

天然水中金的某些地球化学特征

蒋瑞金

(地矿部物化探研究所·河北廊坊市)

本文讨论了天然水中金的含量、活动性、迁移形式等地球化学特征及其控制因素。指出研究天然水中金的溶解、迁移和再沉淀作用,对于了解金在土壤、水系沉积物等表生介质中的再分配,指导水地球化学方法勘查金矿以及推断解释表生介质中的区域性金地球化学异常具有重要意义。

关键词: 水中金; 活动性; 迁移形式; 勘查地球化学

对天然水中金的地球化学特征研究,是了解金的表生地球化学行为,制定合理的水中金预富集和分析方法的重要基础,因为预富集—分析方案都是针对水中金的存在形式、浓度等制定的。迄今为止,有关的基础研究资料已经积累了很多,系统地总结、研究这些资料,对于开展水地球化学方法找金及金的表生地球化学研究具有重要的借鉴意义。

金在天然水中的活动性及制约因素

长期以来,人们在解释金的表生分散作用时,往往过分强调机械分散作用,而忽视表生环境中金的化学溶解、迁移和再沉积的可能性。对金的表生地球化学研究的最新成果表明,金不仅广泛分布于土壤、水、植物等表生介质中,而且可呈多种形式在表生环境中活动。越来越多的证据表明,金的表生化学富集是砂金乃至“狗头金”形成作用的关键因素:①砂金颗粒通常大于原生金颗粒。对于这一问题,机械成因论者往往认为水系中分选作用使金粒接近,而后受砾石的挤压

而结合成大的颗粒。如果这种观点属实,在光片上应发现原来的小颗粒间的残留界限或其他矿物碎屑。Bowles(1988)^[1]对大量砂金颗粒光片研究未发现任何这类机械增大的特征,故认为化学增长和化学胶结作用是原生金粒变粗的唯一途径。②砂金颗粒常有一个银含量很低的外壳,机械成因观点将这种现象归结为表生环境中金颗粒表面银被淋滤。但是这一含银很低的外壳与含银较高的内核之间界限明显,无过渡现象(Bowles, 1988),显然无法用银的滤出作用加以解释。由此可见,这种外壳很可能是水中金沉淀到原来金颗粒表面而形成的。③砂金的一些特殊形状,如纤维状、丝状等,无法完全用机械搬运中的磨圆和压扁作用来解释(王义文, 1985)^[2]。另外,似乎很难想象通过机械作用从诸如石英脉、夕卡岩之类的坚硬岩石中迁移出较粗的金颗粒来,大部分金以溶解形式进入水体可能更为合理一些。Таузон等认为^[3],含金的水—岩系统在融化作用下,金从矿物颗粒的表面解析出来并转移到水溶液中。当环境条件改变并有自然金颗粒存在的情况下,金主要沉淀在金颗粒

本文 1992 年 8 月收到, 1992 年 10 月改回。

上。这一过程的多次重复可导致微粒金溶解和粗粒金粒度增大。

实际上,天然水中的金和水中其他元素一样,主要来源于岩石、矿体及其风化产物,是水—岩系统地球化学作用的结果。可以推断,水中各类元素的背景含量与其在地壳中的背景含量必然存在着密切关系。在地表的水—岩体系中,表生作用使化学性质活泼的元素易于从地壳岩石中迁移出来进入水体,而不活泼的元素则更多地保留在岩石中。基于以上推断,我们可以根据水中元素背景含量与地壳岩石元素丰度的比值,大致地判断不同元素在表生环境中的相对活动性。利用黎彤(1976)^[4]地壳元素平均值、McHugh(1987)^[5]统计的水中金背景值和Shvartsev(1975)^[6]公布的水中其他微量元素背景值等资料,计算了金矿区地下水中某些指示元素的含量与其相应地壳丰度的比值(表1),其值越大,则从地壳中迁出的能力越强。从表1可以看出,元素的相对迁出强度为 $Sb > Ag > Mo > As > Au > Pb > Zn > Cu$ 。由此可见,Au从地壳岩石中迁出进入天然水体的能力,比普遍认为在表生环境中非常活泼的Cu、Zn等元素还要强。Benedetti等(1990)^[7]对刚果河中金迁移和沉淀特征的研究表明,河水中溶解金的平均迁移距离达100~200km,经刚果河进入大西洋的溶解金和悬浮金为 $6 \pm 1t/a$ 。

