

“Fe-Au-Sb-S”体系中金迁移规律的实验研究*

李九玲 张桂兰 亓 锋 程莱仙

(中国地质科学院矿床地质研究所,北京)

提 要: 在黔滇桂微细浸染型金矿地质研究及前人实验研究基础上设计了 75℃含碳的“Fe-Au-Sb-S”热液开放流动体系实验,测定带出溶液之 pH 及 Au、Fe、Sb 含量,研究 Au、Fe、Sb 的迁移条件及相互关系。探讨本区主成矿期之后叠加热液活动中金与锑的行为及金异常与锑异常既密切共生,在空间上又有所偏离的原因。

主题词: 含金活性炭 75℃开放流动实验 Au、Sb、Fe 的迁移 叠加热液活动

近年来我国黔滇桂一带微细浸染型金矿的找矿勘探工作有很大进展。在区域性汞锑砷铊矿带内发现了一系列大、中型金矿床,很多金矿床是在已知的锑、汞或砷矿床或矿点上发现的,具有 Au-As、Au-As-Sb 或 Au-Sb-As、Au-Hg-Tl 元素组合特点。砷锑汞的组合地球化学异常是金的重要找矿标志。金异常与砷异常关系密切,往往重合。但是金异常与锑异常则是既密切共生,在空间上又有所偏离。本文拟从 Au、Fe、Sb 在一定条件下迁移规律的实验,探讨本区金主成矿期之后叠加热液活动中金与锑的行为及金异常与锑异常的关系。

有关金在热液体系中溶解与沉淀的研究前人已获得许多实验及理论计算资料^[3~6],并涉及到与金有成因联系的砷、锑、汞矿物溶解度、稳定范围等等^[1]。作者在微细浸染型金矿地质研究以及前人实验研究基础之上设计了 75℃含碳的“Fe-Au-Sb-S”热液开放流动体系实验,探讨 Au、Fe、Sb 迁移条件及相互关系。

实验装置见图 1。带有上下两个出口的玻璃柱内充填了纯净的石英砂、粘土+硫化铁(或三硫化二锑)+含金活性炭,两端并充以玻璃棉及玻璃纤维。玻璃柱置于 75℃恒温热水浴中。使不同 pH 及成分的溶液经电子蠕动泵缓慢通过玻璃柱,在出口处定时收集流出的溶液,测量 pH 及溶液电导率,并分析溶液中 Au、Fe、Sb 的含量。为叙述方便,将含 Sb₂S₃、含 FeS 体系分别简称为“Au-Sb”、“Au-Fe”体系,二者相连者称为“Au-Sb-Fe”体系。

1 “Au-Sb”体系实验

“Au-Sb”体系实验系 0.05mol/l Na₂S 溶液通过置于 75℃水浴中充填有 7g Sb₂S₃ 和 3g 含金活性炭的石英砂+粘土柱的实验,装置见图 1-a。实验编号为 No. 4 及 No. 9。在溶液连续流动过程中,原则上每 24 小时收集一次排出的溶液。所收集样品中 Au 和 Sb 浓度随时间变化表示于图 2-a 和图 3-a 中。

* 国家自然科学基金(编号:4880158)项目资助

李九玲,女,1941年生,研究员,1990年获德国自然科学博士,长期从事实验矿物学研究。邮政编码:100037
1996-06-21 收稿,1996-10-11 修改回

