

黄金科技丛书

金银矿产选集

第九集

冶金工业部黄金情报网
冶金工业部长春黄金研究所

一九八八年五月

目 录

1、金矿床中金的赋存状态及其形成机理·····	林文通 (1)
2、金的地球化学若干问题浅析·····	蒋敬业 (17)
3、我国银矿床的主要成矿特征·····	蒋志 孙书山 (25)
4、层控型金银多金属矿床中的金属矿物生物组构和有机组分及“天然炭吸附系统”的成矿作用和意义初论·····	帅德权 (32)
5、环太平洋构造带与中国东部金矿的分布·····	崔传进 (42)
6、裂谷构造与中国金矿床·····	刘肇昌 (47)
7、对我国有色矿山伴生金银资源与利用回收的若干问题探讨·····	许文渊 丁俊华 (56)
8、关于小型黄金矿山的矿山地质工作·····	张春生 (64)
9、对我国东部的含金石英脉型金矿床成因类型划分的初步探讨·····	王林璋 (70)
10、水化学找金方法介绍·····	赵廷璧 (75)
11、介绍国内首次发现的两种金矿新类型·····	杨舜全 胡福祥 (80)
12、我国伴生金主要类型、金的赋存状态及在找矿上应注意的问题·····	张甲忠 (91)
13、海姆洛金矿床特征及其在找矿上突破的启示·····	孙培基 (99)
14、砂金找矿勘探阶段地质研究问题浅析·····	崔荫桐 (107)
15、谈砂金地质几个计算问题的简化·····	王忠录 (111)
16、黑龙江省新立金矿床赋存规律·····	徐惠彬 (116)
17、电法在吉林夹皮沟金矿找矿评价中的作用·····	傅万城 (120)
18、辽宁四道沟金矿围岩蚀变类型与金矿化之间的初步研究·····	李力 郑超 (130)
19、辽宁东南部花岗岩成因及其与金矿床的关系·····	刘朝顺 (138)
20、河北冀东北都山岩体一带金矿成矿地质条件及成因·····	原文彬 侯锦帆 (151)
21、河北下营房金矿床造矿矿物标型性研究·····	邵洁涟 吕瑞英 梅建明 (161)
22、山东招远夏甸金矿的成因矿物学研究·····	陈光远 臧维生 (172)
23、山东栖霞金矿石英的成因矿物学研究·····	王健 陈光远 (186)
24、利用矿物标型特征对山东招徠地区金矿进行矿产评价的尝试·····	任英忱 王铁军 (188)
25、小秦岭能找到新类型的金矿吗?·····	林伟正 (193)
26、小秦岭晚太古代花岗岩绿帘角闪岩热液石英脉型金矿特征及矿源研究·····	王靖才 (199)
27、陕西省金矿资源探采史·····	郭贤才 (209)
28、泛论江西金矿·····	陈平 (217)

- 29、论湖南黄金洞金矿床的成因..... 罗献林 (225)
- 30、广东河合金矿床岩石学特征及成矿物质来源的研究.....
..... 董秉宇 林文通 (241)
- 31、广西贺县东部地区地层中金矿成矿条件及规律..... 张恒兴 (266)
- 32、广西贺县张公岭矿中带金~~脉~~金属矿石的~~工~~工艺矿物特性研究... 秦洪根 (273)
- 33、广西某金矿床富矿囊的规律及成因探讨..... 骆靖中 (280)
- 34、桂东南—粤西地区银金矿综合统计预测..... 欧阳成甫 刘 生 郑跃鹏 (288)
- 35、贵州板其金矿床地质特征..... 廖长海 (299)
- 36、在青海省寻找岩金矿应注意的几个问题.....金玉声 邢国忠 陈 宁 (306)
- 37、红土和土壤中游离石英金块和次生金的成因—评述和一些新认识
..... Allan F. Wilson (312)

金矿床中金的赋存状态及其形成机理

林文通

(合肥工业大学)

一、前言

我国随着“四化”建设对黄金需要量的增加,对金矿山的开发日益重视。在开发金矿山时,首先要对自然金在矿山的金矿床中的赋存状态研究清楚。在许多矿产资源中,唯有金矿床具有成因类型众多,与金共生或伴生的矿物,即作为金的载体矿物的种类也是众多的。同时,由于金的丰度值很低(0.005克/吨),是地壳中丰度值最低的元素之一,因而,金的最低工业品位5克/吨就达到要求。而且,自然金产出的状态,除了少量为明金外,大多数是显微金及超显微金和固溶体细分散金(肉眼难分辨的金)。因此研究自然金的赋存状态,对于金矿山的开发就显得十分重要。本文是从晶体化学和地球化学原理以及金的测试成果和实验资料、初步地探讨金矿床中金的赋存状态及其形成机理。

二、金赋存状态类型及赋存于硫化物载体矿物中的形成机理

在各种成因类型的金矿床中,自然金均与硫化物矿物和石英共生或伴生,即硫化物矿物和石英常作为金的载体矿物。金在这些矿物中赋存状态,归纳目前的各种资料可以分为:①固溶体金,②粒间金,③包体金,④薄膜金⑤裂隙金,⑥胶体吸附金等六种类型。在石英中除了呈 $Al^{3+} + Au^+ (或 Na^+, K^+) \rightarrow Si^{4+}$ 的异价类质同象置换形式,即 Al^{3+} 占据置换 Si^{4+} 的格点,而 Au^+ 进入石英结构的孔洞中外,还有粒间金,包体金和裂隙金三种形式。另外,在交代蚀变成因石英脉的石英中还存在有机械混入物的碳质所含的吸附金(非可见自然金),往往是含金性很高的石英(见后面的叙述)。在硫化物中,特别是黄铁矿中这六种形式均可存在。按金存在的状态又可分为两大类:①硫化物中的“细分散金”(或称“结合金”),这种金参加硫化物晶体结构,因之又称之为“结构金”,如固溶体金属之。它是与硫化物共同结晶的金,也称为“同生金”。②“可见自然金”(或称“游离金”),它是与硫化物晶体结构无关的,称之为“非结构金”如粒间金、裂隙金、少数有包体金、薄膜金等。这些金晚于硫化物矿物生成的,称为“后生金”。

另外,为了对金在载体矿物中赋存状态研究的方便,必须对金赋存于这些载体矿物中的金粒大小做出划分:(1)块金(>0.5毫米),为粒度大于10毫克的块金;(2)可见金,包括①明金(0.5~0.2毫米),为肉眼可见的细小金粒;②显微金(0.2~

