

金的地球化学特征

黎 彤

黄金是我国社会主义建设、打破超级大国垄断和国际贸易不可缺少的重要金属之一。

在我国寻找金矿资源，到哪里去找？找什么样的矿床类型？怎样找法？根据国内外的经验，可以大致地回答这些问题，例如：主要要到古老变质岩地区去找；主要应当找含金石英脉，并注意含金砾岩型和白云岩交代型金矿床；主要应用重砂找矿法；等等。但是为什么要这样做，这就有必要了解一下金矿的地球化学特征。

下面着重讨论金元素的分布、存在状态和富集作用，并用现有地球化学知识说明其原因。

金虽是发现和应用最早的化学元素之一，但直到现在它的地球化学知识还很不完备，有许多问题还有待于进一步研究。

一、金在地壳中的分布特征

金在地壳中的分布，具有以下两个明显的特点：

（一）金的地壳丰度很低 金的地壳丰度值，据笔者等（1965）计算为0.0035克/吨，或3.5ppb（十亿分之一），即平均每一千吨岩石含金3.5克，同其它许多金属元素相比是相当低的。例如在Ⅰ副族元素中，它只相当于银的1/21，铜的1/18000；在紧邻金的左右元素中，它只相当于铂的1/13，汞的1/25。因此，在贵金属（金、银、铂）矿产中，金的地壳丰度是最低的。

金的地壳丰度很低，首先取决于金本身的地球化学性质。金的地球化学亲和力，除了亲硫倾向外，还有较强的亲铁倾向。在还原条件下，金的地球化学行为与亲铁的铂相似，而不似亲硫的铜和银。这在陨石的物相中表现得特别明显，金和铂富集在金属相内，而铜和银则富集在硫化物相内：

	铂	金	银	铜
金属相(a)克/吨	20	4	4	310
硫化物相(b)克/吨	2	0.5	18	500
a/b	10	8	0.22	0.62

因为地球具有一个铁-硫(Fe-FeS)地核，所以在地球的化学演化过程中几乎全部金(99%以上)都进入了地核，这是地壳物质中金相当贫乏的根本原因。据笔者（1975）计算：

	地壳	上地幔	下地幔	地核	整个地球
ppb	3.5	5	5	2600	800

由此可知，金在硅酸盐相（地幔和地壳）中都是贫乏的。也就是说，金的亲石倾向是十分微弱的。

其次，金的地壳丰度很低，还取决于金在周期表中的地位，它受丰度规律的制约。按照丰度的普遍规律，元素丰度具有随原子核内部构造的复杂程度加大而减少的总趋势。金的地

壳丰度之所以比银和铜低，是由于金原子具有更复杂的核内构造，例如：

	原子序数	中子数/质子数	质量数	地壳丰度 (ppb)
铜	29	1.2±	63(65)	63000
银	47	1.3±	107(108)	75
金	79	1.5	197	3.5

此外，金是一个奇数元素，它的地壳丰度值比与它相邻的两个偶数元素——铂和汞低，是符合丰度规律的偶数规则的。

因此，造成金的地壳丰度很低的基本因素，一是金元素本身的原子构造，包括核内构造和核外构造；二是地球的化学演化过程。前者是内因，后者是条件。

(二) 金在地壳物质中的分布很均匀 金在地壳物质中分布的均匀性，表现在各类岩石中金平均含量属于同一数量级。据 Ицербачков (1964) 用活化分析方法测定的数值如下：

	Au (ppb)		Au (ppb)
纯橄榄岩	4.6	花岗岩	3.2
橄榄岩	6.0	正长岩	4.4
辉长岩	8.7	页岩和砂岩	3.6
闪长岩	3.5	石灰岩和大理石	3.2
花岗闪长岩	4.0		

正因为金在各类岩石中的分布很均匀，所以由各种不同岩石组成的地壳基本构造单元，金都具有近似的丰度值，其区域丰度系数都接近于 1。据笔者等 (1965) 计算：

	地盾区	褶皱区	浅洋区	深洋区	地壳
Au (ppb)	3.4	3.8	2.9	4.0	3.5

因此，一般情况下很难判断金的成矿岩浆专属性，也很难判断在哪些区域背景上对金的成矿更有利，除非对具体矿床或矿区进行具体的分析。

金在地壳物质中分布很均匀的原因，目前还不清楚。推测可能与金主要呈原子状态产出有关，因为金可以呈微粒状态散布在各种造岩矿物或其间隙中。已经证实，在橄榄石、辉石、角闪石、云母、长石、石英等造岩矿物中，以及磁铁矿、电气石、榍石等副矿物中，都广泛地含有微量的金，其平均含量多近于 10^{-3} 克/吨 数量级，所以金在各类岩石中的含量也属于同一数量级。