表1 天然水中某些元素的化学活动性

| 元素 | 地壳丰度 ^① (10^{-9}) | 水中含量范围 ^② (10^{-9}) | 水中含量 地壳丰度 $\times 10^4$ |
|----|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Au | 3.5 | <0.001~0.005 ^③ | 1~14 |
| Ag | 80 | 0.05~0.6 | 6~75 |
| Cu | 63000 | 1~8 | 0.2~1.3 |
| Zn | 94000 | 2~50 | 0.2~5.3 |
| Pb | 12000 | 0.5~8 | 0.4~6.6 |
| Mo | 1300 | 0.2~5 | 1.5~38 |
| Sb | 600 | 0.5~10 | 8.3~167 |
| As | 2200 | 0.1~5 | 5~23 |

①据黎彤(1976);②据 Shvartsev(1975);

③据 McHugh(1988)。

尽管地壳和地表介质中金的含量甚微,但近期的研究结果充分证明,金是积极参与表生地球化学作用的元素之一。在天然水中,随着表生地球化学条件的改变,金不断重复进行着化学分散、富集、沉淀等作用,这些作用的结果决定了水体中金的分布特征。表生环境中金的活动性受溶剂(水)的酸度、氧化还原电位、化学组成等因素的影响。由于气候、地形地貌、地质特征可影响天然水的化学成分(蒋瑞金等,1988)^[8],因而也是金表生活动性的制约因素。当上述某一因素发生变化时,往往导致金的还原、吸附、凝聚、共沉淀等化学作用和物理作用。

金在天然水中的存在形式

现已查明,在表生环境中,金可呈不同形式稳定地存在于酸性—碱性水介质中。在水地球化学勘查工作中,一般将水中元素粗略地分为“溶解态”和“颗粒态”两部分。前者指通过 $0.45\mu m$ 滤膜进入水样中部分,元素存在形式主要为真溶液、络合物及小的胶体等;后者则是指那些不能通过 $0.45\mu m$ 滤膜的水中悬浮物中的元素含量,呈吸附态或结合于悬浮物以及呈粒径较大的胶体存在。在开展水地球化学找金时,有人用 $0.45\mu m$ 或 $1.2\mu m$ 滤膜分离水中“溶解态”金和“颗粒态”金^[9、10]。一般说来,地表水中“颗粒态”金所占比例较大,分布无一定规律;而“溶解金”则能够反映与地质条件相对应的水地球化学特征。因此,在以地表水为采样介质的水地球化学找金工作中,应该滤除“颗粒态”部分。在地下水中,悬浮物含量一般很小,当以地下水为采样介质时,“颗粒态”金对水地球化学特征的影响可以不计,省略水样过滤步骤^[11]。