0.0002毫米), 为普通显微镜下可见到的金; (3) 超显微金 (或称次显微金), (0.0002~0.000144毫米), 为借助高倍显微镜下可见到的金; (4) 固溶体细分散金 (<0.000144毫米), 为高倍显微镜下见不到的金。超显微金和固溶体细分散金用电子显微镜和化学分析可证明其存在; (5) 次电子衍射金 (<0.00002毫米~大于金原子的微粒金 (姚敬勉, 1985), 用透射电子显微镜下可以辨认。另外, 金也常呈吸附于矿物表面的胶体金或胶态金 (金胶粒粒度为0.001~1微米) 存在。例如, 美国卡林金矿床的金粒粒度<0.2微米的占90%以上, 其中一半以上在6 Å~75 Å之间。

下面简单地介绍上述六种金的赋存状态:

(1) 固溶体金

内生成因的金矿床, 在高温环境中, 形成各种可溶性金的络合物, 在中、低温环境中, 金的络合物发生解络作用而沉淀出自然金。当金呈固溶体金 (只能是有限固溶体类型) 存在时, 主要与硫化物矿物有关。而且, 它主要与硫化物矿物的化学成分和内部结构有关。它常参加硫化物矿物的晶体结构, 所以, 又称结构金。固溶体金主要呈超显微金、细分散金和次电子衍射金的形式存在, 呈固溶体金形式存在的有下列三种类型:

① 替位式原子金: 指原子金占据载体矿物晶格中阳离子空缺的构造位置上, 这种类型主要与晶格中有缺位构造有关。例如, 在磁黄铁矿中, 金呈原子状态进入磁黄铁矿晶格 (属NiAs型结构) 的 Fe^{2+} 离子的缺位构造位置上。这种缺位构造是由于 $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$ 之间的替代, 为了平衡电价, 造成 Fe^{2+} 离子的空缺。原子金进入晶格的缺位构造位置上时, 并不破坏晶格的电价平衡。

② 替位式离子金: 指离子金置换矿物晶格中某种离子而进入载体矿物的晶格中, 即三价或一价离子金 (Au^{3+} 或 Au^+) 置换载体矿物晶格中阳离子的位置。例如, 在黄铜矿中没有缺位构造, 所以, 原子金无法挤入晶格中。但是, 由于金在高温条件下形成的三价金离子 Au^{3+} 比较稳定, 所以, Au^{3+} 离子可以类质同象置换黄铜矿结构中二价铜离子 Cu^{2+} ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), 而进入黄铜矿晶格, 形成等构造的 $\text{Fe}(\text{Cu}, \text{Au})\text{S}_2$ 化合物。因此, 金以三价离子金类质同象进入黄铜矿晶格中。同样, Au^{3+} 离子也可以类质同象进入方黄铜矿晶格中。这是由于Au与Cu的电子构型相同 ($\text{Au}: 5d^{10}6s^1$, $\text{Cu}: 3d^{10}4s^1$), 离子半径相近 ($\text{Au}^{3+}0.85\text{Å}$, $\text{Cu}^{2+}0.82\text{Å}$), 都是铜型离子, 所以能互相类质同象置换。它们可能是以形成电子空穴中心来补偿电荷的。

三价离子金也可以类质同象替代进入方铅矿晶格中, 但是, 这种替代是曲折的。在方铅矿中 Au^{3+} 离子置换 Pb^{2+} 离子 ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$), 而 Pb^{2+} 离子的存在又以 $2\text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 5\text{Pb}^{2+}$ 的形式来实现的, 即四价铅离子加一价银离子去置换二价铅离子而进入方铅矿晶格, 形成 $(\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Au}^{3+})\text{S}$ 等构造化合物。这是因为 Au^{3+} 的离子半径与 Pb^{2+} 的离子半径 (0.84 Å) 相近, 同为铜型离子, 所以可以互相类质同象置换, 而引入半径较大的铜型银离子: 一价银离子 ($\text{Ag}^+1.13\text{Å}$) 则是为了平衡电价。这也说明了方铅矿中常含银的原因。金在方铅矿中置换铅是通过银来实现的。但是, 甚至缺少银的情况下 (在实验条件下), 金仍有能力置换铅, 形成有限置换 (以上资料是引用A. Γ. 米罗诺夫, B. Φ. 格列提的《硫化物中金分配的试验研究》, 1979)。其替换形式可能是 $4\text{Au}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{4+}$ 或 $2\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$ 进行的。

另外, Khovskii等, 1975, 和易闻、张振儒、蔡秀成, 1984, 分别用电子顺磁共振(EPR)波谱仪查明金呈一价离子替代二价铁离子($\text{Au}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)的方式进入毒砂和黄铁矿晶格中, 出现电子空穴中心, 因而产生顺磁中心。这是因为 Au^+ 离子替代黄铁矿和毒砂晶格中的 Fe^{2+} 离子时, 必须伴随有电荷补偿; 同时, 由于黄铁矿和毒砂晶格具有很大程度的共价键性, 这样就在S—S或As—S键上出现空穴补偿中心, 即电子空穴中心, 成为顺磁中心。如果替代的离子类型为(Fe^{4+} 和 Au^+)时, 当产生电荷补偿时, 造成晶格中阴离子空缺, 则产生V心。马斯列尼茨基(1944)和库劳特(1941)等则认为在黄铁矿中, Au^{3+} 可类质同象置换 Fe^{2+} 。包依尔也认为在黄铁矿中铁离子的共价半径为 $1.23 \text{ \AA}$, 而 Au^+ 的八面体配位半径为 $1.40 \text{ \AA}$, 两者相近, 故 Au^+ 可置换黄铁矿中的铁。但是, 有些研究者认为黄铁矿中的金主要呈粒间金、包体金或裂隙金存在, 并不呈固溶体离子金存在。

③间隙式原子金: 又称为晶隙金, 指原子金混入黄铁矿或毒砂晶格的孔隙中, 呈间隙式固溶体原子金状态存在。其原因可能是由于黄铁矿的化学成分属于“非化学计量化合物”(又称为“非化学计量化合物”, 其化学成分的各组分不遵守化合比定律的化合物)。黄铁矿即使在普通温度下, 其化学成分在 $\text{Fe}_{0.88}\text{S}_{1.12}$ — $\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{1.00}$ 之间变动, 并不是 FeS_2 (即 $\text{Fe}:\text{S} \approx 1:2$)。因此, 经常在晶格中出现二价铁离子(Fe^{2+})的缺陷空位。这种晶格缺陷可引进金原子进入晶格孔隙中, 形成有限的间隙式固溶体原子金。这种晶隙金在团结沟和小秦岭金矿的黄铁矿的电子探针扫描时发现, 另外, 在黄铁矿内金的x光射线的分析图象中, 金的质点分布也是相当均匀的, 有时也显出有一定的几何图形形态。这种形态很有可能与间隙式原子金固溶体有关(姜信顺, 1984)。

