

# 铜在气热溶液中气相迁移能力的实验研究

冶金工业部地质研究所

杨家珍 曾骥良 张玉清 胡宗敬 陈昌益

根据富家坞、多宝山等斑岩铜矿床的地质特征及有关资料,我们在 $\pi$ 型高压釜中应用气相搬运法,实验研究了铜在碱金属氯化物介质溶液中的迁移能力,现介绍如下。

## 实验方法

### (一) 高温高压实验方法

1. 实验设备: 除常规设备外,本实验使用的高压釜为纯钛(TA<sub>2</sub>)及钛基合金(TC<sub>9</sub>、665) $\pi$ 型高达釜<sup>[1]</sup>。这种高压釜,在加工工艺良好的情况下,铜的回收量在85%以上,大多数高于90%。经过处理后可大大提高抗腐蚀性能。在温度 $\leq 500^{\circ}\text{C}$ 、压力 $\leq 500\text{atm}$ 条件下可长期使用。

2. 实验条件的选择: 我国大多数斑岩铜矿床均与浅成中酸性斑岩体有关。矿体常富集于斑岩体顶部和上部的内外接触带。蚀变和矿化有明显的分带现象。矿石矿物以黄铁矿、黄铜矿为主。最有代表性的金属矿物组合为黄铁矿+黄铜矿+石英及斑铜矿+黄铜矿+黄铁矿+石英。此类矿床的矿化主要在热液阶段富集,主要成矿温度为 $250\sim 360^{\circ}\text{C}$ ,压力约在 $200\text{atm}$ 。富家坞斑岩铜矿床包裹体中常见的子矿物有NaCl、KCl及黄铁矿或赤铁矿。据此,选择实验条件为:温度 $200\sim 600^{\circ}\text{C}$ ;压力 $\leq 50\sim 490\text{atm}$ ,介质溶液为不含硅的和硅饱和的碱金属氯化物,其次是硅饱和的CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>;介质溶液的浓度变化范围为 $1\sim 15\%$ , $\text{pH}=1\sim 5$ 。据P.П.Рафальский资料,中温多金属矿床石英包裹体中铜的含量 $<70\sim 530\text{ppm}$ 。故实验使用的CuCl<sub>2</sub>、CuCl溶液,其金属铜的含量为 $450\text{ppm}$ 。

### (二) 分析方法

本次实验定量分析了Cu<sup>1+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>1+</sup>、Na<sup>1+</sup>、Cl<sup>1-</sup>等离子,其中Cu<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>系用日立—508型原子吸收分光光度计测定。Cu<sup>2+</sup>的测定相对误差为 $10\sim 15\%$ 。K<sup>1+</sup>和Na<sup>1+</sup>采用蔡氏II型火焰光度计测定。Cu<sup>1+</sup>用2,9-二甲基-1,10啡罗啉-三氯烷比色法测定,相对误差为 $10\sim 15\%$ 。Cl<sup>1-</sup>用硫氰酸汞间接比色法和离子选择电极法测定,其绝对误差为 $0.3\sim 5\%$ 。

## 实验结果

实验时,将制备好的含CuCl<sub>2</sub>或CuCl的介质溶液装进 $\pi$ 型高压釜的1室;2室则以同一填充度加入浓度相同的、不含铜的同种介质溶液。封好高压釜,放入电阻炉恒温4小时至3天后取出,在流动的冷水中淬火。打开高压釜,分析从1、2室中定量吸取的溶液中Cu<sup>2+</sup>、Cl<sup>1-</sup>、K<sup>1+</sup>、Na<sup>1+</sup>等的含量。共实验355次,文中引用的仅是其中具代表性的结果。

### (一) 二价铜在碱金属氯化物介质气热溶液中气相迁移能力

1. 温度、压力及介质溶液对铜迁移能力的影响: 反应物为CuCl<sub>2</sub>,介质溶液为 $0.4\text{M}$ 的KCl(3%)、NaCl和蒸馏水。温度、压力按肯尼迪<sup>[5]</sup>研究NaCl—H<sub>2</sub>O体系临界参数,设想KCl溶液与NaCl溶液性质相似,则当温度在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时,实验介质溶液处于超临界状态下的气相, $400^{\circ}\text{C}$ 以下则为临界状态以下。