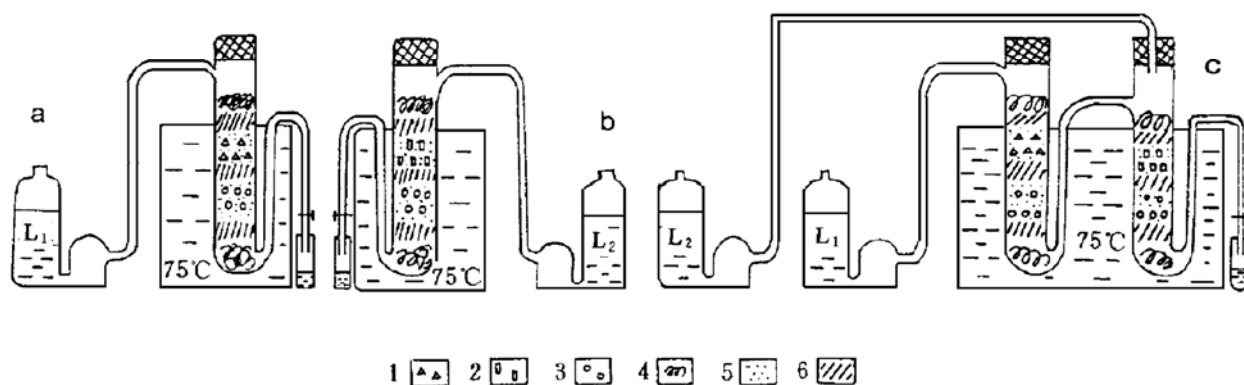


图1 实验装置略图

1— Sb_2S_3 ; 2— FeS ; 3—含金活性炭; 4—玻璃纤维; 5—石英砂; 6—粘土; L_1 为 0.05 mol/l Na_2S 水溶液;
 L_2 为 0.1 mol/l NaCl +0.1 mol/l HCl 水溶液

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental facility.

1— Sb_2S_3 ; 2— FeS ; 3—Auriferous active carbon; 4—Fiberglass; 5—Quartz sand;
 6—Clay; L_1 —0.05 mol/l Na_2S solution; L_2 —0.1 mol/l NaCl +mol/l HCl solution.

实验结果表明,此体系中带出金的浓度远远高于“Au-Fe”体系,排出溶液中金的浓度在 0.68~28.0 ng/ml 之间。溶液中金和锑的浓度变化主要与溶液 pH 有关。pH 7~9 溶液带出金较多,13.9~28.0 ng/ml,最高值在 pH 为 7 时,金的浓度为 25.5~28.0 ng/ml。锑的浓度在 pH 为 7~9 之间亦高,5.35~7.91 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。但在实验 No. 4 中 pH 为 6 时,带出 Sb 的绝对值最高,为 15.9~23.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。溶液中带出之 Au、Sb 与 pH 值的关系将在后面专门讨论。

此外,Au 和 Sb 的浓度也与流速有关,对比实验 No. 4 和 No. 9,在流速较慢的实验 No. 4 体系中,反应所蓄积的 H_2S 气体较多,溶液中带出的 Au 和 Sb 较多。而且 pH 也更趋于中性。

2 “Au-Fe”体系

实验 No. 5 和 No. 10 系 0.1 mol/l NaCl +0.1 mol/l HCl 溶液通过充填有 7g 硫化铁和 3g 含金活性炭的石英+粘土柱。装置见图 1-b。同样,在溶液连续流动过程中,原则上每 24 小时收集溶液一次,所收集溶液中 Au 和 Fe 浓度随时间变化表示于图 2-b 和图 3-b 中。

此体系中金的带出值明显低于其他体系实验,Au 浓度在 0.0~0.4 ng/ml 之间,其最高值还低于“Au-Sb”体系的金浓度的最低值 0.68 ng/ml。而 Fe 的带出则普遍高,浓度变化在 0.441~4.02 mg/ml 之间,大多数在 1~2 mg/ml。此体系带出的铁持续高而金稳定低的特点是与体系溶液的 pH 状态有关,此体系溶液只在 $\text{pH}<6$ 的酸性范围内变化,金和铁的含量与 pH 相应,亦非常稳定。当然,流速缓慢的实验 No. 5 则带出的铁更多,平均值达 2.86 mg/ml,最高值达 4.02 mg/ml。

3 “Au-Sb-Fe”体系

实验 No. 4 及 No. 5 分别经过 13 昼夜流动反应之后,将二个体系连接,如图 1-c 所示。形

成了含 Na_2S 的水溶液经过三硫化二锑及含活性炭之后,继续与含 HCl 的 NaCl 溶液汇合,流经硫化铁和含金活性炭的体系,简称“ Au-Sb-Fe ”体系。在 75°C 热水浴外定时收集流出的溶液,并分析 Au 、 Sb 、 Fe ,实验编号为 No. 6。以同样方式,实验 No. 9 和 No. 10 在 23 个昼夜流动反应之后相连接成为“ Au-Sb-Fe ”体系,编号为 No. 11。实验中 Au 、 Sb 和 Fe 随时间变化见图 2-c 及图 3-c。

