

# 小秦岭金矿金的迁移、沉淀机理研究

胡志宏 胡受美 周顺之 陈泽铭 徐兆文

(南京大学地质系)

自S. P. Ogryzlo (1935)<sup>[1]</sup>对Au—Cl, Au—S体系进行了实验研究以来,许多人对金的迁移形式分别从地质上<sup>[2]</sup>、实验上<sup>[3,4,5]</sup>和计算模拟上<sup>[6]</sup>作了探索;结果表明,金在成矿溶液中主要以Cl<sup>-</sup>或S<sup>2-</sup>(HS<sup>-</sup>)的络合物形式迁移。关于金的沉淀,地质研究者也分别提出了还原作用<sup>[7]</sup>、吸附作用、机械混入作用以及电化作用<sup>[8]</sup>等沉淀机理;但对从迁移到沉淀,或集中成矿这一完整过程的研究,则常忽视。世界性的黄金热为金矿研究提供了大量地质资料,使我们有可能把金的迁移—沉淀富集过程作为一个整体进行一些科学探索。

## 金和硫密切相关的特点

小秦岭地区金矿床围岩中金的分布特点,与硫化物相的存在密切相关<sup>①</sup>。在岩石中存在硫化物的情况下,金和硫及亲硫元素呈明显的正相关,否则,金的分布要随机得多。许多外国学者的研究,也得出了类似的结论<sup>[9,10,11,12]</sup>。这表明,自然界金的富集与硫有着密切的关系。

Ю. Ф. 波格列勃尼亚克对黑海海水的研究(表1)表明,在不同深度的海水剖面上,金的含量变化很小,只是在含硫化氢层才明显升高。同样表明在溶液体系中金与硫的密切联系。

黑海海水剖面的金含量(ppb) 表1

水层	深度(米)	样数	范围	平均
表层	0~5	38	0.4~2.4	0.7
含氧层	5~200	15	0.4~1.8	0.7
含硫化氢层	>7200	11	0.4~1.9	0.8

据Ю. Ф. 波格列勃尼亚克等,1980年。

在与变质作用和混合岩化作用有关的脉金矿床中,金总是与硫化物伴生<sup>[13]</sup>。小秦岭金矿和胶东金矿<sup>[2]</sup>的资料表明,矿脉中硫化物含量的相对高低,直接控制了金品位的贫富(图1)。B. A. 布梁克<sup>[3]</sup>、Л. Л. В.<sup>[14]</sup>等的研究也同样表明,无论是在金矿脉还是金的矿化带中,硫化物的含量,特别是硫含量与金品位呈明显的正相关。这就是说,含金热液活动过程中,金的沉淀和硫化物的沉淀也是密切相关的。由此可知,金和硫的密切相关,不仅表现在硫对金迁移的控制,而且表现在硫化物对金沉淀的控制作用。

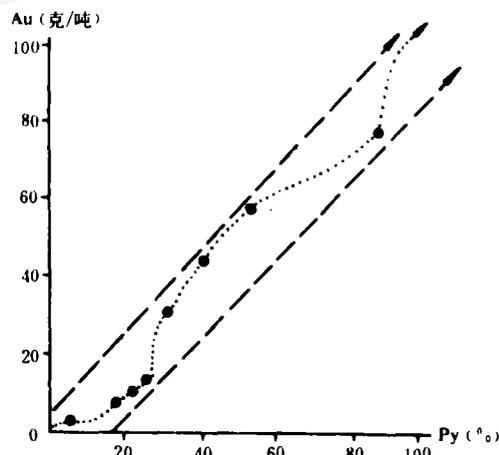


图1 矿石中黄铁矿含量与金品位的关系  
(据陕西地质六队Q01矿脉勘探报告)

## 硫化物的含金“标型”和自然金的标型特征

### 1. 同一矿化阶段不同硫化物的含金性及其意

①胡志宏:小秦岭金矿带成矿地质背景、成矿物质来源和金的迁移沉淀机理研究(南京大学地质系硕士研究生毕业论文),1984年。

②山东地质局第六地质队:山东招掖地区“焦家式”金矿地质简介(全国成因矿物学会议论文),1983年。

③布梁克,Б. А. (王文义译):变质热液型金矿化。

义 统计资料表明<sup>④</sup>，矿床中硫化物含金性的一般顺序为： $FeS > ZnS > (有时小于) CuFeS_2 > PbS$ 。对小秦岭金矿不同硫化物的进一步研究表明，只有当这些矿物是同时或近于同时沉淀的，其金含量才符合上述规律（表2）。表2中杨砦峪54号脉四种硫化物样品取自同一手标本，彼此无明显交代关系；金洞岔9号脉样品黄铜矿、闪锌矿呈团块状、透镜状穿插于方铅