尽管鉴别“溶解态”和“颗粒态”金的基本形式,对发现、研究金的水地球化学异常特征具有重要意义,但是“溶解金”的具体存在

形式是制定水中金的预富集—分析方案及进一步研究、解释水、水系沉积物、土壤等表生介质中金地球化学异常必须考虑的因素。已有的资料表明,天然水中金主要呈不同的络合物形式存在,与金络合的配位基包括 OH^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 HS^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 CN^- 、 CNS^- 及腐植质等^[12],金通常呈不同价态[主要为 $\text{Au}(\text{I})$ 和 $\text{Au}(\text{III})$]与上述配位基形成稳定的络合物,如 $(\text{AuCl}_2)^-$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ 、 AuCl_4^- 、 $\text{Au}(\text{SO}_4)_2^-$ 等。天然水中配位基的浓度和地球化学条件,是金在其中存在形式的决定性因素。在酸性的氧化条件下,水中金主要呈 $\text{Au}(\text{III})\text{Cl}_4^-$ 存在。而在干旱地区,由于 Cl^- 含量较高,金也可呈 $\text{Au}(\text{I})$ 和 $\text{Au}(\text{II})$ 价态与 Cl^- 结合成络合物迁移^[13]。在某些特殊环境条件下,如流经硫化物氧化矿床的地下水中,金主要呈 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 AuH_2OHS^0 ^[14]和 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ^[15]。这是因为硫化物在氧化成硫酸盐时可形成一系列中间产物: $\text{S}^{2-} \rightarrow [\text{S}_2\text{O}_3]^{2-} \rightarrow [\text{SO}_3]^{2-} \rightarrow [\text{S}_{2-5}\text{O}_6]^{2-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ 它们与金形成的络合物可以在弱酸性至偏碱性($\text{pH}=4\sim 9$)环境中稳定存在。在缺少上述配位基的大多数天然水中,溶解金的无机形式主要呈水解形式的络合物,如 $\text{AuOH}(\text{H}_2\text{O})^0$ ^[16,7]。与其他配位基形成的络合物相比,水解形式络合物稳定存在的 Eh 、 pH 范围最大。

另一个不可忽视的事实是,天然水中可能有相当数量的金呈有机络合物和胶体形式存在。Taisaev(1984)发现^[17],在距矿体300m之内,金呈真溶液(络离子)存在;在300m~1km以上的区域内金呈胶体迁移;再往远处金以微小的悬浮物形式存在。显然,上述现象是表生地球化学条件变化的结果。另外,金可以同表生环境中广泛存在的有机分子形成可溶性络合物,但其形成机制非常复杂,认识还很不一致,目前的研究资料也很少。

天然水中金的背景含量

研究天然水中金的含量范围是水地球化学找金的基础工作之一。大概是出于对黄金的经济意义的考虑,早在一个多世纪以前,一些化学家(如法国的J.L.Proust,英国的S.Sonstadt)就开始对海水中金的含量进行系统调查,并对其巨大的潜在价值进行了大胆的推断。大约与克拉克研究地壳元素丰度同时,很多化学家也对海水中金的背景值进行了调查,认为海水中金的含量范围在 $0.003\sim 4.8\mu\text{g}/\text{L}$ 。后来对海水的继续研究表明,大洋水中金含量存在着明显的区域性差异(Boyle, 1979)。

如果说早期化学家们对海水中金的研究出于对海水中的金进行经济回收这一不切实际的幻想,后来地球化学家对陆地淡水中金含量研究的初衷则旨在为金矿勘查寻找一种有效的工作方法。勘查地球化学工作者对水中金含量的调查是随着水化学找矿活动开展起来的。早期的工作非常零散,由于在水样处理、预富集方法及测试手段等方面存在着较大差异,不同研究者所获得的金的背景值资料相差甚远,而且普遍偏高。例如,Kropachev(1935)测定的有关淡水金含量的最早数据是 $40\sim 60\mu\text{g}/\text{L}$;Albul和Miller(1959)提出苏联后贝尔地区水中金的背景含量为 $0.05\mu\text{g}/\text{L}$,金矿床附近地下水中达 $0.2\sim 80\mu\text{g}/\text{L}$ ^[13]。现在看来,虽然他们的工作对于水地球化学找金具有开拓性意义,但他们提供的数据大大超出了水中金的实际背景值。

80年代中后期Ломоносов(1986)^[18]和McHugh(1988)所做的工作反映了水中金背景值研究的最新成果。他们的研究范围广泛,提出的背景值资料可能最为接近水中金的实际背景值,对水地球化学找金具有重要的借鉴意义。Ломоносов以前苏联大量的实际资料为基础,对不同类型水体中金的含

