

黄金科技丛书

金银矿产选集

第四集

冶金工业部黄金情报网

冶金工业部长春黄金研究所

一九八五年八月

89·2·25

前 言

在广大地质工作者的积极支持下，金银矿产选集第四集又和大家见面了。迄今为止、我国各省（区）的主要金银矿床的地质特征都收集在《选集》中，这是许多专家、学者、工程师、技术员共同努力的结果。《选集》尽量做到普及与提高相结合的原则，注重刊物的先进性、科学性和实用性。因此，《选集》自出版以来，受到大家的欢迎和鼓励，但在编辑过程中仍存在一定的问题。编者殷切希望广大读者多多提出宝贵意见，并希望为《选集》提供您最新、最有水平的成果，使《选集》的质量越来越高，内容越来越丰富、为推动我国黄金地质事业的发展作出贡献。

《选集》的主编由冶金部黄金情报网地质站（吉林省有色金属地质勘探公司研究所）杜希明工程师负责、由于水平有限、难免有不当和不妥之处，请批评指正。

冶金部黄金情报网

1985年7月

目 录

金的地球化学和成矿作用·····	王秀璋	(1)
从金的晶体化学和地球化学性质论金的成矿作用基本特征·····	林文通	(16)
金矿地球化学找矿及评价指标·····	朱太天	(31)
从中国金矿床成因分类讨论看金的成矿特点和成矿规律研究中的一些问题 ·····	范永香	(42)
关于砂金矿床储量计算中应当重视的几个问题·····	尤恩沛	(49)
关于砂钻混合砂品位计算方法的商榷·····	李尚勇	(62)
试论我国金、银、老矿渣的开发利用及其经济效益·····	毛树安	(66)
金矿勘探与矿床技术经济的几个问题·····	程玉明	(70)
华南内生金矿区域成矿条件分析及找矿方向的初步认识 ·····	张景荣 乔恩光 崔卫东	(80)
黑龙江省团结沟斑岩金矿的成矿作用·····	李成范 刘新三	(93)
黑龙江省老柞山金矿地质特征·····	王鸿翱 辛延生 孙常珍	(104)
吉林小西南岔金(铜)矿床的矿物组合分带性·····	吴尚全	(118)
河南小秦岭脉金矿床成因浅析·····	沈福农 张长年	(127)
浙江变质岩系中金银成矿理论的探讨·····	张绪益	(132)
浙江某金矿床的矿化富集规律及矿床成因 ·····	丰淑庄 左大华 梅建明	(137)
浙江银坑山金银矿床复杂金银矿物的研究 ·····	罗镇宽 胡桂明 关 康	(145)
浙江治岭头金银矿床成矿条件的研究 ·····	梁子豪 朱清涛 韩梦合	(156)
江西丰林——坑边李家钨银矿带物质成分初步研究——钨与金银共生关系探讨 ·····	赖乙雄 陆仲和 曾秀英 何金秀	(165)
湖南某地金银多金属矿床中的碲化物等及其矿物结晶演化规律探讨 ·····	帅德权 周伯桃	(170)
湖南桃源沃溪金、锑、钨矿床细脉带矿体的研究 ·····	张振儒 梁博益 陈玉洪 黄曙灿	(181)
四川冕宁西部层控型金矿的地质特征·····	杨铸生 古家良 胡秀容	(186)
四川木里——盐源地区层控金矿床地质特征及找矿方向·····	张 江	(195)
广西龙水金矿床成因矿物学研究·····	骆靖中 钟自云	(205)
南澳博克斯拜丘陵奥林匹克坝铜——铀——金矿床		

.....D.E. 罗伯茨 G.R.T. 赫得逊	(220)
南非克莱克斯道普金矿田上维特瓦特斯兰德与文特斯道普系金的形态及银含量	
.....T. 厄特尔	(242)
似碧玉岩的转石和河流砾石可当作寻找热液矿床的地球化学找矿手段	
.....T.G. 罗弗林	(255)
加拿大魁北克布斯奎特黄铁矿金矿床地质情况和初步的成因解释	
.....R.I. 瓦利思特等	(265)
论金银建造成矿作用发育地区原生晕的多源性.....Г. М. 贡多滨	(275)
澳大利亚地表水中的金分析——关于金直接水文地球化学找矿的研究	
.....T.W. 汉米尔顿等	(283)
银呈类质同象替换进入合成的锌、镉和铁黝铜矿	
.....R.A.D. 帕特里克和 A.J. 霍尔	(291)
“玛瑟”脉金矿的物质来源.....R.M. 史密斯	(303)
加拿大安大略省班纳克伯恩地区阿希列依金矿床中的碲化物	
.....D.C. 哈里斯, W.D. 辛克莱 及 R.I. 索普	(309)
苏联某矿区成矿矿物组合的含金性.....B.E. 费德楚克	(313)
天然水中金含量的测定方法.....Ю.Ф. 波格列布尼亚克	(317)
金矿床的交代成矿作用分带性.....A.Ф. 柯洛滨尼柯夫	(321)
东萨彦岭奥尔霍夫斯克——契比热克斯基地区硫细菌在金矿床氧化带形成过 程中的地球化学作用	
.....Э.Д. 萨莫里娜 A. 乌多多夫 B.K. 别尔纳托尼斯	(324)
加拿大新斯科舍梅格玛组矿物和岩石中金的分布.....R. 罗伯特等	(328)
通过化学分析用电子光谱学揭示自然金颗粒中含银量的变化	
.....V.I. 尼菲多夫等	(334)

金的地球化学和成矿作用

王秀璋

(中国科学院地球化学研究所)

一、金在成矿作用中的主要地球化学性质

金是周期表上的Ⅰ_B族元素,与Cu、Ag属于同族。它具有大电离势、较高熔点、良好延展性及高导电导热性。常见价态有三种:即 Au^0 、 Au^{1+} 及 Au^{3+} 。其中零价金是最稳定的价态,为自然界中的最主要存在形态。当零价金被氧化后,可形成 Au^{1+} 及 Au^{3+} ,它是金的主要迁移形式(图1)。外, Au^{2+} 、 $^{4+}$ 在表生络合物中也可以见到,但相当不稳定,自然界中偶而出现在富含有机质或富氯化物的天然水中。金的基本地球化学性质决定了金矿床的形成作用、时空分布和矿化特征。下面将金在成矿作用中的基本地球化学性质作一简要分析。