二、金的存在状态

自然界中的金有两种存在状态：

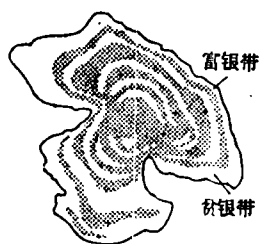


图1 自然金呈同心环带状构造
(用稀王水浸蚀后)

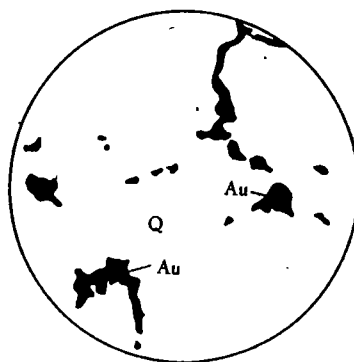


图2 自然金 (Au) 呈粒状、枝状充填
在石英 (Q) 的显微裂隙中

(一) 自然金 自然金的纯度介于55.0~99.8%之间，其中最常见杂质是银，此外还有铜、铋、铍等，它们与金形成金属互化物或固溶体。

自然金具有金属键的紧密排列的原子结构。金和银的原子半径都是1.44埃 (Å)，而且两者的晶体结构都是面心立方晶格，因此极易形成连续的固溶体。在银金矿(含银18~36%)晶体中，有时可见富银和贫银的同心环状构造(图1)。铜的原子半径为1.28埃，比金的原子半径小，相差达12.5%，但两者的晶体结构都是面心立方晶格，所以在高温时也可形成连续的固溶体。只因原子半径相差较大，固溶体的稳定性较低，冷却时即行分解，所以铜金矿(含铜可达20%)不如银金矿常见。

金易呈原子状态存在的原因，主要是它具有较高的电离势。电离势越高，原子就越难失去它的外层电子。例如，在I族元素中其电离势如下：

I 主族	电 离 势 (电子伏特)	I 副族	电 离 势 (电子伏特)
K ⁺	4.32	Cu ⁺	7.68
Rb ⁺	4.16	Ag ⁺	7.54
Cs ⁺	3.88	Au ⁺	9.19

I主族的元素由于电离势低而易成为阳离子，I副族的元素由于电离势高而易呈自然元素出现，保持原子状态。金的电离势最高，所以自然金比自然银和自然铜更常见，分布也更广泛。

在自然金-石英矿石中，金主要分布在石英内或其颗粒间(图2)。这种矿石产在各种热液石英脉内，有时伴生较多的白钨矿、毒砂、辉锑矿等，形成金-钨、金-砷、金-锑或金-钨-锑等综合矿石。

在自然金-硫化物矿石中，金主要呈机械包裹物存在于硫化物中，最重要的含金硫化物是黄铁矿、黄铜矿和毒砂，其它硫化物如磁黄铁矿、辉锑矿、闪锌矿、黝铜矿、辉铜矿等，也可含不同数量的自然金。这种矿石多产在硫化物型或夕卡岩型含金矿床中，或产在含金的石英-硫化物脉的局部硫化物发育的矿段中。散布在硫化物中的自然金，颗粒常在0.01毫米以下，一般显微镜不易观察到。有的自然金充填在硫化物的细小裂隙内，或充填在硫化物颗粒间(图3、4)。直径小于0.005毫米的自然金，可以呈片状不规则地分布在硫化物的晶面上，也可以与同时析出的硫化物形成固溶体。在黄铁矿和磁黄铁矿中，金原子可以填补晶格中铁原子的缺陷(即空位)而存在。在高温下形成的呈固溶液的微粒自然金，经过后来的分