矿矿石中；文峪530脉中方铅矿、黄铁矿为第II矿化阶段的产物，闪锌矿为第III矿化阶段的产物，并与碳酸盐矿物共生；黄铜矿为穿插第II阶段黄铁矿的透镜体。

由表2可知，在溶液中金的浓度不变（或变化很小）的情况下，金在所沉淀的硫化物中的分配符合 $FeS_2 \gg ZnS > (有时小于) CuFeS_2 > PbS$ 的规律。

不同硫化物中金的含量 (g/t)

表 2

矿物分组	共生矿物组		非共生矿物组	不同阶段矿物组	吉林夹皮沟矿区 <sup>②</sup>	金在硫化物中的含量 <sup>③</sup>
	杨砦峪54号脉	金洞岔矿区 <sup>①</sup>				
黄铁矿	70.00 (1)	15.00~205.70	170.00 (2)	92.00 (1)	165.4 (2)	0.5~211 (445)
黄铜矿	1.60 (1)	—	1.60 (1)	0.80 (1)	14.9 (2)	0.07~22 (131)
闪锌矿	5.60 (1)	32.00~23.60	7.20 (1)	0.80 (1)	—	1.3~23 (8)
方铅矿	0.80 (1)	0.75~1.00	5.60 (3)	9.60 (1)	0.6 (3)	0.6~12 (22)

法：样品由河南地质局实验室测试；括号内为样品数。

①据河南地质局第一地质调查队，1983年；②据吉林冶金604地质队中心实验室，1973年；

③转引自陈光远，1983年。

由于金与硫化物是同时沉淀的（详后），同时在上述硫化物中都是以自然金的形式存在<sup>[15] 5<sup>a</sup></sup>，因此，上述分配规律是由金沉淀过程中与其同时沉淀的硫化物本身之组成特点决定的。在上述硫化物中，金含量的降低顺序与其阳离子的离子电位和晶格能（共生序数）的降低顺序是一致的。这表明，在含金硫化物的沉淀反应中，其阳离子对S的静电作用力大小是决定金沉淀富集的因素之一。黄铁矿中含金量常常远高于其他硫化物，表明 $[S]^{2-}$ 对金的富集也具有一定作用。根据 $Au^+$ 半径较大的特点推测， $[S_2]^{2-}$ 可能有利于形成 $Au^+$ 的络合物。

## 2. 相同硫化物的含金标型（以黄铁矿为例）

研究表明，小秦岭含金黄铁矿的结晶学特点与其金含量有密切的关系。由表3可知，五角十二面体黄铁矿

比立方体者含金性好；无论是同一阶段还是不同阶段黄铁矿中金含量皆与其自形程度、粒度反相关；在微观结构上，同一阶段黄铁矿的含金性与其晶胞棱长 $a_0$ 成正比。上述特征在许多金矿区都存在，似有普遍意义。分析表明，方铅矿亦有与黄铁矿类似的特征（表4）。

对本区金矿床中14个黄铁矿样品的微量元素含量计算（表5）表明，黄铁矿中Zn含量与Au呈明显的正相关，其余元素与Au无一致的相关关系。同一矿区、同一阶段的黄铁矿中，微量元素总含量及Cu、Pb、Zn含量与黄铁矿中的金含量呈正相关；Co、Ni含量与金含量呈负相关（表6）。结合其他研究者<sup>7 6 8</sup>的成果可知，在不同矿区Co、Ni和Co/Ni值与黄铁矿含金性的关系是不同的，而黄铁矿中亲硫元素含量和

①吉林冶金地质604队中心研究室：夹皮沟一带金矿地质特征及找矿标志，1973年。

②据罗世育等：青海泥旦沟金矿中金的赋存状态及主要金属矿物标型特征（全国金矿成因矿物学会议论文），1983年。

③据张斌等：河南桐柏银洞坡层控金矿床中金的赋存状态、金属矿物共生状态、矿石结构构造的研究（全国金矿成因矿物学会议论文），1983年。

④陈光远：成因矿物学在金矿中的应用（全国金矿成因矿物学会议论文），1983年。

⑤陆仲和：赣北某金矿的物质成分和黄铁矿的标型特征（全国金矿成因矿物学会议论文），1983年。

黄铁矿结晶学特征与金含量

表 3

矿区	晶形	粒度 (cm)	晶胞棱长 (Å)	金含量 (g/t)	自形程度	其他特征	资料来源
小秦岭 杨砦峪 54号脉	五角十二面体	0.01~0.3	5.4170~5.4149	578.00	他形为主	粉末状集合体	本文
	五角十二面体、立方体	0.05~0.1	5.4160~5.4142	444.00	他形—半自形	黄白色块状	
	五角十二面体、立方体	0.08~0.2	5.4155~5.4142	178.00	半自形—他形	黄白色块状	
	立方体、五角十二面体 立方体	0.2~0.5 0.4~1.0	5.4180~5.4113	124.00 16.00	自形—半自形 自形为主	黄白色、浸染于Q <sub>II</sub> 中 黄白色、块状集合体	
金洞岔 矿区9号脉	立方体	1.5~2	5.4161~5.4142	10.00	自形	黄白色、浸染于Q <sub>I</sub> 中	本文
	立方体	0.3~1	5.4164~5.4143	1130.00	自形	"	
苏联 某金矿	五角十二面体	细粒		344.8			徐国凤等, 1980
	立方体	粗粒		31.00			
陕西二台 子金矿	五角十二面体	0.008	≈纯黄铁矿	70.2~149.2	多自形,少量半自形	光泽暗,反射率低	李盛琨 1980
	立方体	0.3~2.8	≈纯黄铁矿	3.83~13.01	自形为主	光泽较强	
小秦岭 金矿	立方体	0.2~5	5.4223	161.20		淡金黄—稻草黄色	王守治等 1983
	立方体	0.01~10	5.4190	105.40		"	