1、金的后生成矿性

金是地壳中含量最低的元素之一,其丰度值仅4 ppb,约相当于常见金属铁、铝、钾、钠、钙、镁的千万分之一,铜、铅、锌的千分之一。同时,它在各种岩浆岩中的含量均低,与地壳丰度值属于同一数量级,在3—7 ppb间,因此原始岩浆不易直接形成岩浆型金矿床,至今也未发现该类型金矿。在沉积过程中,除砂矿外,大多是通过沉积后的再次富集作用才形成矿床的。因此金矿床的形成与后来的富集过程紧密相关,其浓集系数约一千倍。其成矿作用包括沉积、改造、变质、岩浆活动,其中热液起了重要作用。所以金矿床主要为后生成矿产物,且类型复杂繁多,岩浆岩、变质岩、沉积岩均可作为矿源岩为后来的矿床形成提供物质来源。

B.J.Bkinner (1979) 认为:含量在0.01—0.001%间的元素,如Cu、Pb、Zn等,不需要预先富集就可以分散的岩石中被后生热液直接提出而成矿,而含量小于0.001%的元素,如Ag、Sn、Hg(包括Au),在溶液从岩石提取前还需要有富集过程。从金矿床的实际资料来看,多次富集对金矿形成是有利的,但并不是不可缺少的,有的矿床尤其是火山岩中的矿床,热水长期循环对流对金矿床的形成更为重要。

2、金的稳定性及不稳定性

金具有稳定性及不稳定性双重性质。金的稳定性易为人们直观感觉出来,如不易被氧化,不被水及单酸(HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3)溶解;含金溶液中的金离子能为各种金属及金属离子还原而析出;在表生状态下可呈自然金碎屑状态迁移形成砂矿等。这些

都表现出了金的稳定性。它是由于金具高的电离势 ($I_1 = 9.223\text{eV}$, $I_2 = 30\text{eV}$)、电负性 (2.4) 及高熔点 (1063°C) 所决定的。

不活动态自然界未见 Au^{1+} 的化合物。

Au^{1+} 络合物可吸附在含水 Fe、Mn 氧化物凝胶及不同类型有机物质上, 后者如泥岩、腐泥腐植质等。

一价金

仅形成阴离子形态的 Au^{1+} 络合物 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$ 及 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

活动态

主要呈无机质或有机质 (腐植质) 之可溶及 (或) 吸附形式的 Au^{1+} 络合物, 也可呈吸附态在天然无机及有机质 (腐植质) 胶体上以及出现在石油中。

零价金

自然界中零价金产在自然金及银金矿内, 也可能出现在碲化物及锡金矿中 (AuSb_2)。形成胶体 (溶胶) 及细分散形式者为活动态, 但更普遍呈不活动态。

不活动态

自然界中未见 Au^{3+} 的化合物。 Au^{3+} 络合物可吸附在含水 Fe、Mn 氧化物凝胶及不同类型有机物质上, 后者如泥炭、腐泥、腐植质等

三价金

仅形成阴离子形态的 Au^{3+} 的络合物 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$ 及 $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$

活动态

主要呈无机质或有机质 (腐植质) 之可溶及 (或) 吸附形式之 Au^{3+} 络合物, 也可呈吸附态在天然无机或有机质 (腐植质) 胶体上以及出现在石油中。

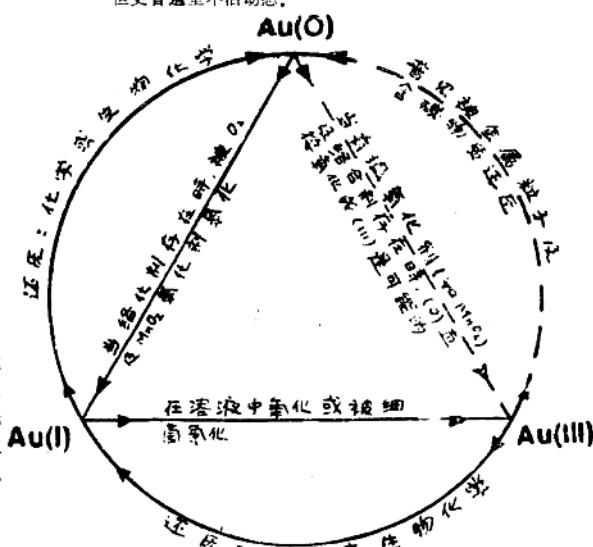


图 1 自然界中金的主要价态变化关系

金还有另一面的性质, 即不稳定性, 它的不稳定性 (即活动性) 在一定条件下甚至比 Cu、Pb、Zn 还要大。其表现有: 在热水中当有氧化剂存在时能形成 $\text{Au}-\text{Cl}$ 、 $\text{Au}-\text{S}$ 、 $\text{Au}-\text{Te}$ 、 $\text{Au}-\text{As}$ 、 $\text{Au}-\text{Sb}$ 及 $\text{Au}-\text{Te}-\text{S}$ 、 $\text{Au}-\text{As}-\text{S}$ 、 $\text{Au}-\text{Sb}-\text{S}$ 等的络合物进行运移; 高温缺水时金也可从硫化物 (黄铁矿、毒砂等) 的晶格中移出形成归并的自然金粒分布在载体矿物粒间或裂隙内, 这已为 G. H. Burg (1930, 1935)、I. Masl nitsky (1944)、G. Kurauti (1941) 加热含金黄铁矿 (无可见金) 到 600°C 析出自然金 (驱出 S, 同时黄铁矿变为磁黄铁矿) 所证明; 纵然在常温水中, 除较多金呈胶体或吸附到有机或无机物的胶体及颗粒上外, 部分金形成了可溶络合物。如海水中可溶金主要呈 $[\text{AuCl}_2]^-$ 状态, $\text{pH} = 4 - 9$ 时金形成了 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 当金溶于碱硫化物中时则形成 $[\text{AuS}]^-$, $\text{pH} = 5 - 8$ 且含有机物 (动植物) 分出的 $(\text{CN})^-$ 、 $(\text{NS})^-$ 时, 可溶金形成了 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ 及 $[\text{Au}(\text{CNS})_4]^-$, 当有氧化剂存在时金可溶于 H_2SO_4 (形成 $[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]^-$ 、 H_3AsO_4 (形成 $[\text{AuAsO}_4]^-$) 或 $[\text{Au}(\text{As}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ 、 H_3PO_4 、磷酸、 HCl 、 $\text{HCl} + \text{CuCl}_2$ 溶液、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及碱的氢氧化物中, 当有 H_2S 存在时则可溶于 K、Na 的碳酸盐溶液内, 另外在表生产物中以及随离源区愈远金矿物的成色增高, 金丝、树枝状及玛瑙结构的出现均证明金是化