(2) 粒间金: 又称为晶间金或间隙金, 是指分布于硫化物或氧化物矿物的晶粒间隙中的自然金。粒间金可以是明金, 也可以是显微金。粒间金的载体矿物有毒砂, 黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方黄铜矿、黝铜矿、方铅矿、闪锌矿和石英等。它形成的时间晚于载体矿物或稍后。粒间金常呈片状、丝状、不规则长条状树枝状等形态产出。

(3) 包体金: 指被包裹于载体矿物晶体内部的可见金或超显微金称为包体金。金自然呈不规则粒状、片状、浑圆状等作为包体存在于载体矿物中。它主要是显微金和超显微金存在。如图1, 黄铁矿(Py)晶面上沉淀的小圆球状及链状超显微金呈包裹体夹层, 具明显的带状结构。包体金的载体矿物主要的有石英、黄铁矿外, 还有毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿、方黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黝铜矿等。一般认为自然金与载体矿物同时晶出, 即沉淀期相近。但可能也有例外。包体金需要在显微镜下或电子显微镜下才能观察到。

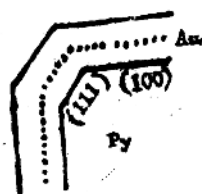


图1 黄铁矿(Py)晶面上沉淀的小圆球状及链状超显微金呈包裹体夹层、具明显的带状结构示意图
(据温世达、张振儒等1984)

(4) 薄膜金: 指见于某些矿物晶体表面, 特别是黄铁矿晶体表面或其集合体

界面上, 需要在高倍镜下才可能见到一点很薄的薄膜, 叫它薄膜金(赵信)。薄膜金多为显微金或次显微金。它是在黄铁矿晶体生长的时间, 在黄铁矿晶体的晶面上沉淀, 形成很薄的包裹体夹层, 常为带状结构的显微金。这种夹层常是由于黄铁矿晶体表面有吸附金微粒的能力。实验证明, 在较低温度, 还原条件下, 用 $K[Au^{3+}Cl_4]$ 与黄铁矿作用, 可见到黄铁矿表面吸附金(王鹤年, 等, 1985)。

(5) 裂隙金: 指呈原子金的结晶状态的自然金分布于石英和金属硫化物矿物, 如黄铁矿、黄铜矿、毒砂磁黄铁矿、等矿物晶体的裂隙、微裂隙、位错缺陷中的金。它们呈树枝状、细脉状、丝状、不规则粒状、被浸蚀的港湾状等形状产出。这种金可以是明金, 也可以是显微金。它们沉淀的时间晚于载体矿物。某些硫化物矿物中的裂隙金可用晶体化学来解释。例如, 黄铁矿和闪锌矿中金常呈裂隙金产出。因为黄铁矿与磁黄铁矿相比, 虽然具有相似的化学成分(分别为 FeS_2 和 $Fe_{1-x}S$), 但是, 它们的晶体结构却不相同, 黄铁矿型结构(近似于NaCl型结构), 是立方最紧密堆积, 其中硫原子以共价键成对结合, 组成“对硫” $[S_2]^{2-}$, 每个硫原子被3个铁原子所包围, 具有较大的共价键性。而磁黄铁矿的结构(属NiAs型结构), 是六方最紧密堆积, 每个硫原子被6个铁原子所包围, 具有较大的金属键性。同时, 两者相比, 黄铁矿晶格中未被填满的空间容积要比磁黄铁矿小得多; 而磁黄铁矿的晶体结构特征, 是在整个晶体结构内到处都有穿透的“孔洞”。再从化学键性来看, 磁黄铁矿比黄铁矿具有较强烈的金属键。这是因为磁黄铁矿中的Fe阳离子几乎彼此相连, 使Fe—S八面体具有共面联结。此外, 磁黄铁矿中由于 Fe^{3+} 离子置换 Fe^{2+} 离子, 使晶格中存在有 Fe^{2+} 的空位构造。所有这些因素就使金原子能以替位式原子金固溶体占据磁黄铁矿结构中的二价铁离子 Fe^{2+} 的空缺位置上, 而进入磁黄铁矿的晶格中。而原子金则不能进入黄铁矿的晶格中。另外, 前面提到的离子金可以替位式离子金固溶体进入黄铁矿晶格和原子金可以间隙式原子金固溶体进入黄铁矿晶格孔隙中的说法还需要进一步证实。所以, 目前比较公认的, 金除粒间金、包体金存在于黄铁矿中外, 主要以裂隙金分布于黄铁矿中。

闪锌矿的晶体结构与黄铜矿或方铅矿(NaCl型结构)相类似, 都是立方最紧密堆积。但是, 在黄铜矿和方铅矿中, 金可以类质同象地进入它们的晶格中, 而闪锌矿晶格中未发现金。其原因是由于前两者具有较强的金属键性, 而闪锌矿则具有较强的共价键性。因此, 金只能呈原子金结晶状态的自然金, 以粒间金、包体金和裂隙金存在于闪锌矿中。

(6) 胶体矿物吸附金: 金在地表风化条件下常形成带负电荷的胶体金存在。这种胶粒金的大小在 $<0.001-1\mu$ 左右, 胶粒金常被胶状黄铁矿吸附、被胶态褐铁矿的离子吸附被粘土矿物的阳离子交换吸附, 被氢氧化物的离子吸附或被高岭石晶体中带正电荷的部位或晶体边缘的吸附等。而且, 胶粒金在内生的低温条件下, 也可以被黄铁矿吸附。例如, 河南桐柏坡层控型金矿床中, 胶状金银矿沉淀在黄铁矿中(师德权等, 1984)。

总之, 金矿床中, 金在载体矿物中的赋存状态, 还是一个没有完全研究清楚的问题, 其中特别是呈固溶体金的三种赋存状态: 替位式原子金, 替位式离子金和间隙式原子金的赋存状态, 需要进一步应用现代化的测试技术和实验方法加以研究。

三、金在某些硫化物载体矿物中赋存状态的实验

金在磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、黄铁矿和闪锌矿中赋存状态，A、Γ、米罗诺夫和B、Φ、格列提（1979）做过实验：

实验系列是根据不同温度梯度的热液合成作用的标准方法进行的。实验条件： $t = 500^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ， $P = 1000\text{atm}$ ，工作溶液为 -2.08M 氯化铵（无水纯），实验时间为360小时，高压釜外壁温度 t 的变化是 14°C 。