河南地质局实验室测定金; 华东冶金地质勘探公司曾昭工程师X光分析。

小秦岭金矿方铅矿结晶学特征与金含量

表 4

晶形	粒度 (cm)	晶胞棱长 (Å)	金含量 (g/t)	自形程度	其他特征
立方体	0.8~1.5	5.9367	3.20	自形为主	块状集合体
"	0.8~1.2	5.9377	3.60	他形—半自形	"
"	0.5~0.8	5.9394	11.00	自形—半自形	"

分析单位同表3。

黄铁矿中微量元素与金含量的相关系数

表 5

	Zn	Mn	Co	Cu	Ni	Sr	Ti	Pb	Ba	Cr	V	CPZ	Co/Ni	Total.
Au	0.70	-0.06	0.15	0.27	-0.07	-0.20	0.35	0.01	-0.19	0.31	0.33	0.33	0.24	0.33

注: 1.  $n = 14$ ; 2.  $r_{0.05} = 0.6614$ ; CPZ = Cu + Pb + Zn; Total. — 表中所列微量元素 (不包括金) 总量。

2 河南地质局实验室分析金, 华东冶金地质勘探公司实验室分析微量元素。

同一阶段黄铁矿中部分微量元素含量表 (ppm)

表 6

矿脉	样号	Cu	Pb	Zn	Cu + Zn	Co	Ni	Co/Ni	Total.	Au
金洞岔 9号脉	Q(II)Py(I)-1	260	330	75	335	211	71	2.97	996	10.00
	Q(I)Py(I)-2	978	>2000	894	1872	160	51	3.14	>4137	1130.00
杨砦峪 54号脉	P <sub>1</sub> -Py(II)-1	3936	315	164	4100	688	28	2.43	4553	578.00
	P <sub>1</sub> -Py(II)-2	3751	410	84	3835	121	69	1.75	4475	444.00
	P <sub>1</sub> -Py(II)-3	3519	881	188	3707	133	62	2.14	4824	178.00
	P <sub>1</sub> -Py(II)-4	2220	286	71	2291	118	123	0.83	2771	124.00

注同表5。

脉金矿床中金的赋存状态

表 7

矿 区	赋 存 类 型	不同矿物中的分配 (%)			在全部可见金 中所占的百分比	资 料 来 源
		石 英	黄铁矿	其他硫化物		
山 东 焦家式 金 矿	包裹金	18.8	53.3	23.9	9.6	山东地质局第六 地质队, 1983
	晶隙金	0.46	64.4	35.14	65.77	
	裂隙金	1.4	73.3	25.3	24.63	
陕 西 小秦岭 Q01号脉	包裹金	12.4	85.6		20.1	陕西地质局, 1983
	裂隙金	0	100	0	57.0	
	矿物空间及边部		84.2	15.8*	20.9	

\* 褐铁矿(可能系黄铁矿氧化而成)空洞中。

不同矿物中金的粒度 (mm) 表 8

矿 区	包 裹 矿 物		资料来源
	石 英	硫化物	
白云金矿	0.05~0.03	<0.03	宋景涛, 1983
河南小秦岭金矿	0.01~0.08	0.0001~0.04	王享治, 1983
陕西小秦岭金矿	0.1~3	0.003~0.656	彭振云, 1978

微量元素总量与金含量呈正相关则是普遍的。

综上所述: (1) 金的沉淀和硫化物沉淀是同时的, 并密切相关; (2) 沉淀反应发生时, 溶液中硫、铁浓度高, 离子(特别是富集亲硫元素的离子)浓度

大, 黄铁矿结晶速度快, 有利于金的沉淀。这时沉淀的黄铁矿为五角十二面体, 自形程度低, 粒度细, 杂质元素含量高, 晶胞棱长大, 含金性好。

3. 金的赋存结构、标型特征和意义 脉金矿中的自然金, 多以裂隙金、晶隙金、包裹金和胶体分散金( $d < 0.2\mu$ , 又称超显微包裹金)四种形式存在, 前三种皆为显微可见金。

小秦岭金矿的可见金, 多以晶隙金和裂隙金的形式赋存于硫化物中(表7)。硫化物中的包裹金多呈乳滴状、颗粒一般较小(表8)。石英中的包裹金多呈等轴粒状、颗粒较大, 显示其有较自由的结晶空间和较