学溶液沉淀的产物。

金的稳定性与不稳定性两重性质中以不稳定性更具重要意义，稳定性中蕴藏着不稳定性，稳定性形成了部分碎屑砂矿，而不稳定性则是各种后生热液矿床及化学沉淀砂矿富集成矿的基础。

3、亲铁性及亲硫（铜）性

金是强烈亲铁元素，又具明显亲硫性质。金的亲铁性表现在：地球中的金主要富集在地核中，地核（铁镍核心）含金为地壳（硅酸盐成分）的650倍，铁陨石含金为球粒陨石的5倍，为无球粒陨石的180倍，为玻陨石的200多倍。球粒陨石中金属相又为非金属（硅酸盐）相的100多倍（表1）。

表1 金在陨石及地球中的分配 (ppb)

对 象	分析 个数	含 量 范 围	$\bar{X}$	G	文 献
球粒陨石（世界）	246	17.0—1600.0	222.5	199.8	Boyle R.W (1979)
球粒陨石金属相（世界）	52	448.0—2900.0	1508.5	138.4b	
球粒陨石非金属相（世界）	47	0.4—91.0	19.9	12.5	
无球粒陨石（世界）	11	0.5—280	31.0	5.3	
铁石陨石（50%Fe）（世界）	7	40.0—2000.0	914.3	531.8	
铁陨石（世界）	291	55.0—8744.0	1205.0	959.7	
陨硫铁（硫化物相）（世界）	16	70.0—8000.0	928.7	412.8	
玻陨石（世界）	15	0.3—24.2	8.1	4.0	黎形 (1976)
地 核			2600.0		
地 幔			5.5		
地 壳			4.0		
地 球			800		

X 算术平均值 G 几何平均值

岩浆岩中镁铁岩类含金比硅铝质岩高数倍，镁铁矿物也比硅铝矿物高几—几十倍（表2），磁铁矿石岩、铁白云石大理岩也含较高的金，有的甚至达到工业利用水平。上述资料反映了金的强烈亲铁性质。

金的亲硫性表现在金矿床中金主要与硫化物（黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、方铅矿、黄铜矿、辉锑矿）相伴产出，在其粒间或裂隙内分布，硫化物含金量比硅酸盐矿物（包括镁铁硅酸盐矿物在内）高出几十—几百倍以上（表2），陨石中硫化物相也含很高的金（表1）。在常温溶液及热液中金易形成Au—S络合物进行运移，尤其是在热液条件下更是金的主要运移形式，在铁矿床中金的具体载体矿物仍主要是硫化物，这些都是金的亲硫性的具体体现。与周期表上属于同族（I_B）的银、铜相比，金的离子化位及电负性比铜、银高得多，故其亲硫性较弱，自然界中主要呈自然元素形态产出，很少见到金的硫化物，而铜、银的主要存在形式为硫化物。

因此金在地球中的原始赋存场所决定于金的亲铁性，而在后生富集成矿作用中又显

示出亲硫性的重要作用。亲铁性中也隐藏着亲硫性。故镁铁岩石含金微高,更有利于作为金的矿源岩,而硫化物为金矿床中金的载体矿物或紧密伴生矿物,可作为金矿床成矿和找矿的重要标志。

表2

岩浆岩及其造岩矿物中金的分配 (ppb)

岩 浆 岩			造 岩 矿 物			
超基性岩	4.5	辉 岩	6.6	石 英	0.8—2	1.7
辉长岩—玄武岩	7.0	辉长岩	4.8	长 石	0.3—2	3.3
		玄武岩	3.6	黑云母	2—7	4
		闪长岩	3.2	白云母		3.8
闪长岩—安山岩	5.0			角闪石	0.5—3	5.9
花岗岩—流纹岩	3.0	花岗岩	1.7	辉 石	0.5—4	1.6
		流纹岩	1.5	橄榄石	4—9	3.9
				磁铁矿	3—100	48.3
				黄铁矿等硫化物	500以上	440—5800
Boyle R.W.(1979)			Wedepohl K.H. (1974)		Boyle R. W.(1979)	Шербаков Ю.Г.(1967)

4. 金的成矿专属性

金的成矿作用是否存在着专属性是目前研究较差、看法极不统一的一个问题。

从矿源层的岩石类型既包括有岩浆岩,也有沉积岩及变质岩,以及这些岩石的平均含量除粗碎屑岩及含硫——有机质泥岩类外都非常相似且均在地壳丰度的同一级范围内(表2、表3)等情况来看,可以说金对矿源岩石无特殊的成矿专属性,但实际上仍存在着一一定的富集趋势。如火山岩、火山沉积岩比其它岩石含金微高,基性岩又比酸性岩更有利于作为金的矿源来源,同时作为矿源层的火山岩及火山沉积岩的成分还有一定的演化趋势。如太古代以基性——超基性为主,元古代及古生代为中基性,而中、新生代主要为中酸性甚至偏碱性岩石。火山岩除作为金的直接矿源层外,有时尤其是古期者还可作为初始矿源层成为衍生矿源层中金的来源,而后者才是矿床的直接提供者。需要指出的是,一般没有遭到后生淋金作用的矿源层应有较高的原始金含量,但是不少矿区区内外原始岩石含金并不高,因此要从这类矿源层中淋出金形成矿床主要需通过长期循环热水的作用才能实现,所以矿源层的含金性并不一定是成矿的最重要问题,在一定条件下循环热水的长期作用更为主要。