量做了系统的总结 (表 2)。McHugh 在总结以往成果的基础上, 结合自己大量的实测数据, 提出天然水中金的背景含量范围为

$< 0.001 \sim 0.005 \mu\text{g} / \text{L}$, 矿区水中金的含量范围为 $0.010 \sim 2.8 \mu\text{g} / \text{L}$ 。

表 2 地球水圈中金的背景值和总量

| 水体类型 | | 背景值 ($\mu\text{g} / \text{L}$) | 样品数 | 水的体积 $n \times 10^3 \text{km}^3$ | 水的重量 $n \times 10^{15} \text{t}$ | 含金总量 $n \times 10^3 \text{t}$ |
|-------------------|---------------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 全球海洋 | | 0.004 | - | 1370 | 1420 | 5680 |
| 地表淡水 (河水、湖水、冰) | | 0.005 | 4600 | 40 | 40 | 200 |
| 水交替活动带的地下水 | 淡水 | 0.005 | 1800 | 3.2 | 3.2 | 16 |
| | 大陆盐渍化地带微碱性和咸水 | 0.033 | 574 | 0.8 | 0.8 | 26 |
| 非活动水交替带沉积层中的咸水和卤水 | | 0.034 | 53 | 189 | 200 | 6800 |
| 非活动水交替带地壳结晶岩中地下水 | 含硅热水和冷碳酸水 | 0.006 | 53 | 722 | 790 | 4740 |
| | 长期火山作用中心的现代热水 | 0.455 | 50 | 85 | 87 | 39585 |
| 整个水圈 | | 0.022 | 7040 | 2460 | 2541 | 57047 |

到目前为止, 国内有关水中金的研究只见零星报道。侯智慧 (1986)^[19]曾对黑龙江团结沟金矿区天然水的金含量进行研究, 提出研究区天然水中金含量为 $0.0005 \sim 0.0084 \mu\text{g} / \text{L}$ (21 个水样)。地矿部物化探研究所区域化探组在“七五”期间, 对山西辛庄金矿区地下水中的金含量的调查结果在 $0.0012 \sim 0.003 \mu\text{g} / \text{L}$ 。毛素茹 (1990)^[20]在某金矿区的试验结果表明, 矿区水中金的含量范围为 $0.00 \sim 0.0052 \mu\text{g} / \text{L}$ (9 个样品)。应当指出, 从上述工作的深度和广度来看, 尚属探索性研究。最近几年, 地矿部物化探研究所区域化探组与内蒙第二物化探队协作, 在内蒙中部两个已知金矿区开展了较为系统的水地球化学找金方法试验研究。根据测区数百个水样的分析结果, 查明内蒙中部干旱区地下水中金的背景含量范围为 $0.0002 \sim 0.008 \mu\text{g} / \text{L}$, 异常含量在 $0.010 \sim 0.030 \mu\text{g} / \text{L}$ 之间, 矿坑水最高含量达 $0.718 \mu\text{g} / \text{L}$ 。这一结果与 Ломоносов 和 McHugh 的资料较为吻合。

已有的研究成果表明, 金在表生环境中是相当活泼的, 能够以多种形式进入天然水, 并在不同的地球化学景观条件下广泛迁移。在局部地球化学条件发生变化时, 水中金可通过一系列的物理—化学作用而发生沉淀并在沉积物中富集。由此可以推断, 自原生金矿床至远离矿床, 不仅水中金的存在形式会发生变化, 而且水系沉积物中金的存在形式也随之发生变化。在近矿体处, 风化作用使大量原生金以溶解形式进入天然水系统并向远处迁移; 同时也有相当数量的原生金呈微细颗粒态进入水系, 其中部分在重力作用下沉积在矿床附近, 大部分则呈悬浮态在水中运移并可能在稍远处沉积。因此, 在矿体附近主要发生溶解金和悬浮金微粒的迁移和少量金颗粒的沉积作用。距矿床稍远处, 由于地球化学条件, 如 pH、Eh、配位基浓度等发生变化, 某些高价金离子将被还原并优先沉淀在一些呈机械搬运形式运移的原生金微粒上, 从而导致原生金颗粒的增大和沉积。这意味着大颗粒的砂金并不总是出现在