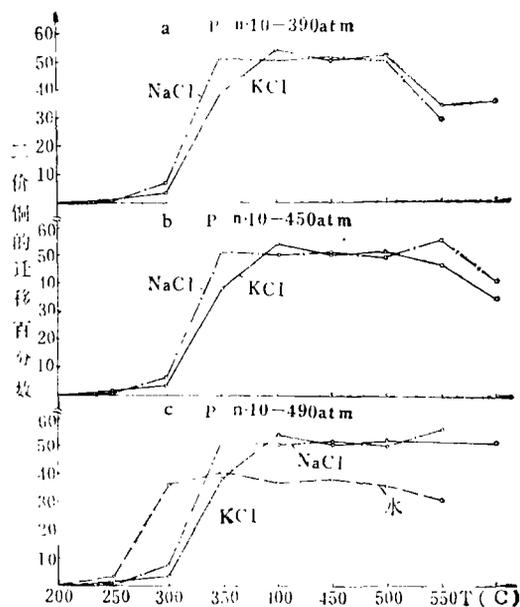


图1 不同温度、压力条件下铜在0.4MKCl、NaCl溶液和蒸馏水中的迁移百分数

实验后分析溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 的浓度(图1)。

从实验得出以下几点认识: ①在碱金属氯化物介质的气热溶液中,在压力从170atm逐渐增加到490atm时,温度高于350(NaCl)~380(KCl)的条件下均有利于铜的迁移,其迁移量约为50%; ②在上述温度、压力的变化范围内,0.4M的KCl、NaCl都有利于铜的迁移,其迁移量在50%左右; ③温度为550、600°C时,从铜在不同压力条件下迁移能力的实验结果得出:一定温度条件下,相应存在一个有利于铜迁移的最低边界压力。温度愈高,最低边界压力愈大。而在某一温度条件下,当压力超过最低边界压力时,铜迁移量 $\geq 50\%$ ;反之小于50%,压力愈低迁移量愈小。例如,温度为550°C时,在KCl溶液中有利于铜迁移的最低边界压力在430~470atm。温度为600°C时,在KCl溶液中,铜有利于迁移的最低边界压力为480atm。

从图1可以看出,温度为400、450、500°C时,实验使用压力均高于最低边界压力,分别为270、360和370atm,有利于铜在0.4M的KCl、NaCl溶液中的迁移,迁移量达48.2~54.77%。当温度为550、600°C时,实验压力大于最低边界压力,有利于铜

的迁移,迁移量可达50%(图1c);实验压力小于最低边界压力时,对铜的迁移不利,迁移量显著降低(图1a、b)。

综上所述,温度从350增加到600°C,压力高于相对应的最低边界压力(从170加大到490atm)时,0.4M的KCl、NaCl都有利于铜的迁移。而当温度在350°C以下,铜在气热溶液中气相的迁移量显著降低,即不利于铜的迁移。这可能是在不同温、压条件下,对于给定盐度的碱金属氯化物介质溶液来说,因气相存在的氯化物含量不同而引起的。

巴恩斯曾做过黄铁矿+黄铜矿+斑铜矿在NaCl+H<sub>2</sub>O体系中的溶解度实验,得出该体系中铜的溶解度与温度和NaCl的浓度密切相关。NaCl浓度一定时,温度从350降至200°C,铜的溶解度迅速降低,最后接近于零。

上述结果,结合我们在 $\pi$ 型釜中所做的气相迁移实验看出,当温度高于350°C,铜在碱金属氯化物溶液中可以溶解和搬运,该溶液冷却到250°C,溶解的铜有97~99%沉淀下来。由此推断,象富家坞、多宝山这样的斑岩铜矿床,铜沉淀的主要温度区间为250~350°C。

2.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 等阳离子对铜在气热溶液中气相迁移能力的影响:据美国宾厄姆地区斑岩铜矿床中气液包裹体资料,在高密度的含NaCl和KCl多相包裹体中, $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度约为6克/升, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为10~15克/升。又据现代富含重金属的高纯氯化物卤水(美国索尔顿海地热系统和苏联里海切列肯的热卤水) $\text{Mg}^{2+}$ 的浓度在0.01~3.5克/升,故在硅饱和的KCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{FeCl}_2$ 的介质溶液(浓度为0.14和0.4M)中,温度为500°C。实验研究了 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 等对铜(溶液中铜的浓度为450ppm)迁移能力的影响(图2)。

从实验结果看出,浓度大于0.25M的 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 均引起铜的迁移能力普遍降低,浓度愈大愈不利于铜的迁移, $\text{CaCl}_2$ 最不利于铜的迁移。此外,在温度为350°C时, $\text{CuCl}_2$ 在硅饱和的 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ (0.4M)溶液中铜的迁移量分别为13.7和