形成金矿的溶液种类各式各样,就热液的成因类型而论,既有岩浆热液,又有变质热液,还有地表水、地下水(包括建造水)形成的热液,它们都可形成规模巨大的矿床。同时这些热液所含主要非成矿元素种类可是相似的,只其中元素比值, δ_D 及 δ_O^{18} 含

量有较大差异。这些说明了只要有氧化剂存在,不论何种热液均可在一定条件下形成金矿。从这点来看,可以说成金溶液类型也没有专属性。但是溶液性质却随地球发育显示了明显的演化趋势。如在地史早期(太古代、元古代),成矿热液是以变质成因热液为主,而在地质晚期岩浆热液、地表水及地下水加热形成的热液却占了主导地位。

表3 各类沉积岩及变质岩中金的分配 (ppb)

岩 石 类 型	分析个数	含 量 范 围	$\bar{X}$	G
未固结海洋沉积物	299	0.3—2500.0	52.3	3.5
砾岩、砂岩、角砾岩	3474	0.2—430.0	57.0	26.3
页岩、粉砂岩	1356	0.1—800.0	8.0	3.9
含硫化物页岩、硬砂岩类	19	2.5—2100.0	132.0	14.3
凝灰岩类	97	0.5—112.0	6.9	2.3
灰岩、白云岩	440	0.2—88.9	7.0	3.4
蒸发岩(石膏类)	18	5.0—85.0	20.8	17.2
蒸发岩(钾、钠盐)	15	0.5—30.0	23.8	17.8
石英岩、硬化砂岩	289	0.2—1110.0	31.7	4.7
板岩、千枚岩、变泥岩	225	0.9—15.0	2.2	1.6
片麻岩、变粒岩类	1929	0.2—300.0	3.1	2.7
角闪岩、绿岩	425	0.1—100.0	7.1	4.1
片岩类	1969	0.1—3700.0	18.6	3.7
大理岩、结晶灰岩	40	0.2—100.0	13.2	3.6
榴辉岩	103	0.8—40.0	3.6	2.4

据 R.W.Boyle (1979)

七十年代以前,多数人把金矿的形成与花岗岩浆密切联系在一起,最为突出的反映在苏联 С.Д.шер 1972 及 1974 年所著“金的成矿作用”二卷书中,他几乎把世界上所有与热液成因有关的金矿都与花岗岩浆作用联系起来了。近几年来的大量工作证明除部分金矿床为花岗岩浆热液形成外,大部分金矿床与花岗岩无成因联系。有的地区花岗岩作为热源将地表水或地下水加热,后者又从矿源层中析出金而成矿;有的矿区花岗岩和成矿作用系同期同一构造活化作用产物;有的矿区花岗岩比成矿为晚,它可对原矿体进行加工改组,或分出部分组分迭加其上;而有的矿区二者之间甚至毫无关系。

5. 金是最古老也是最年青的成矿元素

金的最早的成矿时代是太古代,其同位素年龄超过30亿年,如南部非洲产于太古代绿岩带中的金矿就是其例。世界上最年青的砂金矿分布很广;内生金矿强烈发育在环太平洋带内带的火山岩及其底盖沉积岩中,其年代为中生代、第三纪及第四纪;直到现代在新西兰热泉中还有与热水有关的金矿形成。

太古代金矿及中、新生代金矿是世界金矿最主要的二个成矿时期,据西澳矿业公司

• 应包括早元古代

统计它们分别占世界金矿累计产量的47.7%*及44.6%。虽然金矿在各地质时期均有产出,但25—2.2亿年之间者产量很少,不超过7.7%,因此非常次要。对不同地区来说,由于所处大地构造位置不同,受各区的地质发育特点所限制,它不能完全反映全球的总规律性,或只反映出总规律性的某一个侧面。如南部非洲太古代——早元古代以后的矿床很不发育;又如我国迄今尚未见到太古代——早元古代的矿化,新生代的矿化发育也较弱,而中生代及晚古生代矿化却占据着更为重要的地位。

太古代时期金矿化异常发育的原因在于当时的薄硅铝质地壳上有广泛的富金基性—超基性裂隙型岩浆喷出(即绿岩带的最主要组成部分),它为形成后生金矿床提供了丰富的物质基础,加以太古代末期广泛出现的中低级变质作用使金在绿片岩相中大量富集成矿,因此成为世界金矿的一个极重要形成时期。中、新生代是全球性的另一个大的岩浆活动期,它沿环太平洋带及阿尔卑斯带有最广泛的发育,中、酸及偏碱性喷出岩浆给稍晚的金矿的形成提供了丰富的矿源,组成了大量与火山岩有关的大型金矿床。同时处于构造活化带中的古老矿源层内的金也被地层建造水活化或进入重熔岩浆中而富集成矿。因此,中、新生代及部分晚古生代的金矿床不但数量多,规模大,而且类型也相当复杂。由于形成条件不同,太古代金矿以变质热液型为主,晚期金矿以各种改造型及岩浆热液型更为重要。虽然所述两个时期的矿床类型不同,但它们主要都与喷出岩浆活动提供的矿源有紧密关系。世界上处于太古代——中、新生代间的金矿虽兼具上述所有矿床类型,但它们之中沉积岩作为矿源层者却占有更大的比重。

以上所述金的基本地化性质决定了金的成矿作用特征。由于金集中在地核中,地壳及地幔岩石原始含金量低,因此只有通过后生富集作用才能形成矿床。多种类型岩石均可作为金的矿源岩,但火山岩及火山沉积岩,尤其是太古代的镁铁质及晚期的硅铝质更为有利。由于金具有较大的活动性,当有氧化剂存在时各种溶液均可使金淋出及富集,因此金矿床具有多种复杂的类型。亲硫性决定了金易于和硫构成络合物进行运移,金沉淀时也主要与硫化物伴生或以它作为载体而存在。硫化物的出现并成为金矿床的成矿和找矿标志。

二、热水条件下金的活化、迁移及沉淀成矿

热水条件下金的活化、迁移及沉淀成矿是金的地球化学中的最重要的课题,其中对金的迁移作过较多的工作,有不少实验数据,而对其他问题,尤其是活化作用讨论很少,机理不清。本文认为有必要进行一些初步探索。

