、坡积金矿床的成矿的机理

前面已经指出，所谓残积、坡积金矿床是指原生金矿床或含金地质体经化学风化遭到破坏崩解和分解，含金物质在原地残留或在山麓坡地堆积而成的金矿床。它是地表化学风化作用的产物，而且，金主要集中在土壤中。

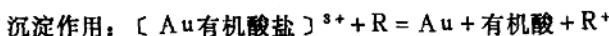
H.W.拉金等人，1970年指出，在风化作用环境中，对于以金的络离子形式迁移的主要有下列几种： $[Au^{3+}Cl_4]^-$ 、 $[Au^+I_2]^-$ 、 $[Au^+(CN)_2]^-$ 、 $[Au^{3+}(CNS)_4]^-$ 和 $[Au^+(S_2O_3)]^{3-}$ 。在酸性条件下（PH值<5）的地表土壤氧化环境中，金易溶于有游离氯的条件下，特别是围岩中有氯化物的高价硫酸盐（由黄铁矿氧化形成的强氧化剂三价硫酸铁 $(Fe_2[SO_4])$ ），和在氧化带的风化作用产生的氯气可形成溶于水中的 $AuCl_3$ 和 $[Au_8^{3+}Cl_4]^-$ 使金溶解，因为三价硫酸盐和游离氯是金的溶解剂。

在中性或弱碱性条件下（PH值为5~8）的地表土壤氧化环境中，仅有 $(CN)^-$ 、 $(CNS)^-$ 、 $(S_2O_3)^{2-}$ 等可用来溶解金。H.W.拉金等人，(1974)也指出，在PH值为5~8之间， $(CN)^-$ 和 $(CNS)^-$ 可以溶解金。它们的反应式如下：



见于地表土壤中的上述三种酸类中，硫代硫酸盐是弱碱性环境中（有碳酸盐存在），由黄铁矿氧化的产物，也可以是生物在土壤中活动的瞬时产物。前者 $[S_2O_3]^{2-}$ 可能会达到一定的浓度，而后的 $[S_2O_3]^{2-}$ 从来未达到丰富的浓度。硫氰酸盐在土壤中甚至更少。只有氰化物是由植物甙（糖苷）水解形成 $(CN)^-$ ，其来源是丰富的。有人指出，大约有1000多种植物通过水解作用可以产生HCN，许多节肢动物也制造HCN，一些真菌也产生大量的HCN。

另外，由于金与腐殖质的结合力很强，故在含金地质体附近地表土壤的腐殖质富含金。同时，被微生物分泌的有机酸对金的溶解作用也起一定的作用。这说明金是通过有机酸溶液溶解并迁移的。斯蒂林认为金在氧存在的条件下，可与有机酸反应形成可溶性的化合物，如 $[Au\text{有机酸盐}]^{3+}$ 。R.W.博依尔提出）。这种溶解和沉淀反应，可用下列方程式表示：



（R=还原剂，如 Fe^{2+} 或有机化合物）

有人指出，在有机酸作用下，金可形成可溶性氯化物络合物、硫氰化物络合物和有机螯合物被运移。我国东北森林复盖区域，金富集在坡积土壤中可能与此有关。

总之，含金硫化物矿床和含金地质体氧化带地表水的酸性溶液氧化作用下产生 $AuCl_3$ 和 $[Au^{3+}Cl_4]^-$ 形式，存在于真溶液中促进金的溶解、运移和沉淀富集；在碱性溶液氧化作用下产生 $[Au^+(S_2O_3)2]^-$ 形式，促进金的溶解、运移和沉淀富集，

而在生长植物的土壤中，主要产生 $[Au^+(CN)_2]^-$ 、 $[Au\text{有机酸盐}]^{3+}$ 或有机金螯合物形式，促进金的溶解、运移和沉淀富集。

四、小 结

风化壳型金矿床，特别是其中的含金硫化物矿床氧化带铁帽型金矿床，除了可作为寻找原生金矿床的找矿标志之外，也是一种具有重要工业价值的金矿床。因为这类型金矿床在地质、采矿和选矿上都具有比其他成因类型金矿床更为优越的条件：如工业矿石品位要求比原生矿石（岩金）品位低，可以露天开采、一般不需要碾磨或较易碾磨，不需要焙烧，有时用简单的淘洗法可以选出金，提取金方法简便，如用氯化法或混汞法易于提取金。另外，除了铁帽型金矿床外，其下伏的次生硫化物金富集带和原生含金硫化物金矿床皆可综合开发利用。再加上能形成铁帽型金矿床的原生金矿床种类众多，如沉积的层状、似层状含金黄铁矿、含金黄铜矿型、砂卡岩型、斑岩型、块状硫化物型（海底火山喷发的细碧—角斑岩系有关）、岩浆熔离型、岩浆热液型和火山—一次火山热液型等含金硫化物金矿均可能有铁帽型金矿床的产出。同时，这类金矿床的分布很广。如长江中下游的湖北、江西、安徽、江苏广布有位于五通石英岩顶部的石炭系黄龙组白云岩内的层状、似层状含金黄铁矿和含金黄铜矿型，砂卡岩型、斑岩型金矿床的氧化带内已发现小型到中型的铁帽型金矿床。其他如西北地区（新疆、甘肃、宁夏）干旱、深地下水地区、华北地区（河北、河南、山西、内蒙）、东北地区（辽宁、吉林）多铁帽分布、中南地区（湖南、广西、广东），华东地区（福建、浙江、山东）和西南地区（云南、四川、贵州）的温热潮湿区域也可能是铁帽型金矿床分布地区。而且铁帽型金矿床经济效益很高，矿床规模虽多为小型，但也有达到中型规模的，以视其氧化带的厚度而定。一般说，含金硫化物矿床氧化带的厚度在几十公尺，但有些矿床可达上百公尺。如果遍布于全国各地的铁帽型金矿床都加以开发并综合利用，那末，就象遍布于全国的无数众多的星星，其金矿的总储量和黄金总产量，将是非常可观的了。因此，寻找铁帽型金矿床应该引起地质工作者极大地重视。

（参考文献略）