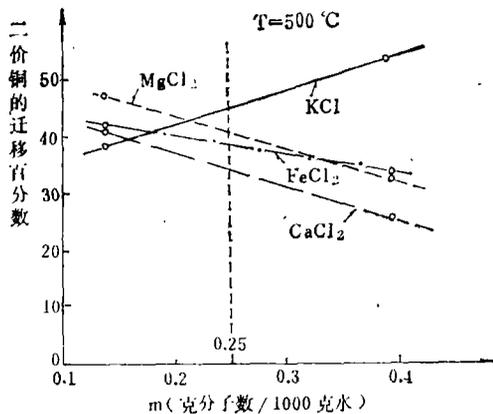


图2 500°C时二价铜在不同浓度的饱和KCl、MgCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>溶液中的迁移百分数

23%，比在同样条件下的KCl、NaCl溶液中(分别为36.42和47.89%)小。这就说明，不论在超临界状态还是在临界状态以下，一定浓度的MgCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>都不利于铜的迁移，尤以CaCl<sub>2</sub>对降低铜的迁移能力影响最大。由此推断，Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>等阳离子对铜的沉淀有利。

3. 铜在气热溶液中气相迁移能力与介质溶液浓度的关系：反应物为CuCl<sub>2</sub>，介质溶液为KCl，温度500、550°C，实验比较CuCl<sub>2</sub>在不同浓度的KCl溶液中的迁移能力。KCl的浓度以重量百分比计算(1~15%)，结果见图3。

从图3看出，铜在KCl溶液中的迁移量随溶液浓度的增高而变化的情况有两种。当KCl的浓度低于9%时，铜的迁移百分数为49.7~53.32%，即有利于铜的迁移；当浓

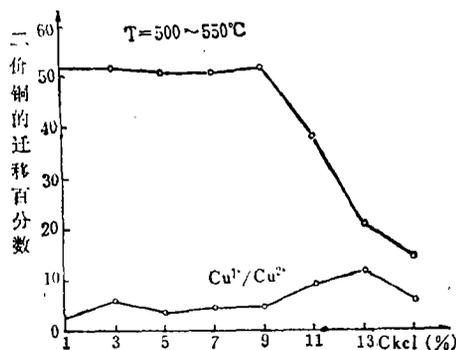


图3 二价铜的迁移百分数与KCl溶液浓度的关系和价态转变

度大于9%时，迁移量(38.27~14.63%)，显著减少。

## (二) 一价铜在气热溶液中气相迁移能力与价态转变

反应物为CuCl，介质溶液为0.4M的KCl，Cu<sup>1+</sup>浓度为450ppm左右，温度500°C，压力为180~370atm(图4)。

实验结果表明，一价铜在气热溶液中气相迁移能力很低，一般不超过6%，其中90%以上都转变成二价铜。另外，气热溶液中二价铜在迁移过程中比较稳定，向低价转化的(Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>1+</sup>)的百分率较低，一般为2.6~11%(图3)。

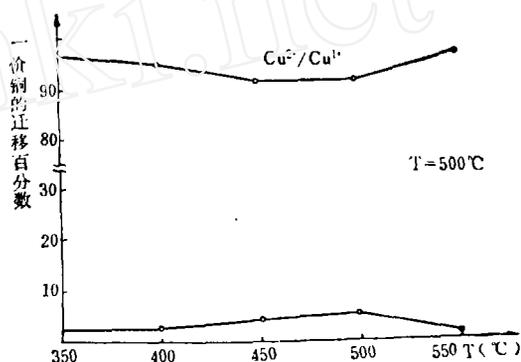


图4 一价铜在0.4MKCl溶液中迁移能力与温度的关系和价态转变

综上所述，在我们所选定的实验条件下，铜在迁移过程中主要呈二价形式，一价铜很不稳定。

## (三) 铜在气热溶液中气相迁移能力与pH值的关系

反应物为CuCl<sub>2</sub>，介质溶液为0.4M的KCl，用HCl、KOH，将pH值分别调到1、2、3、3.5、4、5(5以上溶液中出现铜的沉淀)，温度500°C，压力370~470atm，恒温3小时左右(图5)。

实验表明，pH在1.8~3.7范围内，铜在气热溶液中气相迁移量最大，为50~58.7%。此外，在整个实验过程中，新配制的含铜KCl和NaCl溶液均呈弱酸性，而实验后的pH值普遍降到2.5~4，可见酸性环境最有利于铜的迁移。