金的活化、迁移及沉淀是一系列物理化学条件的综合及相应变化的结果,这些因素包括溶液的成分、温度、压力、pH、Eh,同时还包括了一定的时间和空间。较长的时间及连结的通道网才能保证溶液的循环、对流,使金得以充分和高度富集。上述因素的配合促使分散金在一定的条件下被活化转移富集,又在另一物化环境中被沉淀成矿。

溶液成分对金的活化、迁移及沉淀的影响长期以来没有引起人们的足够重视,这主要是由于过去缺乏一定的手段去确知溶液的成分以及它所造成的影响。随着矿物气液包裹体成分工作的广泛开展及大量资料的积累,目前对成矿溶液的成分和物化参数已有一定的了解,它对深入讨论金的活化、迁移和沉淀问题奠定了坚实的基础。从迄今所获大量矿

物气液包裹体资料可以看出,组成金的成矿热水系统的主要成分除 H_2O 外,还含有大量 HCO_3 (代表各种C—H—O的化合物)、 SO_4 (代表各种S—O的化合物)、Cl、K、Na、Ca、Mg、Si等,这些组分对金的活化、迁移及沉淀均显示出了不等的但都是比较重要的作用。

1、金的活化

自然界的金主要呈零价存在,要使金迁移富集其首要步骤是使它变为 Au^{1+} 或 Au^{3+} ,此即氧化过程,或叫金的活化。金被氧化除要求有合适的温度、压力、pH、Eh条件外,尚需有强氧化剂及络合剂。氧化剂使金变成离子,络合剂将氧化形成的金离子结合成稳定的络离子进行迁移。从成矿溶液的成分来推断, O_2 、 C^{4+} 、 S_2^{2-} 、 Fe^{3+} 、 Cl_2 等都可作为氧化剂, Cl^- 、 S^{2-} 、 Te^{1+} 、 Te^{2+} 、 $[HS]^{1-}$ 、 $Te-S$ 、 $As-S$ 、 $Sb-S$ 等为络合剂。由于络合剂是金的迁移形式,打算在下一节中进行讨论,此地仅涉及可能的主要氧化剂。

(1) 碳的化合物:在金矿体的矿物气液包裹体中碳的化合物是其中的最主要成分之一。种类多,含量高。除构成 HCO_3 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等形式外,有时还可形成液态 CO_2 。在矿体组成上,碳酸盐也是主要矿物,常在晚期出现钙镁碳酸盐阶段,有的矿床中早期还形成了铁质碳酸盐矿物(铁白云石、菱铁矿)。另外石墨、非晶质碳、含碳物质还普遍见于金矿床内。有的研究者甚至认为金的高低与矿石中 CO_2 含量呈正相关关系。考虑到碳是变价元素(有 C^0 、 C^{2+} 、 C^{4+})。因此碳的化合物对金的活化可能起了一定的作用。

当含金岩石中的碳酸盐矿物遭受高温分解时,(1 atm,无水条件下纯菱镁矿的分解温度为 $540^\circ C$,方解石为 $900^\circ C$),在分解的一瞬间将出现氧($[CO_3]^{2-} \rightarrow CO_2 + O^{2-}$)构成强氧化环境,使金氧化。高温时若无 CO 存在, CO_2 也将按 $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ 反应式形成极微量的 CO ,此时不但分出了氧,也使 $C^{4+} + 2e \rightarrow C^{2+}$,构成强氧化环境使金活化。由于原始溶液中可能存在有 CO ,它的出现将大大降低 CO_2 的氧化能力,加以 CO_2 分解成的 CO 也很微量,因此 CO_2 的实际氧化作用可能还是很有限的。实验资料说明(表4) CO_2 气流中、 $500^\circ C$ 以下金是不溶的, $600^\circ C$ 以上只有极少量溶解也证明了此点。C、A、Salotti等(1971)提出碳酸盐与氢作用可形成甲烷或丁烷,甲烷热解后产生碳并伴随着碳的还原作用,造成金的活化环境,其反应式为: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ 或 $C^{4+} + 4e \rightarrow C^0$ 。

表4 Au 在 CO_2 气流中的溶解度(%) (Мойсеев В.Г., Молах В.В. 1979)

温 度	溶解度	温 度	溶解度	温 度	溶解度	温 度	溶解度	温 度	溶解度
100℃	0	400℃	0	550℃	0.5	700℃	5.6	850℃	6.4
200℃	0	450℃	0.1	600℃	2.1	750℃	6.2	900℃	6.5
300℃	0	500℃	0	650℃	3.9	800℃	6.0		

(2) 硫的化合物: 矿体矿物的气液包裹体中硫也是重要的组成成分, 其种类有 SO_2 、 H_2S 等。矿石中硫化物也是常见矿物, 其主要种属为黄铁矿, 次为毒砂及铜、铅、锌、锑等的硫化物。硫为变价元素, 有 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S^0 、 S^{4+} 、 S^{6+} , 且向右方氧化力增强。黄铁矿在各种岩石中分布很广, 当含金岩石中的黄铁矿进行分解形成 $[\text{HS}]^{-1}$ 时, S_2^{2-} 将还原成 S^{2-} 使金氧化。

(3) 高价变价金属: 含铁矿物是各种岩石中广泛存在的矿物, 当含 Fe^{3+} 的岩石遭受偏酸性溶液作用, Fe^{3+} 将按 $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 进行还原, 使金氧化。与此相似, 当其他变价元素被还原时, 如 $\text{Mn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ 也可造成金被活化的环境, 使金变成正价离子。

(4) Cl_2 的作用: 矿体中一般虽未见到含氯矿物, 但矿物气液包裹体成分说明 Cl 是成矿溶液中的重要组分之一。高温中若 Cl 呈 Cl_2 存在, 当 $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^{-1}$ 时, 将造成氧化环境使金氧化。实验资料 (表 5) 说明: Cl_2 气流对金有大的溶解度, 在 300—400℃ 时达到最大值, 将近二分之一的金被溶。

表 5 Cl_2 气流对金的溶解度 (%) (Моясецкоцкий, В. Г., Молахов В. В. 1979)

温 度	溶 解 度	温 度	溶 解 度	温 度	溶 解 度
100℃	10.4	300℃	44.3	500℃	27.1
150℃	14.0	350℃	45.0	550℃	21.7
200℃	17.3	400℃	38.4	600℃	20.0
250℃	24.4	450℃	32.5	650℃	20.3