根据上述方法，把总量为500克/吨原始称样（含放射性同位素 ^{195}Au ）放入炉料中。用黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等进行实验，其结果用自动放射图象进行研究。实验结果如下：

实验结果证明，在黄铁矿和闪锌矿中，金未进入结晶格架中，而是金呈显微包体在黄铁矿和闪锌矿中沿晶面分布或分布在裂隙或晶粒边部。在自动放射图象中金分布不均匀。

在黄铜矿、磁黄铁矿和方铅矿中，金可进入晶格中；在磁黄铁矿中金呈原子状态、在黄铜矿和方铅矿中金呈离子状态进入晶格。在自动放射图象中金分布均匀，整个矿物表面均匀变黑。而且，各个断面均是如此。另外，在这些矿物中，也有不是进入晶格的，而是呈显微包体金存在。但在磁黄铁矿中，金的显微包体无规则地分布在颗粒内部，而在黄铜矿和方铅矿中，金的显微包体赋存在黄铜矿和方铅矿晶体的边部。

另外，金在上述各种矿物中的赋存状态，也可以用加热含金矿物出现金的归并长大或扩散情况来证明上述结论是正确的。即金矿床中的含金黄铁矿和磁黄铁矿经加热，可以促使金的集中或分散。这是因为在不同温度下加热含金矿物，可以引起金或趋于归并长大或趋于扩散。例如，在高温下（ $320\sim 540^{\circ}\text{C}$ ）加热，金粒增多，粒度渐大，棱角渐小，富集的趋势较明显；在更高温度下（ $360\sim 720^{\circ}\text{C}$ ）加热，自然金粒少，粒度趋于变小，而且大金粒减少，小金粒增多，棱角消失。所以，加热既可引起金的归并长大，又可促进金的扩散（宋坤玉，1985.6）。但对于黄铜矿和方铅矿则无此现象。这就证明了金在黄铁矿和磁黄铁矿中是以具有较大活动性的原子金存在，即在黄铁矿中，金以原子结晶状态呈包体金、粒间金或裂隙金存在；在磁黄铁矿中，金以原子状态呈包体金或粒间金、裂隙金以及位于晶格的阳离子空缺位构造位置中的替位式原子金存在。而在黄铜矿和方铅矿中则是以离子金被束缚在晶格中，所以，金不发生明显的集中与扩散作用。

另外一些研究者则认为黄铁矿中的固溶体金是存在的，除了前面已经提过的研究者外，还有Γ·库恩提也认为金代替了黄铁矿晶格中的铁。Φ·斯提卢耶和A·厄德瓦尔德斯同意Γ·库恩提的结论。但是，他们认为在黄铁矿中除了呈类质同象（即固溶体金）之外，还应该存在非结构形式的金（即可见自然金）。而且，他们认为金比铁更快地占据黄铁矿晶格中的空位。

P·Γ·克腊夫措娃等，（1984）对黄铁矿中固溶体金（称“结合金”）和可见自然金（称“游离金”）的存在进行了试验。他们认为超细粒金（ <0.1 微米）能够溶于硝酸中，而自然金则不能溶于硝酸中，只能溶于王水中。他们先用浓硝酸，在温度为 25°C ，时间24小时内溶解含金黄铁矿1克称重的试样，使黄铁矿完全溶解，用溶液分析

法测定其中金含量，得到黄铁矿中的“结合金”，再用王水分解来溶解的显微包裹体的残渣，测定溶液中金含量，得到黄铁矿中“游离金”，也就是自然金的含量。用原子吸收法测定金含量（用石油硫化物进行萃取），相分析的结果如下表1。

表1 矿脉及围岩的黄铁矿中不同赋存形式金的含量

样品编号	黄铁矿中的金含量（相对单位）		
	总的（C ₁ ）	“游离”的（C ₂ ）	“结合”的（C ₃ ）
石英及石英—冰长石脉			
P—4607	218	55.9	162
P—5103	0.39	—	0.39
P—5103 / 1	0.37	0.09	0.28
P—5106	32.7	2.6	30
P—5109	15.6	0.4	15
交代蚀变岩			
P—4602	13.2	11.0	2.2
P—4605	44	41	2.4
P—4608	173	153	20
P—4609	7.3	6.6	0.7
P—5102	3.9	2.9	0.96

（据P·Γ·克腊夫措娃等，1984）

从表3的结果，他们证实了黄铁矿中存在有“结合金”（固溶体金）和“游离金”（可见自然金）两种不同的赋存形式。而且，在矿脉的黄铁矿中以“结合金”是主要的赋存形式，而交代蚀变岩的黄铁矿中以“游离金”是主要的赋存形式。

P·Γ·克腊夫措娃等同时用相同的试验条件（浓硝酸、温度25℃、时间24小时）用自然金和细金丝进行溶解试验，证实它们在硝酸中实际上没有溶解。

如果考虑到黄铁矿中的“结合金”是“同生金”而“游离金”是“后生金”，那么矿脉和交代蚀变岩的黄铁矿中金赋存形式的差异性是很容易得到解释。同时，据姚敬勉（1978）对黄铁矿和方铅矿的溶解浸取实验，也认为在黄铁矿中存在有固溶体金，而方铅矿中不存在固溶体金。如图2，黄铁矿中呈固溶体金存在的形式，其浸取率曲线变化趋势与铁略同，而方铅矿中主要呈包体金存在，随着铅的浸取率因时间而上升，直至方铅矿完全溶解，其中的包体金则残留在残渣中，其浸取率始终近于零。两者浸取率曲线差别很大。王鹤年等（1984）研究山东招掖焦家金矿床，金在黄铁矿和方铅矿中的赋存状

态时，作了类似的溶解浸取率实验，并得到了基本上相一致的结果。

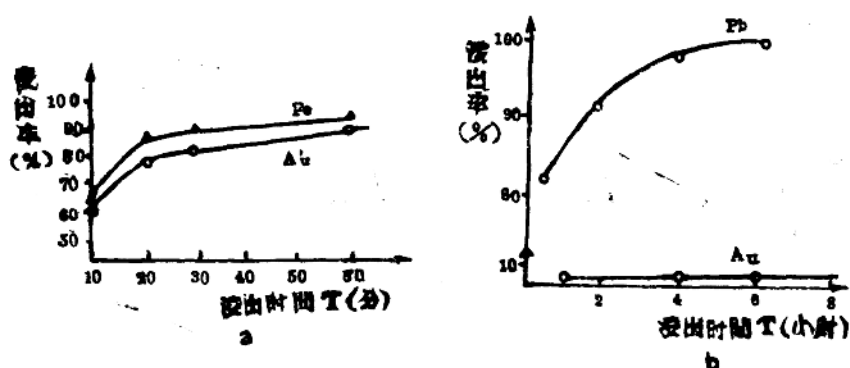


图2 黄铁矿(a)与方铅矿(b)的浸取率曲线图

a、黄铁矿中铁与金的浸出率曲线；b、方铅矿中铅与金的浸出曲线
(据姚敬勉, 1978)