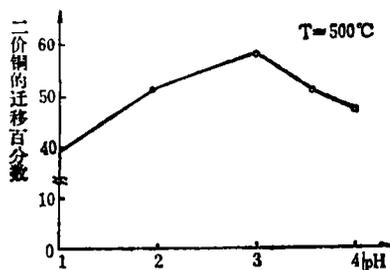


图5 二价铜在不同pH值的0.4MKCl溶液中的迁移能力

### 实验的地质意义

1. 据实验结果推断, 针对富家坞、多宝山等一类斑岩铜矿而言, 铜在气热溶液中气相迁移的最有利条件是: 压力为170~500 atm, 温度为350~600°C, 流体介质为浓度低于9%的呈酸性的(pH=1.3~3.7) KCl、NaCl 溶液。这与矿床地质特征、矿物包裹体等的研究成果是一致的。

2. 我国多数斑岩铜矿床的各种含矿岩石均普遍遭到不同程度的蚀变, 而以石英(黑云母)一钾长石化、石英一绢云母一水白云母化和水白云母一伊利石化、绿泥石一绿帘石化最常见。工业矿体主要产于石英一绢云母一水白云母化带中, 其次是相邻的部分石英一钾长石化带和水白云母一伊利石化带。据实验资料(1977年), 石英一钾长石化是在温度为400~600°C和压力为500atm的条件下, 在硅饱和的KCl介质溶液中形成的。其中在400°C和500atm条件下, 当  $C_{K^{1+}} = 0.34 \sim 0.48$  克离子/升时, 钾长石化更强烈, 其矿物组合更接近于钾长石化带的蚀变矿物组合。

石英一钾长石化的最佳条件和有利于铜在气热溶液中气相迁移的条件是吻合的。所以, 在石英一钾长石化阶段有利于铜继续大量地迁移, 而不利于铜的沉淀, 故不能形成主要工业矿体。但在该阶段晚期, 溶液温度降到350°C以下, 可出现含铜的石英一钾长石脉。

我们所做的两个模拟实验也证明了这一结论。实验时, 在π型高压釜的1室和2室分别加入100mg中长石、50mg SiO<sub>2</sub>和0.4M的KCl溶液。此外, 1室还加入CuCl<sub>2</sub>, 在温度400~450°C、压力350~400atm的条件

下, 恒温120~150小时。结果表明, 两室中的斜长石(中长石)被强烈钾长石化(正长石)的同时, 铜也大量地由1室迁移到2室, 其迁移为50~55.3%, 可见铜的迁移能力是很大的, 但在石英一绢云母化后期, 温度降到350°C以下, 溶液的物理化学性质都有利于铜的沉淀, 从而富集成工业矿体。

3.  $K^{1+}$ 、 $Na^{1+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、

$Si^{4+}$ 等阳离子对铜迁移和沉淀有一定影响。

从图1、3可以看出,  $K^{1+}$ 、 $Na^{1+}$ 、 $Si^{4+}$ 在大量高浓度搬运铜的过程中起着重要作用。浓度大于0.25M的 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 分别加过量的 $Si^{4+}$ 显著降低了二价铜的迁移量, 有利于铜的沉淀, 尤以  $Ca^{2+}$ 对铜的沉淀最为有利。这种认识可以解释我国某些铜矿床中的一些地质特征。

例如, 多宝山斑岩铜矿床, 有后期石英一帘石化叠加, 形成石英一帘石一黄铜矿(或斑铜矿)组合。我国一些夕卡岩铜矿床, 矿体常常赋存于钙镁质夕卡岩中。白银厂铜矿的富矿部位常伴生浅色绿泥石(镁绿泥石), 这种现象在斑岩铜矿的某些部位也可见到。

4. 实验表明, 二价铜的迁移能力与介质溶液的浓度有极为密切的关系。当浓度低于9%时, 有利于铜的迁移, 而高于9%时, 则不利于铜的迁移, 也就是说浓度愈高对铜的沉淀愈有利。这与络德<sup>[6]</sup>(1977)对美国内华达州的铜谷斑岩铜矿的研究结果是一致的。他在西奥多和纳什发现围绕这两个矿体有范围很大的高盐度的液态包裹体分布区。我所包裹体组在研究富家坞斑岩铜矿时, 发现含子晶的气液包裹体的分布范围与矿体范围互相吻合。