讨论和结论

原生金矿体附近。在多数情况下,特别是化学风化占主导地位时,较大颗粒的砂金可能出现在远离矿体处。这是根据砂金的分布往往难以追踪到原生矿的原因之一。在距原生矿体更远的地方,只有极少量的微细粒金呈机械搬运形式迁移,大量金可呈有机络合物、无机络合物、胶体等在这里发生絮凝、分解和沉淀作用。由于主要发生着金的化学沉淀,故金常均匀地分布于细粒沉积物中。

综上所述,可以得出以下推论:

1. 远离矿床处可能存在着大量的、肉眼难以识别的化学成因的金。采用细粒级沉积物能够更有效地圈出这部分金所形成的区域性地球化学异常。

2. 与原生矿体愈接近,沉积物样品中粗粒金所占比例可能明显增加。在对金的区域地球化学异常追踪评价时,应充分考虑到粗粒金的存在及其对样品真实含量的影响,采取包括较粗粒级的样品可能有助于识别近矿异常。

3. 在原生金矿体附近,金的表生存在形式有一定分布规律,因此可以根据金的存在形式和物理形态追踪原生金矿体,但原生金的表生分散模式有待更深入的研究。

4. 泉积物和水系沉积物的细粒级部分中,水成金(化学成因的金)可能占相当比例。用水地球化学方法找金时可以同时采集细粒级沉积物,并提取其中的水成金含量,以有助于水地球化学异常的解、评价。

5. 水地球化学方法在金矿勘查中具有广阔的应用前景,在制定水中金的富集—分析方案时应充分考虑水中金的存在形式。水中金的地球化学行为研究是金的表生地球化学研究的重要组成部分,对不同景观区表生介质中金的区域地球化学异常的解、评价有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Bowles, J.F.W., The AusIMM Bulletin and Proceedings, 1988, vol. 293, No. 3.
- [2] 王义文, 地质与勘探, 1985, 第 5 期。
- [3] Тавсон, Л. В. (曹仁琦译), 地质地球化学, 1991, 第 3 期。
- [4] 赵伦山、张本仁, 《地球化学》, 地质出版社, 1988 年。
- [5] McHugh, J. B., Journal of Geochemical Exploration, 1988, 30, 85~94.
- [6] Shvatsev, S. L., Journal of Geochemical Exploration, 1975, 4, 433~439.
- [7] Benedtti, M. et al, Chemical Geology, 1990, vol. 84, No. 1 / 4.
- [8] 蒋瑞金、任天祥等, 物探与化探, 1988, 第 6 期。
- [9] Hamilton, T. W. et al, Economic Geology, 1983, vol. 78, p. 1335~1341.
- [10] Hall, G. E. M. et al., Journal of Geochemical Exploration, 1986, 26, 191~202.
- [11] Bergeron, M. et Choiniere, J., Journal of Geochemical Exploration, 1989, 31, 319~328.
- [12] Colin, F. and Vieillard, P., Applied Geochemistry, 1991, vol. 6, p. 279~290.
- [13] Boyle, R. W. (马万钧等译), 《金的地球化学及金矿床》, 地质出版社, 1984, p. 661~671.
- [14] Renders, P. J. N. and Seward, T. M., Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53, 245~253.
- [15] Plyusinn, A. M. et al., Geochem. Intl., 1981, 18, 116~123.
- [16] Vlassopoulos, D. and Wood, S. A., Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54, 3~12.
- [17] Taisaev, T. T. and Plyusnin, A. M., Journal of Geochemical Exploration, 1984, 21, 355~360.
- [18] Ломоносов И. С. 等 (蒋瑞金), 物探化探译丛, 1987, 第 6 期。
- [19] 侯智慧, 地质与勘探, 1986, 第 5 期。
- [20] 毛秀茹, 黄金, 1990, 第 11 卷, 第 12 期。