更多的人认为，由于 Au^+ ($1.44 \text{ \AA}$) 与 Fe^{2+} ($0.74 \text{ \AA}$) 的离子半径相差太大； Au^{3+} (30eV) 与 Fe^{2+} (7.896eV) 的离子电位相差也太大，因此， Au^+ 或 Au^{3+} 离子与 Fe^{2+} 离子均不易形成类质同象置换。而且，有人用电子顺磁共振手段研究黄铁矿的晶格畸变，发现含金黄铁矿与正常不含金黄铁矿一样没有产生晶格畸变。因此，可能没有呈离子金以替位式离子金固溶体进入黄铁矿晶格中；可能也没有呈原子金以间隙式原子金固溶体进入黄铁矿晶格孔隙中。

刁淑琴，1985年做过含金黄铁矿的溶解试验：取含金黄铁矿2克，用30% HNO_3 溶解，每隔30分钟取样一次，连续取样5次，分析金与铁的含量（见表2）：

表2 黄铁矿连续溶解试验

时间 (分)	30	60	90	120	150
HNO_3 溶解液中测金 (微克)	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
HNO_3 溶解液中测铁 (mg/mL)	3.11	4.78	5.96	7.13	8.90

又取10克黄铁矿平均分成五份，每份均加入30% HNO_3 溶解，按表1的时间分别取溶解液分析金与铁含量（见表3）。

表 3

黄铁矿分别溶解试验

样品重量(克)	2	2	2	2	2
溶解时间(分)	30	60	90	120	150
HNO ₃ 溶解液中测金 (微克)	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
HNO ₃ 溶解液中测铁 (mg/mL)	23.28	28.54	34.98	35.02	36.58

从上述的两表中的试验结果,不难看出,不管是连续溶解,还是分别溶解,黄铁矿中的金都不随时间增长而增大溶解度,铁则相反,时间越长,铁的溶解度越大,金与铁的溶解度不同步变化。如果黄铁矿中金以替位式离子金固溶体取代 Fe^{2+} 离子而存在时,那么在溶解黄铁矿的同时,金也将被溶解下来,同时进入该溶解液中。或者黄铁矿中金以间隙式原子金固溶体存在时,它应呈分散金较均匀地分布于晶格间隙中,金也应该随时间增长越来越高的含量进入 HNO_3 溶解液中,这时金与铁都应该呈同步变化。而实际上金与铁不同步溶解,这就说明金在黄铁矿中不是以替位式离子金固溶体和间隙式原子金固溶体的形式存在,而是以次显微包裹体金等的形式存在。通过上述研究者的不同意见,对黄铁矿中是否存在“固溶体金”的问题说法不一,目前尚难解决。

四、金在石英脉中赋存状态及其形成机理

(1) 金在石英中赋存状态:

前面已经指出,金可以呈异价类质同象的形式进入石英的晶格中。谢尔巴科娃(1976)利用电子顺磁共振波谱方法研究了石英中金的赋存状态,认为在较低温度的碱性溶液中,金可以 Au^+ (也可以是以 Na^+ , K^+ 等碱金属离子)作为石英中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的异价类质同象置换时,作为电价补偿而进入石英晶格的孔洞中。热发光波谱实验也证明, Au^+ 可借助电子扩散进入石英晶体的结构孔洞中。根据栾世伟等,1985的资料,在小秦岭含金石英脉中,乳白色致密块状石英中14个元素的相关分析,得出金与铝的相关系数为0.98,铝与硅为0.68、金与硅为0.48的结果,表明在石英形成过程中,有铝置换硅而出现结构铝,这就意味着作为电价补偿($\text{Al}^{3+} + \text{Au}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$),在石英结晶的过程中,同时也可以带入部分的 Au^+ 离子。但是,金在石英中的赋存状态,更多的是以粒间金、包体金和裂隙金的形式存在。

(2) 含金石英脉形成的条件:

在自然界中金常与石英共生或伴生,形成含金石英脉体存在。从金在石英脉中的赋

存状态来分析可知,含金石英脉的形成需要三个条件:①要有含金建造存在(即有矿源层提供成矿物质),②要有大量的热流体存在(提供热动力、溶解金和产出富 SiO_2 的溶液以及搬运金和沉淀富集金的作用),③要有一定发育的断裂系统(提供含矿溶液的导矿、扩矿和容矿的空间)。基于这一原因,所以,含金石英脉常产于太古代~下元古代基性、超基性火山岩的古老变质岩系中。因为基性、超基性火山岩含金性最好;其变质形成的绿色片岩(绿岩带)为含金石英脉的矿源层。由区域变质、混合岩化、花岗岩化或动力变质作用所产生的热液和断裂构造,均可促进矿源层中金活化。因为它们所产生的大量热流体的物质为碱性的 $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 \gg \text{Cl}^-$; $\text{K} > \text{Na}$ 的热液(Kerrie和Rodd)。它具有高效率的从矿源层中萃取金的能力。金矿化是在K活动性很强的情况下,通过基底淋滤作用而形成。例如,山东胶东半岛各金矿床矿化前期普遍存在岩石面性钾化,促进金的溶解与运移。而且,岩石经过变质作用后,由于产生一系列的反应,如变质矿物的产生,岩层产生褶皱作用以及在褶皱的枢纽附近或在非均一性岩石中常产生剪切带及裂隙系统(它们均为局部压力释放带,)因此,使岩石具有一定发育的高孔隙度和渗透性。R·伍德,1975指出:“容矿岩石对矿化溶液的渗透性是控制金矿化作用的关键因素。因为渗透性好有利于含金热液沿断裂或裂隙运移和沉淀出含金石英脉。”

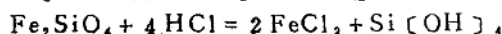
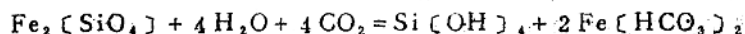
(3) 金在石英脉中的产出状态及沉淀特点:

金与石英密切共生或伴生的原因,是由于氧化硅凝胶或溶胶可以作为金原子扩散的介质,促进金的搬运;同时,由于金在酸性和碱性溶液中溶解,而在中性、弱碱性溶液中沉淀。而 SiO_2 在碱性溶液中溶解,在酸性溶液中沉淀出石英。在这种石英(多为无色透明的)中,金的赋存状态主要为粒间金和裂隙金。在中性溶液中, SiO_2 与Au同时沉淀,形成的石英(多为兰灰色、暗灰色的)中,金呈包体金存在,少数为粒间金。同时,在酸性溶液中沉淀的石英,在转变为弱碱性溶液环境时,已沉淀的石英并不溶解,而在此弱碱性溶液中,可以沉淀出金来。这时金主要沉淀在石英的裂隙和晶粒间隙中,呈裂隙金和粒间金赋存于石英中。

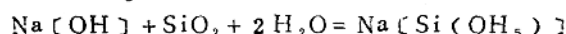
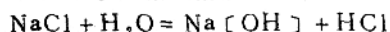
(4) Au和 SiO_2 在碱性溶液中溶解与搬运的方式:

由基性超基性火山岩变质形成的绿岩带,含金很富。这是由于变质作用所产生的碱性变质热液(含 $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 \gg \text{Cl}^-$,及富含K, Na),具有很强的溶解金属元素的能力。它从围岩中溶出金,可能呈 $\text{Na}[\text{Au}^+\text{S}]^-$ 形式运移。当金被溶出的同时,也从围岩中溶出大量的 SiO_2 ,可能呈 Na_2SiO_3 或 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 或 $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$ 进入溶液中, SiO_2 在溶液中溶解的形式,受溶液成分的制约,即随溶液的富 CO_2 或富NaCl而不同。例如: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 2\text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$

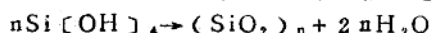
铁橄榄石



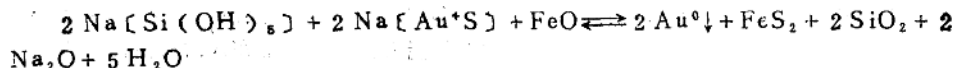
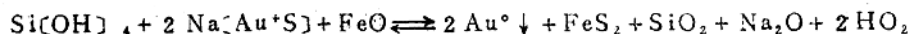
以及溶液中的Si及岩石中的石英,与NaCl的水解产物 $\text{Na}[\text{OH}]$ 发生反应,形成 $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$ 溶入溶液:



所以, SiO_2 在变质碱性热液中溶解的方式可能呈 Na_2SiO_3 或 $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$ 或 $\text{Si}[\text{OH}]_4$ 溶于碱性溶液中。而后者可能呈硅胶存在:

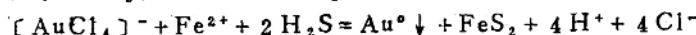
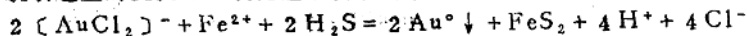


式中 $(\text{SiO}_2)_n + 2n\text{H}_2\text{O}$, 也可以写成硅胶 $(\text{SiO}_2)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式。这种富含金和 SiO_2 的溶液, 在适当条件下可以沉淀出含金石英脉。它们沉淀的方式可能有三种: 其化学反应式如下:



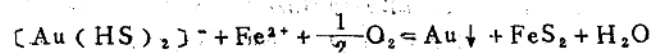
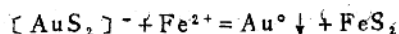
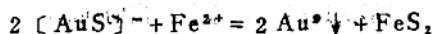
从上述三个反应式, 可知硅主要呈 Na_2SiO_3 或 $\text{Si}[\text{OH}]_4$ 或 $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$ 形式溶解于含金碱性溶液中, 与 $\text{Na}[\text{Au}^+\text{S}]$ 一起被运移, 并以沉淀出石英、黄铁矿和金来平衡。 SiO_2 在溶液中的溶解度, 如果其它因素不考虑, 其溶解度是随温度和流体压力的增大而升高。如果在正常的地热梯度和流体压力相当于岩层静水压力时, 那么 SiO_2 的溶解度是温度的指数函数 (Fyfe 等, 1978)。温度下降, 促使 SiO_2 的沉淀反应发生。但是, 金和石英的沉淀除了温度降低外, 还与热液的 PH 值和 Eh 值等变化有关。

在酸性热液中, 金呈氯化物络合物运移时, 当富含二氧化硅的热液的总硫浓度升高时, 就引起金的沉淀 (二氧化硅未表示出来):



在反应过程中, 产生的 H^+ 与围岩 (碳酸盐岩等) 作用不断被消耗掉, 反应后热液的 PH 值下降, 热液较变为中性, 导致热液中金和二氧化硅同时沉淀, 形成了含金石英脉。

在碱性热液中, 金呈硫化物络合物或硫氧化物络合物运移时, 热液相对更富含二氧化硅, 当热液向上运移, 引起热液的温度降低和氧化—还原电位升高, 使 S^{2-} 、 $(\text{HS})^-$ 离子氧化成对硫 ($[\text{S}_2]^{2-}$) 离子; 或与另一酸性热液互相混合, 使热液的 PH 值不断降低, 造成中性热液, 引起金络合物的解络作用, 对硫与围岩中的铁形成黄铁矿, 并同时沉淀出金和石英, 也形成含金石英脉:



(5) 含金石英脉产出的特点及其形成机理: 由于变质流体的温度较高, 例如, 绿片岩相—角闪岩相带的转变温度为 500°C (Turner, 1981)。在高温范围内从冷却着的流体中沉淀出石英的体积是最大的。这是因为在这种溶液中 SiO_2 的溶解度最高, 所以其浓度也最大。例如, 在接近地壳解融的温度条件下, SiO_2 的溶解度为 10% (重量); 而接近绿片岩相—沸石相转变温度, 其溶解度为 0.1% (重量) W. S. 福非, R. 克利奇, 1984)。由此可知, 块状石英脉是高温 (500°C) 绿片岩条件下的典型矿物。

因为含金石英脉形成和沉淀的温度在200~400℃之间，而金沉淀的初始温度范围为320~480℃。这就说明了金与石英密切共生或伴生是金矿化的特征。而且，无论是从围岩中释放出硅的反应，还是将硅沉淀到矿脉中的反应，都会影响到金的沉淀。一些研究者也都认为金在溶液中的稳定性与SiO₂溶胶具有密切的关系，例如：B·V·Vilor和V·N·Shkarupa，1971研究了温度在100°~400℃范围内H₂O压达到1000大气压时的Au—SiO₂—H₂O体系，当温度低于200℃时，金和SiO₂的浓度相等，且与压力无关。大于200℃时，则两者均随温度和压力的增高而增大。而且，金是作为[Au³⁺O₂]⁻或金胶体颗粒形式存在。金胶体的系统被溶解和聚合的SiO₂溶胶所稳定化。