小秦岭金矿自然金中的金含量

表 9

矿 区	成 矿 阶 段	赋 存 状 态	分析样数	含金量, wt%
小 秦 岭 金 矿 带*	黄铁矿—石英		3	96.00
	石英—黄铁矿		12	92.50
	石英—多金属		4	86.11
杨 砦 峪 矿 区	石英—黄铁矿 —多金属阶段	黄铁矿中之包裹金	32	89.66
		" 裂隙金	3	90.90
		" 晶隙金	1	89.73
文 峪 矿 区	"	" 包裹金	5	82.34
		" 裂隙金	2	95.70
金 洞 岔 矿 区	"	黄铜矿中之包裹金	7	85.37
		" 裂隙金	9	86.52
	石英—黄铁矿—碳酸盐	赋存于碳酸盐磁铁矿中	7	84.84

\* 据王享治等(1983)资料整理; 其他矿区样品为广东地质实验室探针分析。

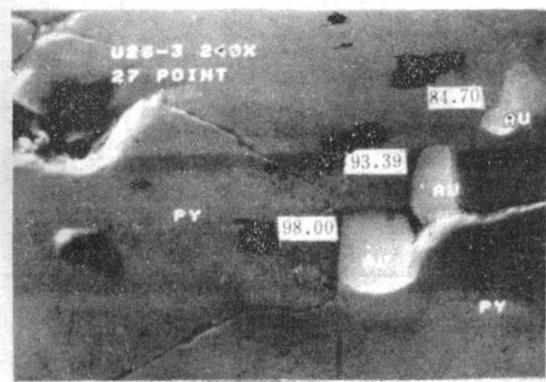
长的结晶时间。

表9列出了本区部分金矿区自然金的分析结果。

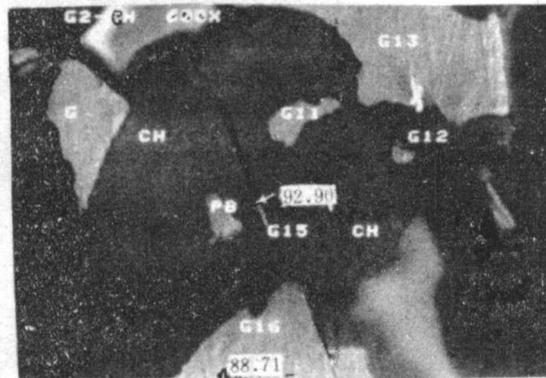
由表可知, 从成矿早阶段到晚阶段金的成色逐渐降低;

这与世界许多金矿是一致的。同时, 同一世代的硫化

物中裂隙金、晶隙金的纯度高于包裹金。胶东金矿的资料<sup>⑧</sup>同样显示了这一特征。照片1显示了黄铁矿中自然金从乳滴状包裹金到裂隙金的变化过程；伴随着这种赋存形式的变化，自然金的成色升高。在照片3中，G16号自然金颗粒被裂隙切穿，G15号充填于该裂隙中，后者的成色明显高于前者。联系到不同矿化阶段沉淀的金成色之变化趋势可知，许多裂隙金、晶隙金与乳滴金应是同时沉淀的；而其呈现出的“次生”形式，是由于沉淀后的某种聚集作用造成的。这种作用伴随有自然金颗粒的自身净化。



照片1 自然金赋存状态的变化  
PY—黄铁矿；Au—自然金（旁边的数字为其成色）

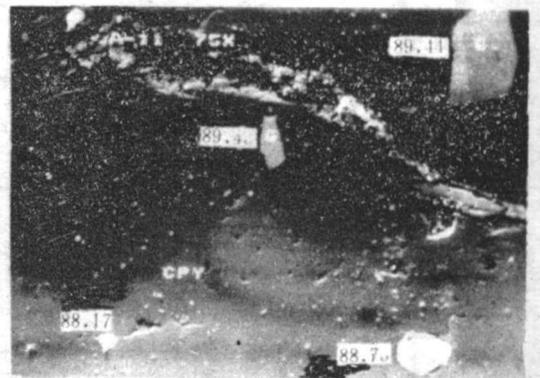


照片2 不同赋存状态的自然金及其成色  
CH—黄铜矿；Pb—方铅矿；G、G12、G13、G15、G16—自然金颗粒及其编号（旁边的数字为其成色）



照片3 黄铁矿中自然金的粒度及其与成色的关系

PY—黄铁矿；G—自然金（旁边的数字为其成色）



照片4 黄铜矿中自然金的粒度及其与成色的关系

CPY—黄铜矿；G—自然金（旁边的数字为其成色）

自然金的成色，与颗粒大小呈正相关，表明乳滴状金同样是在金和硫化物沉淀后，伴随金的自身净化的某种聚集作用形成的。

必须指出，一些粗粒的黄铁矿中，有时金含量异常高。据王享治等<sup>⑩</sup>的研究，金含量与硫化物的碎裂程度成正比。许多资料表明，在多阶段成矿叠加特征明显的部位，矿石往往含金较高，说明在金沉淀之前已存在的硫化物，对金的富集亦有一定的作用。