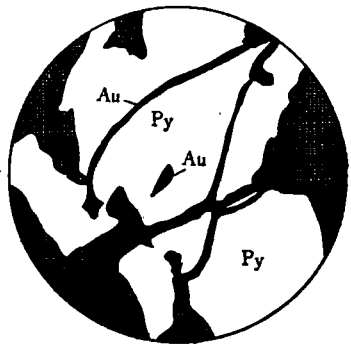


图3 充填在黄铁矿(Py)中的金呈细脉状，局部交代黄铁矿

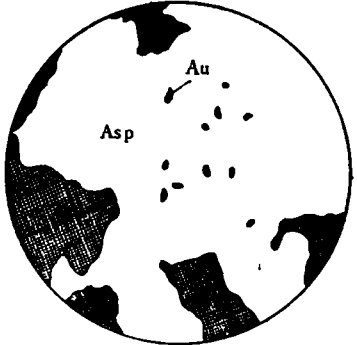


图4 毒砂(Asp)中的金粒(Au)

离作用，可以聚集成较粗粒的自然金。存在于硫砷镍矿、硫砷钴矿和硫砷镍矿中的自然金，往往富含铂和钯而缺乏银。

(二) 碲金矿 金在化合物中呈 Au^+ 和 Au^{3+} ，其中以 Au^{3+} 的化合物最稳定。碲金矿包括一类性质相似的碲化金矿物，如碲金矿 $(AuTe_2)$ 、碲金银矿 $[(Ag, Au)_2Te]$ 、针碲金矿 $[(Au, Ag)Te_2]$ 、叶碲金矿 $[Pb_mAu_n(Te, Sb, S)_p]$ 等等。

上面曾提到，金常与硫化物（尤其是含铁硫化物）共生，但是金并不与硫化合成硫化金，至今尚未发现有硫化金矿物。

金呈离子状态时，易与碲化合而不与硫化合，其原因与它们的共价半径和离子半径相适应有关，例如：

共价半径 (Å)		离子半径 (Å)	
S^{2-}	1.03	Cu^+	0.96
Se^{2-}	1.17	Ag^+	1.26
Te^{2-}	1.37	Au^+	1.37

因此，金与碲化合易形成较稳定的晶格，而银倾向于与硒化合，铜则倾向于与硫化合。

碲化金主要是低温热液的产物，因为在 $As^{3-} \sim S^{2-} \sim Se^{2-} \sim Te^{2-}$ 系列中， Te^{2-} 的能量系数和共生序数最小，例如：

	能量系数	共生序数
As^{3-}	2.30	2.5
S^{2-}	1.15	1.3
Se^{2-}	1.10	1.0
Te^{2-}	0.95	0.9

在矿物形成过程中，量能系数越小，矿物析出得越晚，结晶温度也越低。所以碲化金的析出，一般都在砷化物、硫化物、硒化物之后。在硒化物中， Ag/Au 比值高，而在碲化物中，则 Au/Ag 比值高。

三、金矿的富集特征

这里主要讨论自然金的富集特征，下面分山金和砂金来讨论。

(一) 原生金矿石（山金）的富集作用 成矿作用实质上是成矿物质在地质作用下的富集作用。山金的富集具有下列两个特征：

1. 几乎全部已知的金矿床（指以产金为主的独立工业矿床），都是热液成因的。其中的自然金都是在高温至低温的热液成矿阶段形成的，而且与石英、硫化物的形成紧密相关。

2. 绝大多数有重要工业价值的金矿床，都产在古老的变质岩系中，其围岩一般都是硅铝质的。自然金主要富集在石英脉、石英-硫化物脉、石英-碳酸盐脉、石英-重晶石脉、石英-电气石脉等热液矿脉内。只有个别大型金矿床，其自然金富集在白云岩交代体中，或富集在砾岩中。