2、金的迁移

金被溶化后需与络合剂形成稳定的络合物才能进行迁移。大量实验工作表明运移金的最主要形式在酸性溶液中可能为 $\text{Au}-\text{Cl}$ 络合物 ($[\text{AuCl}_2]^{-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^{-}$ 、在中、碱性溶液中为 $\text{Au}-\text{S}$ 络合物 ($[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ 、 $[\text{Au}((\text{HS})_2)]^{-}$ 、 $[\text{AuS}]^{-}$)。在部分矿床中 $\text{Au}-\text{Te}$ 、 $\text{Au}-\text{Te}-\text{S}$ 、 $\text{Au}-\text{Sb}-\text{S}$ 、 $\text{Au}-\text{As}-\text{S}$ 络合物可能起了重要作用。 $[\text{AuO}_2]^{-}$ 及胶体金在一定条件下也能成为金的运移形式。金的迁移除必需具备上述的稳定形式外, 通道及动力也是必不可少的, 裂隙发育及压力梯度促使金自高压区向低压方向迁移。

(1) $\text{Au}-\text{Cl}$ 络合物

金在氯化物溶液中的溶解度随温度而增高。R. W. Henley (1973) 的实验证明, 300℃ 时金的溶解度为 10ppm, 500℃ 时增到 500 (1 kb) —1000ppm (2 kb)。根据 N. V. Vilor 及 L. A. Kajmin (1973) 对 $\text{Au}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{NaOH}$ 系 200—400℃ 的研究认为金的络合物为 $[\text{AuCl}_2]^{-}$, 它支持了 H. C. Helgeson 及 R. W. Garrels (1968) 高温高压下金的氧化态是低价态的观点。同时 G. R. kolonin 及 T. P. Aksenova (1971) 的实验说明当温度从 21℃ 增至 90℃ 时, $[\text{AuCl}_4]^{3-}$ 的水解也大大增强。因此高温下 $\text{Au}-\text{Cl}$ 络合物可能以 $[\text{AuCl}_2]^{-}$ 形式存在更为主要。

$\text{Au}-\text{Cl}$ 络合物是在酸性溶液中形成的 ($\text{pH} < 5$)。虽然一般成矿溶液为各种复杂

成分的含盐体系组成。pH近于中性，但动态中的溶液是不均匀的，因此不同部位的pH也有变化。此点已为И.Г.Ганеев (1974) 的实验所证明，他在高压釜中用中性NaCl作实验，当NaCl分解时 ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HCl}$)，高压釜下部富NaOH显碱性，上部富HCl微偏酸性(表6)。前者与 SiO_2 反应($\text{NaOH} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$)，后者与金结合，分别形成硅金的络合物使两者共同迁移。但由于自然界很难形成pH<5的酸性溶液，因此Au—Cl络化物的产生量仍是有限的。

表 6 NaCl溶液的pH在高压釜不同部位的变化 (Ганеев И.Г.1974)

溶 液 浓 度	高 压 釜 下 部		高 压 釜 上 部	
	温 度	pH	温 度	pH
0.5M	300℃	6.05	250℃	5.84
0.1M	350℃	8.44	350℃	7.41
0.1M	400℃	8.04	350℃	6.82
0.1M	400℃	9.24	300℃	6.75

(2) Au—S络化物

金在高温时易溶于浓碱硫化物溶液中。B.G. Weissberg (1970) 实验在含0.25—0.9分子 Na_2S /1公斤的碱性溶液中，150—290℃时金的溶解度为1—6 ppm，主要呈 $[\text{AuS}]^-$ 状态；在含0.2—0.3分子 NaHS /1公斤的中性溶液中，150—250℃时溶解度为100—200ppm，金为 $[\text{HS}]^-$ 的络化物。T. M. Seward (1973) 测定了金在含水硫化物溶液中的溶解度 (pH = 4—9.5、160—300℃、1 kb，用 FeS_2 — FeS 作氧化还原缓冲剂)，发现pH为中性时溶解度最大，且不同pH时Au—S络化物具不同形态。 $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}_2]^{2-}$ 以在碱性溶液中占优势，近中性时呈 $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ 状态，酸性时为 $[\text{Au}(\text{HS})]$ 形式(图2)。其中以前两者更为稳定，后者尚未完全肯定。

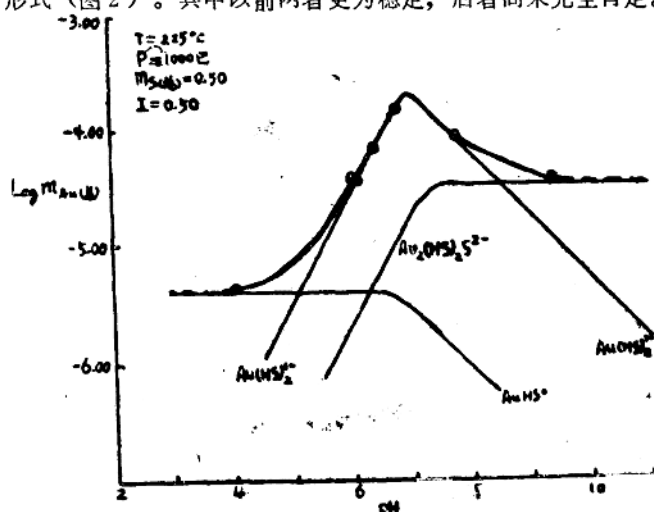


图 2 Au—S络化物的计算溶解度曲线与实验测定溶解度等温线 (T = 225℃)

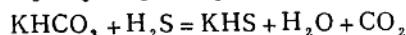
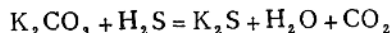
P=1000巴) 比较 (Seward T. M. 1973)

Au—S络合物在300—350℃以下温度条件下形成。因为H₂S (气体) 在大于400℃时要分解为H₂及S₂两种气体, 不参与化学反应。在400℃以下它才能在水溶液中离解形成[HS]⁻络离子 (H₂S ⇌ H⁺ + [HS]⁻)、[HS]⁻又可进一步离解成H⁺ + S²⁻。由于后一反应的K值 (电离常数) 比前一反应小得多 ($K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$;

$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8.4 \times 10^{-8}$), 因此溶液中S²⁻的浓度很小, S主要呈[HS]⁻存