### 矿脉和围岩的某些地质现象及其意义'

由照片3和4可知，同一硫化物颗粒中乳滴状

#### 1. 围岩蚀变 本区各金矿中发育最广泛的蚀变

⑧姚凤良等：招徕金矿带脉状金矿的类型及其形成（全国成因矿物学会议论文）1983年。

⑩河南第一地质调查队、成都地质学院二系：小秦岭金矿成矿地质条件与富集规律研究，1983年。

有硅化、绢云母化、黄铁矿化和碳酸盐化。从远矿向近矿的蚀变组合变化为：斜长石、石英、钾长石、黑云母（原岩）→石英、斜长石、绢云母、钾长石、黄铁矿→石英、绢云母、碳酸盐、黄铁矿，硫化物的含量由远矿到近矿逐渐增加。这一蚀变过程表明，伴随金沉淀的产生，（1）围岩中的Fe等阳离子进入溶液，而溶液中的K<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、S<sup>2-</sup>、CO<sub>2</sub>等进入围岩；（2）FeS<sub>2</sub>等硫化物沉淀；（3）溶液的pH值由高到低，根据反应式NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + K<sup>+</sup> + 2H<sup>+</sup> → KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup> + 6SiO<sub>2</sub>的存在可得到证实。

## 2. 围岩成分对矿物沉淀的控制

小秦岭金矿不同围岩对矿物的控制

矿脉	围岩	矿物名称	Fe : Ca : Mg : Mn		矿物名称	Fe : Zn
			Fe : Ca	Mg : Mn		
杨豁峪60号、9号 和505号脉	均质混合岩	方解石	1 : 26.9	1.25 : 1.1	闪锌矿	1 : 74.8
	条痕条带状混合岩	铁白云石	1 : 3	1.33 : 0.2	闪锌矿	1 : 67.5
文峪530号脉	条带状混合岩	铁白云石	1 : 2.5	1.07 : 0.2	高铁闪锌矿	1 : 22.0
枪马410号脉	辉绿岩脉	菱铁矿	1 : 0.02	0.05 : 0.06		