5. 实验还得出, 温度一定时, 在同一介质溶液中, 压力愈高, 铜的迁移量愈大, 当压力大于最低边界压力时, 迁移量最大。据此可以解释斑岩铜矿床矿化的空间分布特点。在斑岩铜矿床中, 主要工业矿体赋存于浅成侵入体的顶部及其上部内外接触带中。在这些部位, 因压力和流体介质的密度均相对降低, 从而引起络合物在流体中的溶解能力减小, 故有利于铜的沉淀富集。

6. 关于铜在气热溶液中气相搬运形式, 因实验条件和技术限制, 未能直接测定, 现据某些实验结果作如下讨论。

在300~550°C和50~480atm的范围内, 铜在纯水中的迁移量达30.5~40.9%, 表明CuCl<sub>2</sub>具有较大的挥发性。从实验后溶液中Cu、Cl含量计算出其原子数比为1:2。因此, 铜以CuCl<sub>2</sub>的形式迁移不可忽视。从图1c又看出, 随着温度从350°C上升到550°C, 压力从160增加到480atm, 铜在纯水中的迁移百分数从40.9逐渐降到30.5, 实验后溶液中发现有白色沉淀物, 说明铜的水解作用随着温度的升高而增大, 致使其迁移能力随之降低。但在相同温度、压力条件下, 铜在碱金属氯化物介质中迁移量往往高达50%, 从而有理由推测: 铜在碱金属氯化物介质的气热溶液中, 可能不是呈简单化合物, 而是以某种络合物形式被搬运的。这是因为络合物与简单化合物相比, 具有更大的热稳定性、溶解性和挥发性。关于铜的氯络合物形式, 据斑岩铜矿的成矿介质特点判断最可能的是K<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]和Na<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]。

综上所述, 富家坞、多宝山等一类斑岩铜矿床, 铜在气热溶液中气相迁移的有利条件是压力为170~490atm, 温度为350~600

°C, 流体介质为浓度低于9%的呈酸性的KCl、NaCl溶液。迁移过程中, 以二价铜的络合物为主(K<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]、Na<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]), 其次是化合物CuCl<sub>2</sub>。

本实验是本所矿床成岩成矿实验组与分析室三组协作完成。整个实验过程中得到了矿床室斑岩铜矿组, 分析室原子吸收光谱组和二组的大力支持; 贵阳地化所王玉荣同志对此项工作提出了宝贵意见, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- (1) 中国科学院贵阳地球化学研究所成岩成矿研究组: 铈、钼氟络合物在气热溶液中地球化学特征的实验研究(1972)
- (2) 冶金部地质研究所测温组: 江西德兴斑岩铜矿气液包裹体特征、成矿温度及“蒸发晕”找矿实验小结(1976)
- (3) 冶金部地质研究所成岩成矿实验组, 《地质与勘探》, 1978, No3, 18~23
- (4) 吴厚泽等, 《地质与勘探》, 1980, No7, 21~28
- (5) Souriajan S., Kennedy G. C. Am. J. Sci. 1962, 260, 2, 136
- (6) E. Dwin Roedder, Econ. Geol. 1977, V.72, No3, pp. 503~520

## 论海南石碌铁矿成因

冯建良 王静纯

广东海南石碌铁矿是我国的重要铁矿基地, 它以规模大、储量集中、矿石质量优良而著称。解放以来, 许多地质工作者在该区进行过大量地质工作, 解决了许多地质问题, 但对矿床成因却有较大的争论, 最初大部分同志认为是夕卡岩型铁矿床; 70年代初, 沉积变质铁矿的看法开始占优势, 但有不少同志则认为是火山沉积铁矿, 少部分同志认为是沉积变质热液加富, 个别同志则认为是热液矿床或热液倒贯矿床。自1976年海南富铁矿会战开始, 三年多来经过多方面的工作, 虽有少部分同志仍认为是火山成因的矿床, 但大部分同志都认为是沉积变质铁矿。不过对

铁质来源却有较大的争议, 一种认为铁质来自“远源火山”, 一种认为铁质来自“陆源”。各有其自身的说法, 均有一定的依据, 但都未能圆满解释一些地质现象。

我们认为石碌铁矿是受变质的“渗流热卤水”沉积矿床, 并企图用这一成因观点解释上述两种看法所解决不了的问题, 但是否正确, 有待实践证明, 同时恳切希望同志们提出批评。

### 矿床基本地质特征

矿区地层石碌群, 根据Rb—Sr同位素地质年龄测定为541百万年, 属中一早寒武世。