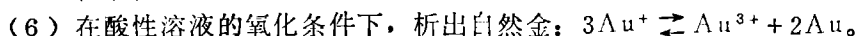
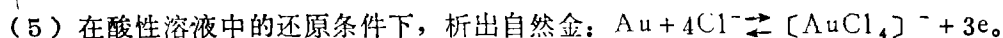
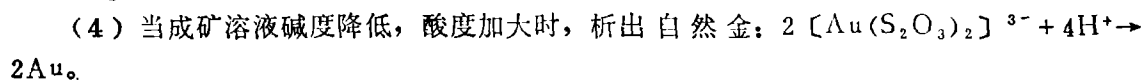
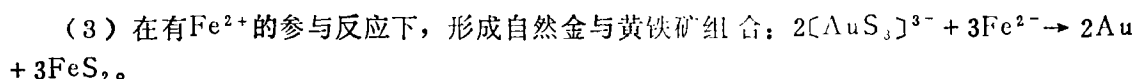
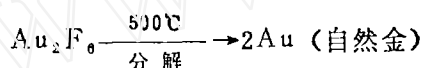
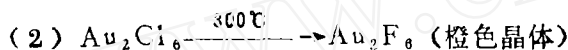
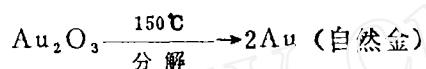
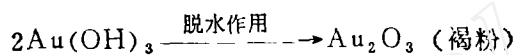
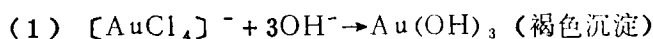
把这两个特征联系起来看，使越来越多的人相信，含金热液的来源，主要不是来自岩浆，而是来自变质或超变质作用，即含金热液的生成与混合岩化或花岗岩化作用有关，与地壳硅铝层的形成和发展有关。近年来，国外一些金矿床的同位素地质年龄测定和稳定同位素研究，支持了变质成因的看法，改变了过去岩浆成因的观点。我们认为，虽然目前还不能完全排斥岩浆成因的可能性，但对那些产在古老变质岩系中的金矿床，在很多情况下，应是变质成因的，因为：

1. 古老的硅铝质变质岩系主要是从沉积岩或火山-沉积岩系变成的。原岩中含有大量的卤化物、硫酸盐、水份等等。据笔者等（1965）计算：

	沉积岩 (a)	火成岩 (b)	a/b
Cl (ppb)	2900	88	33
S (ppb)	1900	290	6.5

而卤化物和硫酸盐通常是易溶于水的。金可与卤素和硫形成各种络阴离子或碱金属络合物, 如 $[\text{AuCl}_2]^-$ 、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ 以及 $[\text{AuS}_2]^-$ 、 $[\text{AuS}_3]^{3-}$ 、 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 等等。这些络阴离子都是易溶的, 而且在碱性溶液中比较稳定, 它们在迁移过程中还可以形成各种碱金属络合物, 如 KAuCl_4 、 NaAuS_2 等等, 这些络合物都有较大的溶解度, 易于迁移。

2. 区域变质作用是一个升温升压过程, 随着温度的升高, 有利于上述络阴离子和碱性溶液的形成, 以及金络阴离子在碱性溶液中迁移, 生成活动性的成矿溶液。当这些成矿溶液沿着裂隙活动时, 由于各种原因而发生沉淀, 析出自然金。例如:



尽管在成矿溶液运动过程中的化学变化是十分复杂的, 在沉淀的同时又会产生络阴离子, 如 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 转变为 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, KAuCl_4 、 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水解成 $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ 等等, 但是总的说来, 无论是溶液中酸碱度的变化或氧化-还原条件的变化, 都有利于自然金的析出, 这就是在古老变质岩系的金矿床中, 自然金广泛出现的主要原因。

3. 最常见的古老变质岩系中的金矿床, 是各种含金石英脉。这些石英虽然部分地可以来自深部硅铝层的重熔作用, 但是更主要的可能是来自硅铝质的围岩本身。因为, 当碱性成矿溶液在这些围岩内活动时, 可以溶解其中的 SiO_2 , 并使之随溶液迁移。 SiO_2 的迁移、沉淀条件, 和含金络阴离子的迁移沉淀条件基本相同。尤其是在含有 H_2S 、碱金属硫化物或硫氢化物 (如 NaHS 、 KHS 等) 的 SiO_2 胶体溶液中, 对金的迁移和含金石英脉的形成更为有利。含金石英脉的近矿围岩蚀变, 常有碱质交代作用的产物, 如钠长石化、黑云母化、绢云母化等也说明这点。而绿泥石化和黄铁矿化, 多与自然金-黄铁矿组合的发育相适应。

4. 原生金矿石的工业品位一般为 5 克/吨, 而在地壳岩石中金平均含量只达 10^{-3} 克/吨数量级, 因此, 只有金的富集系数大于 1000 倍时, 才能达到工业矿床的品位要求, 要形成大型金矿床 (大于 10 吨), 相当于把平均分布在一立方公里以上的岩石中的金全部集中起来。这就需要反复多次逐步富集的过程, 不是一次成矿作用所能完成的。在岩浆矿床和花岗岩伟晶岩矿床中, 都没有独立的金矿床就是一个例证。而含金砾岩型矿床却从另一方面提供了