表 10

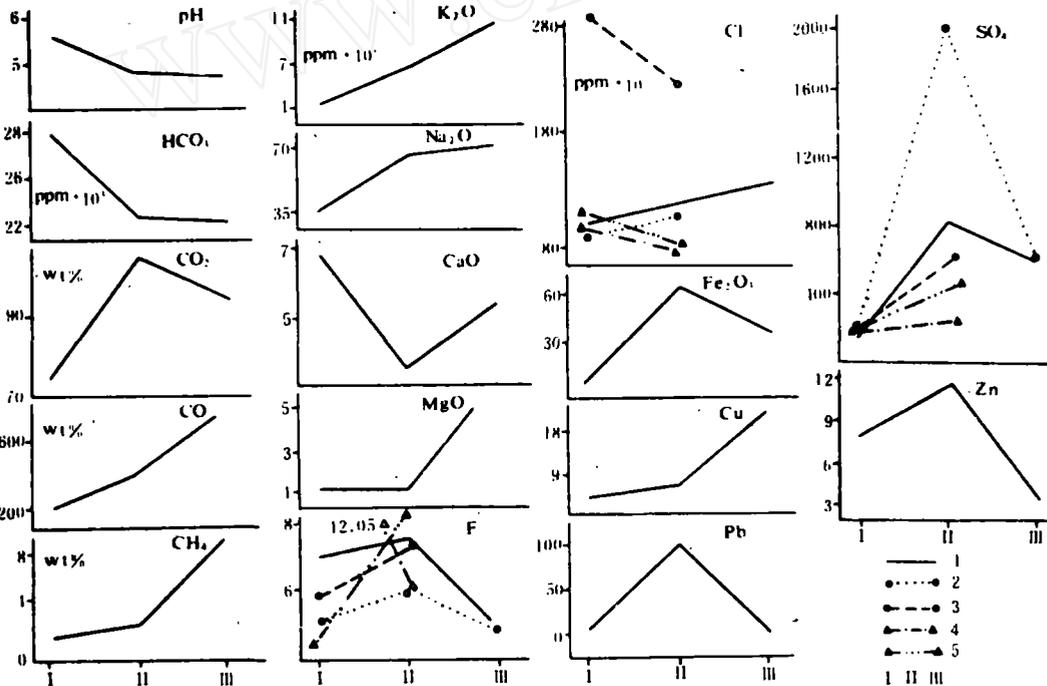


图2 小秦岭金矿带不同阶段成矿溶液元素含量和稀释液pH变化趋势

1—金矿带平均含量；2—杨豁金矿；3—大湖峪、竹峪金矿；4—金洞岔金矿；5—闪峪金矿；I、II、III—成矿阶段序号

## 4. 包裹体成分和成矿物理化学条件的演化

包裹体成分分析表明（图2），从第I到第III成矿阶段，

围岩的铁、镁含量对矿脉中碳酸盐和闪锌矿的成分有一定的控制。这表明在成矿过程中一部分参与沉淀反应的阳离子（Fe、Pb等）来自赋矿围岩的蚀变。

3. 金在矿脉中的富集特点 大量资料表明<sup>①</sup>，金在矿脉中有如下的富集规律：①金在不同碎裂程度的岩性界面上发生富集；②金品位与矿体厚度变化无直接相关性，金在矿脉脉幅厚薄变化处富集；③黄铁矿化、黄铁绢英岩化、碳酸盐化和硅化等蚀变发育程度高，则金矿化好；④金在控矿断裂的转弯或几组断裂、裂隙的复合处往往明显富集。

①胡志宏：从灵湖金矿特征探讨小秦岭金矿带成矿机制与模式（南京大学地质系学生毕业论文），1982年

成矿溶液中元素有如下的变化趋势：① $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 含量升高；其中 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 变化较规则， $\text{CO}_2$ 在不同矿区可有相反的趋势； $\text{HCO}_3^-$ 含量降低或略有升高，显示了成矿作用从早阶段到晚阶段溶液向酸性方向发展的特征。包裹体萃取液中pH测定值的变化也显示了这一特征。②K、Na和Mg含量升高，表明成矿溶液运移过程中伴随有较多的 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 等进入溶液。③S、Fe、Cu、Pb、Zn从第I到第II成矿阶段大幅度升高，表明成矿溶液运移过程中从围岩里获取了大量硫和亲硫金属离子；向第III成矿阶段发展的过程中，由于大量硫化物的沉淀，使溶液中这些元素的含量降低。④在各矿区 $\Sigma\text{S}$ 的变化一致，且与金矿化的程度正相关；而不同矿区的F、Cl含量变化并不一致，表明在成矿过程中S与金矿化的关系比 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 密切。

包裹体测温结果<sup>1</sup>表明，小秦岭金矿的成矿温度为310~150℃，主成矿期为200~300℃。从早期到晚后期，成矿温度下降。

本矿带中三个成矿阶段普遍见有长石的绢云母化，而未见高岭土化。因此，根据反应式： $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$ ，在 $T = 300^\circ\text{C}$ 时， $\log K = 8.42$  (Uzdowski和Barnes, 1972)，可计算出三个成矿阶段的pH值。以包裹体分析结果，用德拜—修克尔方程计算出成矿溶液中 $\text{K}^+$ 的活度系数( $\gamma_i$ )，进一步求出 $a_{\text{K}^+}$ 和pH值(表11)。德拜—修克尔方程中取 $D = 78.3$ ， $T = 523.3\text{K}$ ， $a = 9.64\text{Å}$ ； $I$ 值由包裹体液相成分分析结果计算获得。在250℃的条件下，中性溶液的pH = 5.65。

表 11

成矿阶段	$x_{\text{K}^+}$	$\gamma_i$	$a_{\text{K}^+}$	pH
I	0.73	0.510	0.372	4.60
II	2.43	0.459	1.115	4.16
III	5.25	0.469	2.462	3.82

由表11可知，矿石沉淀过程发生于酸性条件(pH值低于中性)下，且pH值向酸性演化，和前面的推测一致。

根据第I成矿阶段可见黄铁矿和少量磁黄铁矿共生、成矿溶液中 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 共存的特点，在Lewis等的Au—S—Cl溶液体系pH— $f\text{O}_2$ 图解上投影，结

果表明：矿带成矿的 $f\text{O}_2$ 和pH范围位于 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 稳定域，且成矿向Au溶解度降低的方向演化。这表明该金矿成矿过程中Au可能以硫(包括HS)的络合物形式运移。

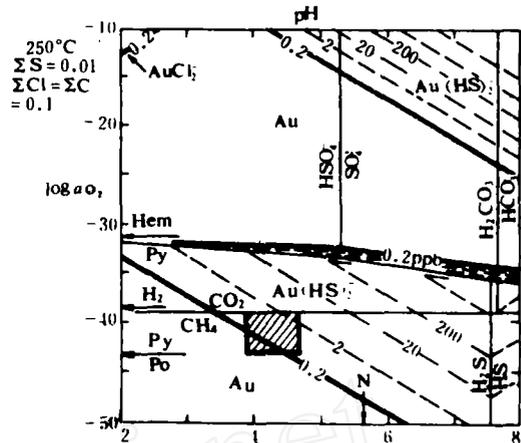


图 3 小秦岭金矿成矿的pH— $\log a_{\text{O}_2}$

(氧活度) 范围图解

(阴影区为小秦岭金矿带)