在。故Au—S络合物以形成Au—[HS]⁻之络合物为主。同时从 $K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$ 可见[HS]⁻的浓度与[H⁺]呈反比, 即碱性溶液中[HS]⁻络离子最易形成。考虑到H₂S的溶解度随压力增大的情况, 因此压力增大时, 有利于金的溶解和迁移。

一些资料说明金能溶于碱碳酸盐溶液中, 这是由于碱碳酸盐与H₂S作用形成了碱硫化物及碱—氢—硫络合物, 它们有利于金的溶解, 形成Au—S络合物进行运移。



同时碱碳酸盐构成的碱性环境 (表7) 对金的溶解也极为有利。

表7 Na₂CO₃溶液的pH值 (Гансеев И.Г. 1974)

溶 液 条 件	高 压 釜 下 部		高 压 釜 上 部	
	温 度	pH	温 度	pH
浓度: 1 M	350℃	10.7	325℃	10.5
	350℃	10.8	300℃	10.48
压力: 500kg/cm ²	350℃	11.8	250℃	10.40
	350℃	11.94	150℃	10.58
	350℃	13.2	100℃	10.2

(3) [AuO₂]⁻、[Au(OH)₂]⁻及胶体金

N. V. Vilor及T. A. Shkarupa (1971) 在Au—SiO₂—H₂O系, 100—400℃、压力直到1 kb条件下进行了实验, 其结果指出, 当温度>200℃时Au、SiO₂的溶解度随温、压加大而增加, Au呈[AuO₂]⁻及胶体状态, 它被溶解SiO₂及聚合态硅化合物所稳定迁移。

В. Г. Мойсенко及В. В. Молахов (1979) 的实验证明金能溶于NaOH、KOH溶液中 (表8), 其状态不清, 笔者分析可能金溶于NaOH、KOH中形成了[Au(OH)₂]⁻或[Au(OH)₃]⁻后者为两性化合物, 在碱性溶液中可呈[AuO₂]⁻存在。

N. V. Vilor及V. N. Sarapulova (1971) 在高温高压下对沉淀在石英及瓷器上的薄膜金进行了溶解度实验, 得出100℃时金之溶解度为6.6ppb、300℃时为67.5ppb、350℃时为34—35ppb, 其中之金可能呈细分散状态 (胶体) 存在。此结果说明在变质过

程中胶体金也可能起了一定作用。

表 8 金在NaOH及KOH溶液中的溶解度 (克/升)
(Моисенко В.Г. Молахов В.В.)

实验条件	实验样品 含金量(%)	溶 解 度		实验样品 含金量(%)	溶 解 度	
		NaOH 溶液	KOH 溶液		NaOH 溶液	KOH 溶液
温度200℃	100	1.37×10^{-3}	0.95×10^{-3}	50.36	0.98×10^{-3}	0.61×10^{-3}
压力	89.96	1.31×10^{-3}	0.61×10^{-3}	40.30	1.05×10^{-3}	0.75×10^{-3}
20атм	75.17	0.95×10^{-3}	0.56×10^{-3}	30.12	1.15×10^{-3}	0.78×10^{-3}
	60.32	0.97×10^{-3}	0.58×10^{-3}	10.12	1.4×10^{-3}	0.96×10^{-3}

(4) 其他形式

Au—Te络合物 ($[\text{Au}(\text{Te}_2)]^-$, $[\text{Au}_2(\text{Te}_2)]^0$, $[\text{Au}(\text{Te}_2)_2]^{3-}$)、Au—Te—S、Au—Sb—S、Au—As—S络合物 ($[\text{AuTeS}_3]^-$, $[\text{Au}(\text{AsS}_2)]^0$, $[\text{Au}(\text{Sb}_2\text{S}_4)]^-$ 、 $[\text{Au}(\text{AsS}_3)]^{2-}$ 、 $[\text{Au}(\text{SbS}_3)]^{2-}$) 在某些富Te、Sb、As矿床中可能是一种主要的迁移形式。其中的络合剂大多是在碱性溶液中形成的, 如 As_2S_3 或 Sb_2S_3 与 Na_2S 反应、 H_2S 或 AsH_3 或 SbH_3 在碳酸盐溶液中作用、Te溶于 Na_2S_2 或 Na_2S_3 中均能形成上述As、Sb、Te与S的络合剂。

关于上述各种迁移形式之间的关系, K. Hattori 1975年提出, 1 MNaCl 溶液中, 当 $\text{pH} = 7$ 、 250°C $f\text{O}_2 = 10^{-4.0}$ атм时, 金的含量比在 10^2 克分子/升总硫量的溶液中低几个数量级, 因此金运移过程中Au—S络合物起主导作用。H. H. Баранова及B. H. Рыженко (1981) 对Au—Cl—S—Na— H_2O 系用热力学方法进行计算得出, 氧化环境中形成 $[\text{AuCl}_2]^-$ 及微量各种Au—HS络合物(酸性) — $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$ (碱性); 在还原环境含大量硫化物条件下, 各种Au—HS络合物起了主导作用, 同时还伴有 Au^0 , 它尤以在中碱性溶液中溶解度最高。若 $\Sigma\text{Cs} \leq 10^{-3}$ 克离子/升时, Au—S络合物不能形成, 此时 Au^0 将是主要存在状态。因此影响金的迁移形式的因素包括温度、pH、Eh、 ΣS 等。

3、金的沉淀和富集

金的沉淀包括各种金的络合物被破坏、离子金被还原成元素金的过程。引起沉淀的因素主要是温度、压力、pH、Eh的变化和相互综合作用的结果。

(1) 温度

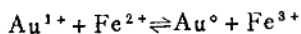
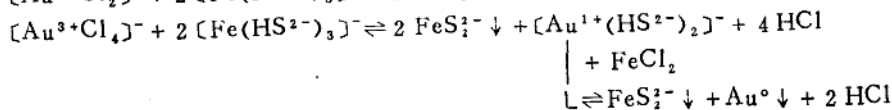
金的沉淀是在降低温度的条件下发生的, 据H. H. Баранова及B. H. Рыженко (1981), 当温度由 500°C 降到 200°C 时, 含金溶液中金的含量将由 10^{-3} 克离子/升变为 10^{-7} 克离子/升。成矿溶液的初始温度变化很大, 最高可超过 500°C , 低者仅 $200-300^\circ\text{C}$ 矿物的形成温度虽也随不同矿床而有高低之分, 但它们多集中在一个较窄的区段内。如金及相伴硫化物的沉淀温度主要在 $300-150^\circ\text{C}$ 间, 较早的石英形成高于 300°C , 较晚的