例证,因为它具有沉积作用、变质作用,甚至热液作用的多种成因,不是单一成矿作用一次富集形成的。金矿床的变质成因,有利于金在一定地区范围内多次富集和积累,使它经历过各种地质作用而最终达到工业富集。对金来说,物理风化作用、机械搬运作用和沉积作用,是一个十分重要的富集过程。它为后来的变质富集准备了条件。为了解决山金的成因问题,近年来已采用了同位素测定技术,除了在矿区内运用同位素地质年龄对比外,还广泛运用 S^{34}/S^{32} 、 O^{18}/O^{16} 、 C^{13}/C^{12} 、 D/H 等稳定同位素比值变化来研究矿床本身,而且与包裹体成份(CO_2 、 H_2O 等)测定结合起来。这对问题的解决推进了一大步。

(二) 砂金的富集作用 砂金矿的形成主要是机械富集作用。在风化过程中,金由于它的化学稳定性而基本不起变化,大部分散布在残积层和坡积层中,或者经过机械搬运,堆积在冲积层中。只有少部分金在强烈的氧化条件下,经 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、硝酸、盐酸等作用而进入溶液,呈 $HAuCl_4$ 或其它形式迁移。

分布在残积层和坡积层中的自然金,由于具有很高的比重(15.6~18.3),易富集在靠近基岩或固结层的上面,或沿裂隙向下分布。

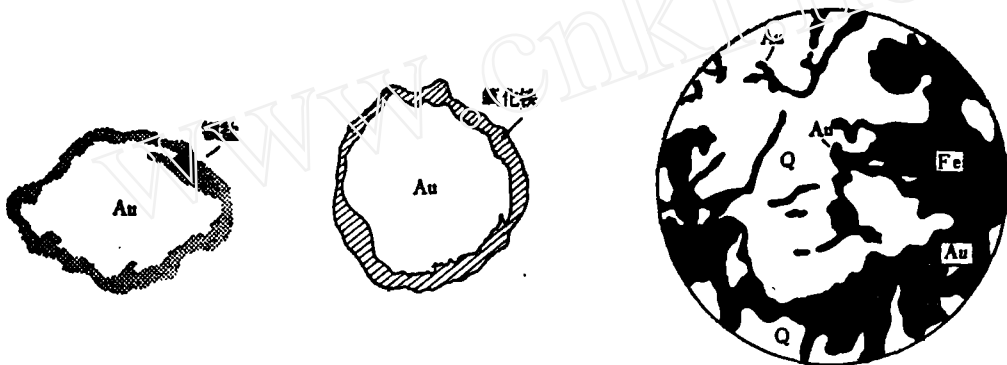


图 5 a 有黑色银盐包膜的金粒(银金矿)

图 5 b 有氧化铁包膜的金粒

图 6 褐铁矿(Fe)和金(Au)沿石英(Q)裂隙分布

河水冲积,海水冲积,冰川堆积等都可以导致砂金的机械富集。在搬运过程中,由于金的硬度低(2.5~3.0),不耐磨,易被磨成粉末,它们往往同其它重矿物富集在泥沙或砾石的冲积层内,形成含金砂岩或砾岩。

在风化、搬运过程中,由于天然水对银的溶解,可提高金的纯度。但是,经过风化和搬运的金粒,有时被氧化铁或氯化银薄膜所包围,这种有包膜的金粒既不能混汞,也不能氰化,因而降低了选矿的回收率(图5)。

在合金的硫化矿床氧化带中,大部分金仍然留在氧化带内,由于含金硫化物的氧化,把金释放出来,所以,在铁帽中可以富集较多的金,成为含金的氧化矿石。这种氧化矿石,在含金石英-硫化物脉的局部矿段中也可见到(图6)。有时,从硫化物中释放出来的金粒,沿裂隙水下沉,为脉旁绿泥石吸附而富集。

被硫酸铁和氯化铁溶解了的金,在硫化物、砷化物、硫盐等低铁离子的作用下,可以在胶结带内重新沉淀,形成次生富集。

最后,值得一提的是,现代海洋中也有金存在,其平均含量为 $0.000004 \sim 0.000008$ 克/吨。海洋总质量为 1.41×10^{18} 吨,海水含金的总量达到 $5.64 \sim 11.28 \times 10^6$ 吨,即约6~11百万吨。这些存在于海水中的金,除呈溶质状态外,还有一部分可能呈悬浮状态存在,这是金的一个巨大潜在资源。