Hem—赤铁矿；Py—黄铁矿；Po—磁黄铁矿；

N—中性pH

## 迁移和沉淀机理

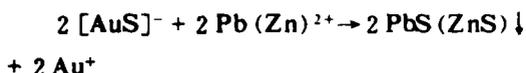
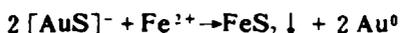
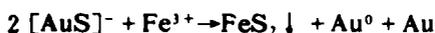
由上述，笔者提出如下的迁移、沉淀机理：(1) 在成矿过程中，金呈硫的络合物形式迁移；(2) 随溶液中 $T$ 、 $P$ 、pH和 $E_h$ 等的变化，络合物的稳定性下降。同时，溶液中富集了从围岩中浸出的Fe、Cu等亲硫阳离子；从而产生了这些阳离子从 $\text{Au—S}(\text{HS})$ 络合物中夺取S而使金还原的反应。继而，金和硫化物呈离子、原子或分子状态聚合，经质点—胶体过程，最终沉淀、结晶；(3) 沉积后的质点，复经调整，形成了现有的金之赋存状态。

1. 金硫络合物迁移的实验依据 金的溶解性实验表明<sup>[3,4,5]</sup>，在高温溶液中，酸性条件下，金呈氯的络合物形式存在；而在碱性—中性条件下，则呈 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 的络合物形式迁移。

Seward<sup>[5]</sup>的实验表明，在碱性条件下，金的溶解形式为 $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ ；在中性条件下为 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ；它们具有较高的稳定常数。实验还表明：①温度升高，金的溶解度急剧升高，与溶液中Cl的浓度无关；②

压力升高,金的溶解度略有升高;③pH值从14降到7时,金的溶解度升高;而在pH = 7 ~ 5时,金的溶解度随pH值降低而急剧降低;当pH < 5时,溶解度很小。由此可知,温度、压力下降,溶液变为酸性,都将引起金的沉淀。金沉淀的最佳条件是:  $T = 240 \sim 280^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6 \sim 4.5$ 。这与许多金矿床的成矿条件是一致的。

2. 沉淀反应和过程机理 随着溶液的运移,  $T$ 、 $P$ 和 $\text{pH}$ 的降低,溶液中富集了大量来自围岩的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等亲硫阳离子,将产生如下一些沉淀反应:



这些反应,首先是金属阳离子( $\text{M}^+$ )对 $\text{Au-S}$ 络合物发生吸引;吸引能力的大小取决于阳离子的离子电位,其结果是 $\text{M}^+$ 与 $\text{S}^{2-}$ 发生一定程度的电子云重叠,形成带有共价键性的离子键,最终排开金质点。由于,①离子键没有饱和性和方向性;②自然界矿物结晶沉淀的过程常表现为离子 $\rightarrow$ 分子 $\rightarrow$ 胶体质点 $\rightarrow$ 沉淀结晶的过程;③溶液中 $\text{Au}$ 的浓度远比 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等的浓度低得多;所以,金和硫化物聚集、沉淀直至结晶的过程中, $\text{Au}_n^{+}$ 、 $\text{Au}^0$ 或 $(\text{Au})_m^{+}$ 、 $[\text{PbS}]_n^{+}$ 、 $[\text{ZnS}]_n^{+}$ 、 $[\text{FeS}_2]_n^{+}$ 和 $[\text{FeCuS}_2]_n^{+}$ 等质点团之间,因静电吸引而聚集,形成含金的硫化物质点团。若后者很快地聚集结晶,则金呈显微、超显微质点沉淀。若硫化物结晶缓慢,晶体生长环境近于晶体理想过程,金将在硫化物质点团堆积结晶前被排离,而通过自身的互相聚集沉淀。这时金粒往往较大,且较自形(出现 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 单型和聚形),如石英脉中的金。

由此可知,硫化物聚集结晶的速度越快,其中包裹的金就越多。硫化物聚集的速度,与溶液中 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 等金属阳离子和 $\text{S}^{2-}$ 的浓度正相关,与溶液中离子强度正相关,与形成硫化物的阳离子本身表面正电荷强度(离子电位)正相关。亲硫元素的阳离子离子电位越高,对 $\text{Au-S}(\text{HS})$ 络合物吸引能力越强,上述质点间的聚集能力也越强;沉淀产物中包裹的金也越多。这些因素造成了硫化物的结晶学特征及其与

含金性之间的密切关系、共生的不同硫化物之间金分配的差异。

由于有些 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等阳离子是直接来自赋矿围岩的,因此,在碎裂程度不同的岩石界面上必然会有较多的金的沉淀。同样地,在断裂转折和分枝复合处也产生金的富集。

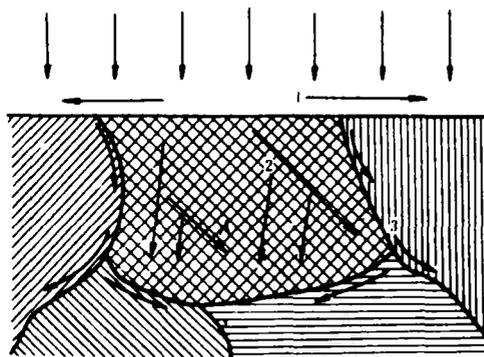


图4 晶体中的体扩散、面扩散和自由表面扩散

(据J.R. Manning, 1973)