Narseev和Pefrouskaya，1974也认为金在热水溶液中呈氢氧基络合物和氯化物络合物形式搬运，当溶液中有浓度很高的氧化硅存在时，它们即为聚合的氧化硅溶胶所稳定化。

Fron del，(1938)对热液条件下的胶体金认真做了实验，他发现金溶胶受到氧化硅胶体的保护，避免了电解质（如NaCl）的影响或因温度增高而自行凝聚。受保护的金溶胶的稳定性随温度升高而增高，并发现受保护的溶胶在温度高达350℃时仍是稳定的。因此，Fron del得出结论说，在酸性热液中金极可能是呈真溶液（金的络合物在水中离解为金属阳离子，如Na⁺或K⁺，和络离子，如[Au³⁺Cl₄]⁻或[Au⁺Cl₂]⁻搬运的，不过一部分金盐（金的络离子）甚至全部金盐也可作为氧化硅胶体（SiO₂胶体粒子在酸性溶液中带正电荷）中吸附的电解质被搬运。随着原来的酸性溶液逐渐转变为中性或弱碱性时，金就从作为受胶体氧化硅保护的溶胶中沉淀出来。

另外，从SiO₂胶体和Au胶体所带的电荷来分析，也可以说明氧化硅胶体对金胶体的保护作用。氧化硅胶体和金胶体均为两性胶体，即SiO₂胶体粒子在酸性溶液中带正电荷，在碱性溶液中带负电荷。而金胶体粒子的两性胶体：在酸性溶液中由于胶核吸附层为Au³⁺带正电荷，在碱性溶液中吸附层由[Au⁺(OH)₂]⁻或[Au³⁺O₂]⁻组成而带负电荷。因此，在两种介质中SiO₂胶体和Au胶体所带的电荷均相同。根据同性电荷相斥，异性电荷相吸的原则，因而可知，金胶体在SiO₂胶体中稳定性增加，而不聚沉。只有溶液转入扩矿容矿构造带，才形成含金石英脉产出。

近年来，一些研究者认为，热液中SiO₂溶胶对成矿物质的搬运产生有利的影响，并以成矿溶液中物质存在形式的“群聚态”观点探讨了胶体形式搬运物质的可能性。特别是热液矿床的成矿溶液大多数是SiO₂过饱和的溶液。溶液中有大量的SiO₂溶胶存在时，可以保护其他金属的溶胶不受电解质的影响而产生沉淀。因为胶体金是典型的增液（水）溶胶，当无亲液溶胶（如氧化硅溶胶）的保护就不稳定。当有亲液溶胶存在时，金胶粒被保护变为稳定。因为胶体金是金胶团的聚合体，而金胶团是由多个金原子（Au）_n形成的胶核和胶核表面的吸附层[Au⁺(OH)₂]⁻或[Au³⁺O₂]⁻所组成，使胶粒金带负电荷。如图3。当颗粒较大的胶粒金被小颗粒的亲液胶粒所包围，而颗粒更小的亲液胶粒又包围了颗粒小的亲液胶粒，从而使胶粒金得到保护，增强了胶体金的稳定性。一般说，金胶体在100℃以内是稳定的，高温条件下稳定性降低。但被亲液溶胶保护时，在350℃时还较稳定。



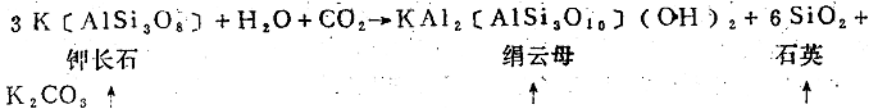
图3 金胶团结构示意图

⊖: $[\text{Au}^+(\text{OH})_2]^-$ 或 $[\text{Au}^{3+}\text{O}_2]^-$
 ⊕: H^+ 或 Na^+

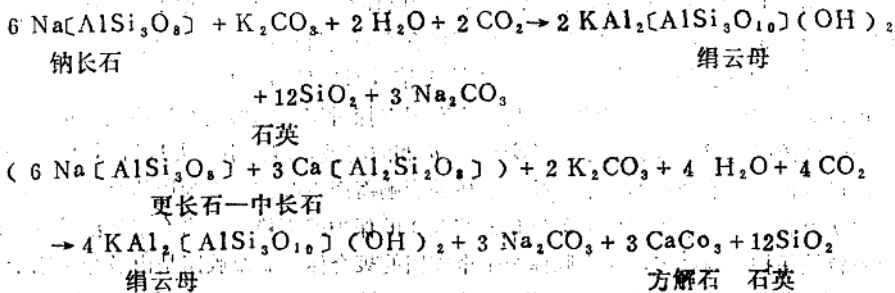
(6) SiO_2 在溶液中沉淀的方式及其含金性:

在没有含金溶液与围岩的相互作用的条件下, 仅仅是依靠热液流体的冷却而沉淀出石英时, 脉石英的体积与流体的总体积有关, 形成充填式含金石英脉。与这种石英脉成因有关的热液运移的距离不太远, 这可对热液中二氧化硅地质温度计的研究, 说明二氧化硅的溶解—沉淀之间的平衡是迅速达到的得到证明。这也说明了含金石英脉主要分布于绿岩带及其附近的原因 (W·S·福菲和R·克利奇, 1984)。

如果含金溶液与围岩产生相互作用的条件下, 在沉淀出金矿脉时, 其围岩常产生绢英岩化 (包括黄铁绢英岩化, 绢云母化和硅化等) 的围岩交代蚀变现象, 形成交代式含金石英细脉或网脉 (即被碎带交代蚀变岩含金石英细脉或网脉, 这些围岩交代蚀变是一种与金矿化关系密切的酸性淋滤的交代蚀变作用。在交代蚀变过程中, 从内带中带出氧化铝、K、Na、Mg、Fe等, 主要表现为原岩中的铝硅酸盐矿物 (如长石族矿物) 被绢云母和石英交代, 形成由绢云母 (极细小鳞片状白云母称为绢云母) 和石英所组成的岩石, 即绢英岩, 其反应式为:



当产生与金矿化相伴随的碱质交代时, 斜长石也常被蚀变为绢云母, 而且, 斜长石比钾长石更易产生绢云母化:



从上式也说明了为什么绢英岩中带有方解石存在的原因。

绢英岩化与云英岩化在本质上是相当的, 只是围岩蚀变的温度不同:

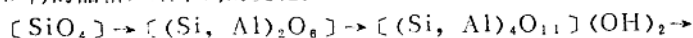
绢英岩化: 中温或中低温蚀变 (110~400℃), 绢云母+石英组合;

云英岩化: 高温蚀变 (400~500℃), 白云母+石英组合。

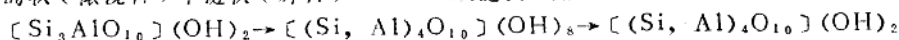
绢英岩化围岩蚀变的化学反应特点为，铝硅酸盐矿物受含金溶液作用产生水解的地球化学过程：包括脱碱交代反应（母岩矿物中碱金属和碱土金属阳离子， K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等被释放出来）；氢或氢氧交代反应（热液中水以 $(OH)^-$ 或 H^+ 离子： $H_2O \rightleftharpoons (OH)^- + H^+$ ）形式进入母岩矿物蚀变产物的绢云母中去）。

根据以上所述，可知石英脉的形成，除了是由含金富 SiO_2 的变质热液中直接沉淀之外，同时也可以由绢云母化形成的。因为铝硅酸盐的绢云母化，会析出 SiO_2 形成石英脉。如果每立方公里岩石，有10%的绢云母生成，则所析出的 SiO_2 沉淀后可形成宽1米，深2公里、其走向可达17.7公里的石英脉（刘英俊，1983）。因此，富硅的围岩是与金密切共生的石英的来源。

前面已经介绍过，这种变质热液除含矿质外，溶液成分比较简单，主要是 H_2O 和 CO_2 ，它们是交代作用中最活动的组分。母岩被交代蚀变的矿物组合，除石英外，还有含水（结构水 $(OH)^-$ ）和挥发组份（ SO_2 、 H_2S 、 Cl 、 B 等）的矿物，如，绢云母、叶蜡石和电气石以及黄铁矿等。同时，由于产生氢或氢氧交代反应的结果，可以引起硅酸盐矿物的晶格产生下列的变化：

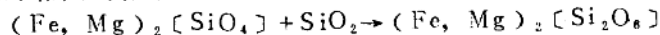


岛状（橄榄石）单链状（辉石） 双链状（角闪石）



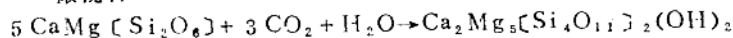
层状（云母） 层状（绿泥石） 层状（绢云母）

因此，氢或氢氧交代反应的结果，导致铁镁硅酸盐矿物产生绿泥石化或绢云母化，其过程是绿泥石或绢云母取代黑云母等铁镁硅酸盐矿物。它是一种选择交代反应或交代蚀变作用的结果。例如：



橄榄石

紫苏辉石



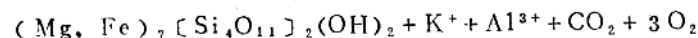
透辉石

透闪石

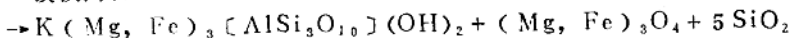


方解石

石英



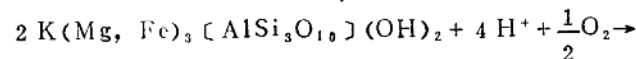
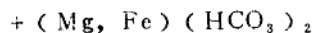
镁铁闪石



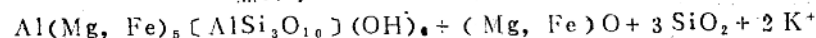
黑云母

镁磁铁矿

石英



黑云母

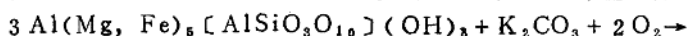


绿泥石

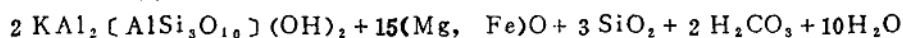
石英

从上述的反应过程中， Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 和 Au 、 Cu 等组分被释出。

若热液继续对绿泥石作用，使之释出更多的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等组分将变为绢云母：



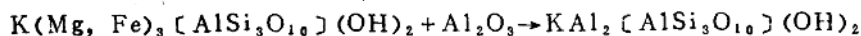
绿泥石



绢云母

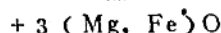
石英

在硅酸盐的暗色矿物中黑云母最易产生绢云母化，有时比长石产生绢云母化还早，

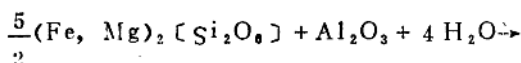


黑云母

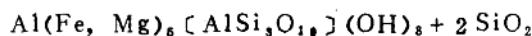
绢云母



在暗色硅酸盐矿物的辉石或角闪石也可以产生绢云母化，但是它们必须先产生绿泥石化，并析出石英或方解石，然后再由绿泥石进一步产生绢云母化：

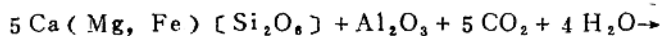


紫苏辉石

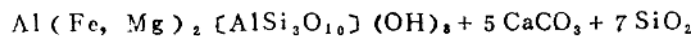


绿泥石

石英



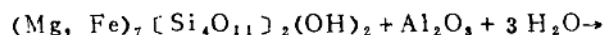
透辉石



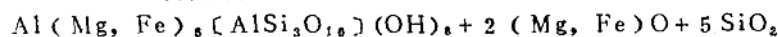
绿泥石

方解石

石英

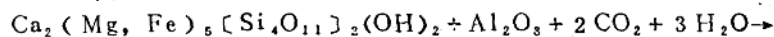


镁铁闪石

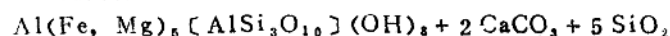


绿泥石

石英



透闪石

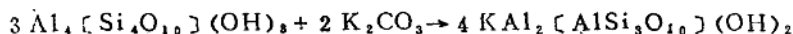


绿泥石

方解石

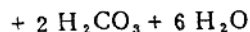
石英

粘土矿物（高岭石）或粘土岩也可以产生绢云母化：



高岭石

绢云母



从上式可知，由高岭石产生的绢云母化，几乎无石英析出。

从上述，可知石英脉的沉淀存在两种主要的成因类型：①由含矿热液与围岩产生交代蚀变释放出二氧化硅形成的交代型石英脉（在压应力条件下形成的，产状与地层产状一致的大脉）②从含矿热液中直接沉淀的，不与围岩发生相互反应的充填型石英脉（在张应力条件下形成的）产状常与地层产状斜交的细脉或网脉状。在金矿床中，这两种类型的石英脉均可出现，但交代型石英脉形成较早，充填型石英脉形成较晚。它们的含金