(2) 压力

金的沉淀也是在压力降低的情况下发生的。原始溶液的初始压力变化很大,如变质热液可达几千大气压以上。近地表矿床仅几百大气压。成矿压力的变化区间相对较小,一般不超过一千大气压,高者达二千,低者不足一百。压力的降低是由于溶液向浅处运行而发生的,单纯降低压力不能使金沉出。 $\text{Au}-\text{Cl}$ 系中若有 H_2S 存在时,压力降低将有利于 $\text{Au}-\text{S}$ 络合物的形成。因此压力降低配合其他因素才能引起络合物的破坏将金沉出。

溶液pH的变化是引起金沉淀的重要因素。由于迁移状态的不同,原始溶液的pH也有较大差别。如Au—Cl络合物溶液呈酸性,Au—S络合物多显中、碱性。因此在前一溶液中pH增高才能引起金的沉淀,而后一溶液中pH降低又是沉淀的必要条件。引起pH变化的因素包括外来物质进入溶液及溶液中的组分被排出等等因素。如碳酸盐围岩与溶液作用以及碱性水进入溶液将使溶液增加碱度,溶液中K、Na等组分结晶及溶液与酸性水相遇都将提高酸度。

(4) Eh

$$[\text{Au}^{1+}\text{Cl}_2]^- + 2[\text{Fe}(\text{HS}^{2-})_3]^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2^{2-} \downarrow + \text{Au}^0 \downarrow + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{S}$$


另外由于 $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} < E_{\text{Au}^+/\text{Au}^0}$, 歧化反应也可 $\text{Au}^{1+} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}^0$, 即一个 Au^{1+} 夺取另二个 Au^{1+} 之电子导致后者呈零价沉出。

析出后的金是否形成工业堆积主要取决于金的浓度。原始溶液中金的浓度不一定高,要使溶液达到高浓度除矿源层富金外,更主要条件是有一个裂隙网,保证溶液的长期对流循环,使溶液能从含金岩石中反复提取出金。否则形成的溶液将是贫金溶液。

金的成矿作用主要包括沉积作用、改造作用、区域变质作用及岩浆作用。其中沉积

作用又可分为常温水沉积及海底热液沉积作用，区域变质作用包括受变质及变质热液两类，岩浆作用仅见岩浆热液，改造作用包括沉积后的改造及变质后的改造二种。这些成矿作用有的已为人们所熟知，本文仅对几个不太为国内研究者所注意以及与国内流行的观点不同的成矿作用作简单讨论。

1、改造成矿作用

改造成矿作用是涂光炽七十年代提出来的，他把改造定义为：矿床或矿化地层沉积（包括成岩）后处于另一次或多次地质作用中不到绿片岩相变质程度的温、压范围（300—400℃）、不均一围岩和脆性形变中的各种改变所形成的矿床，并叫沉积—改造矿床。以后他又分出变质岩中由更晚作用形成的改造矿床，叫变质后或混合岩化后的改造矿床。因此改造矿床就是沉积矿源层（或矿化地层）或变质岩矿源层（或矿化地层）遭受后期加热地表水或地下热水（非岩浆水）作用所形成的矿床。

（1）沉积岩及千枚岩、板岩中的改造矿床

沉积岩中的改造矿床分布很广，它是在沉积的基础上经过后期构造热液改造富集作用所形成的矿床，兼具同生及后生矿床的双重特征，长期以来有同生及后生成因之争，直到不久前才基本统一了认识。

对产于板岩及千枚岩中的矿床过去一般视为变质矿床。根据 C. J. Allegre 及 G. Michard (1974) 对变质作用条件所作下述三条规定：①变质作用中发生的矿物反应实际上完全消除了早先存在的共生组合；②它们产生的新共生组合反映了变质作用的平衡条件；③最后这些共生组合在变质后的幕中未被破坏。故板岩及千枚岩中的矿床不应属变质矿床，因为它们之中还有大量沉积阶段的矿物残留，组成岩石中的新生矿物也远不能反映平衡条件。这类矿床国外也普遍不列入区域变质矿床范畴，最近苏联称此型矿床为前绿片岩相低温矿床，属于后生作用产物（epigenetic 国内有人译为外力变质作用），交代作用起主导作用，不能列入 Eskola 的区域变质低温矿床（Белевчев Я. Н. 1981）。这种类型的金矿床具有重要价值，如国外产于太古界——早元古界中的金铀砾岩及我国湘西一带的部分金矿床均属此类。

（2）中深变质岩中的改造矿床

中深变质岩（角闪岩相、麻粒岩相）中金矿主要见于我国北方（如夹皮沟、小秦岭等地），其次在苏、美、朝的太平洋沿岸也有发现。矿体所在构造位置为古地台的晚期构造岩浆活化带，成矿时代为古、中生代。对于这类矿床一部分人认为系岩浆热液矿床，另一部分人将它列入变质热液成因，与国外太古代绿岩带金矿床相当。根据最近的大量工作，硫及铅同位素以及微量元素证明成矿物质来自变质岩，包裹体成分资料说明成矿溶液亦来自变质岩，矿体与晚期岩浆岩的脉岩系相互穿插以及矿体的放射性同位素年龄资料证明成矿时期较晚，与构造岩浆活化时期相同（主要为海西期及燕山期）。铅同位素模式年龄属中、晚元古代，比围岩年代新得多，但大大老于成矿时代，它反映了成矿时铅是由似侧分泌作用分出形成的。它与国外太古代绿岩中的金矿床在地质环境、围岩变质程度、矿物类型、地球化学及同位素特点各方面均不一样。与矿区内的晚期岩浆活动虽属同期产物，但无组分联系。因此它不是岩浆热液矿床，也不是变质热液矿床，而是变质及混合岩化后的更晚期形成的改造矿床。在成矿溶液产生时期，变质岩遭受