1—自由表面扩散; 2—体扩散; 3—颗粒界面扩散

(箭头指示扩散路线)

3. 沉淀后的质点调整 金和硫化物沉淀后,在中等温度条件下,硫化物将产生重结晶,排出沉淀过程中包裹的杂质元素;这时,金便以扩散方式向晶隙、裂隙和晶体内部缺陷部位聚集,据扩散动力学理论<sup>[16]</sup>,晶体中质点最容易扩散的路线是晶体中的缺陷面或线,如颗粒边缘和颗粒内部的位错线等(图4)。因此,不同程度的调整扩散,将导致金在硫化物中呈从胶体分散金到各种可见金大小不等的包裹体存在。晶体中裂隙、位错、空隙和晶体界面的存在特点,决定了可见金在硫化物中的不同赋存形式和赋存结构。由于金比其他有关的金属具有高的扩散速率(如 $T = 227^\circ\text{C}$ 时,在金属铅中, $\text{Au}$ 比 $\text{Ag}$ 扩散速度快近60倍),因而,在扩散聚集过程中,金将依靠自身的结晶能力聚集结晶,并产生净化;扩散越远,这种净化作用越显著。

在金的光片加热试验中<sup>③④</sup>,金的归并长大现象,

③ 莫依辛科, B. T. (吉林冶金地质勘探公司中心研究室译); 金在变质过程中的性状。

④ 朱奉三: 金的地球化学, 金的成矿作用和成因类型划分的讨论, 1982年。

和在变质过程中的归并及成色提高现象,都说明上述机制在自然界是存在的。

4. 沉淀后的叠加 沉淀前已存在的硫化物对金和硫化物的再次沉淀可有下列作用:

(1) 它们是一个先存的结晶场,可使硫化物沉淀加速,从而也使金加速沉淀。

(2) 在多金属硫化物结合体中,由于两种矿物的氧化还原电位不同,在小范围内可以形成自然电场,它们对分解反应产物聚集形成的质点团,无疑具有吸引力,从而可导致沉淀的叠加。

(3) 从广义上讲,各种晶体表面就是缺陷<sup>[17]</sup>,处于表面的原子、离子的化合价往往没有满足,而显示一定的余价,可吸附其他原子和分子。因此,先存硫化物的表面吸附作用,对后来硫化物的沉淀亦有促进作用,并且碎裂程度越高,比表面积越大;这种表面吸附作用就越明显、越广泛。

必须指出,上述沉淀过程中,有许多基团最终需要被还原,因此,碳等还原剂的存在是必要的。

后记:工作过程中得到河南地矿局卢欣祥工程师、广东地矿局季荣贵工程师、华东冶金勘探公司曾昭工程师和我系赵梅芳老师的多方协助;成文后,蒙武汉地质学院徐国风教授审阅并提出许多宝贵意见,笔者谨致衷心谢意。

#### 主要参考文献

- [1] Ogrzylo, S. P.: *Econ. Geol.*, 1935, v. 30, P. 400~424
- [2] Boyle, R. W.: *Econ. Geol.*, 1969, v. 64, P. 112~115
- [3] Krauskopf, K. B.: *Econ. Geol.*, 1951, v. 46, P. 858~870
- [4] Weissberg, B. G.: *Econ. Geol.*, 1970, v. 65, P. 551~568
- [5] Seward, T. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, P. 379~399
- [6] Helgesson, H. G. et al.: *Econ. Geol.*, 1968, v. 63, P. 622~635
- [7] 米列尔, А. Д. 等 (王义文译): 金在FeCl<sub>3</sub>溶液中的溶解和在黄铁矿上的沉淀 (原载《Геохимия》, 1974, № 3)
- [8] Миронов, А. Г. и др.: *Геохимия*, 1980, № 7, с. 985~991
- [9] 加夫里林科, Б. В. 等 (梁金城译): 岩浆分异产物中金的分配 (原载《Геохимия》, 1982, № 1)
- [10] Saager, R. et al.: *Econ. Geol.*, 1982, v. 77, P. 1~22
- [11] Glasson, M. J. et al.: *Econ. Geol.*, 1978, v. 73, P. 496~551
- [12] Kwong, Y. T. J. et al.: *Econ. Geol.*, 1978, v. 73, P. 50~63
- [13] Boyle, R. W.: *The Geochemistry of Gold and Its Deposits*, 1979, Geological Survey Bulletin 280, Canada.
- [14] Ли, Л. В. и др.: *Геохимия*, 1979, № 6, с. 941~945
- [15] 姚敬勤: 地质与勘探, 1981, 第7期
- [16] Maning, J. R.: *Diffusion Kinetics and Mechanism in Simple Crystals*. In *Geochemical Transport and Kinetics*, Edited by A. W. Hofmann et al., 1974
- [17] 谢有畅等: 《结构化学(下册)》, 北京, 人民教育出版社, 1979年