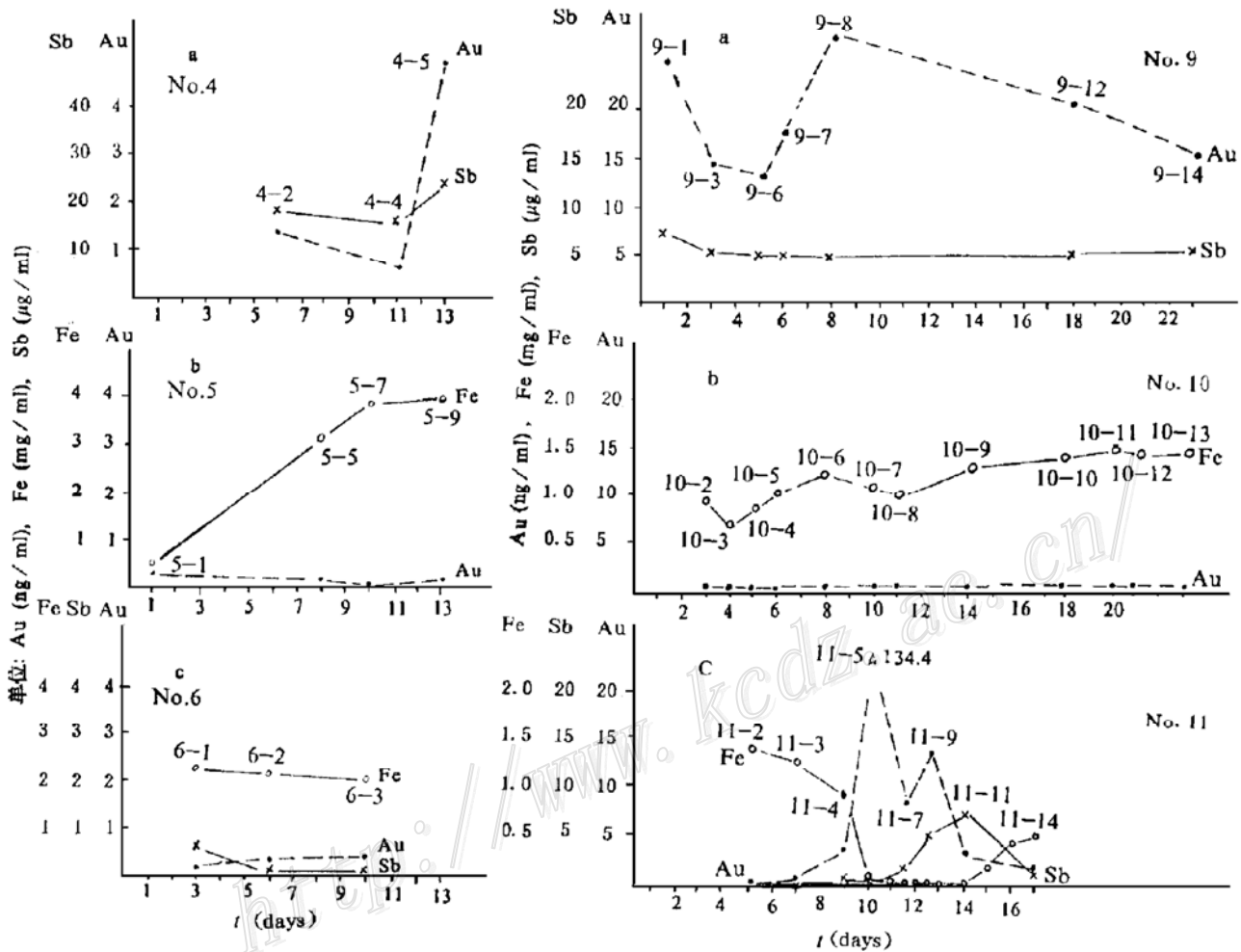


图 2 实验 No. 4(“ Au-Sb ”)、No. 5(“ Au-Fe ”)及 No. 6(“ Au-Fe-Sb ”-串联 No. 4 及 No. 5)流出溶液中 Au 、 Sb 和 Fe 的浓度变化(左图)
(分析者: Au -陈静, Fe 、 Sb -巩爱华、聂竹兰)

Fig. 2. Variations in concentrations of Au , Sb and Fe in solutions from a, b and c systems (No. 4, 5, 6) with time(left)

图 3 实验 No. 9(“ Au-Sb ”)、No. 10(“ Au-Fe ”)及 No. 11(“ Au-Fe-Sb ”-串联反应 23 天之后的 No. 9 和 No. 10)流出溶液中 Au 、 Sb 和 Fe 的浓度变化(右图)
(分析者: Au 、 Sb -陈友祎)

Fig. 3. Variations in concentrations of Au , Sb and Fe in solutions from a, b, c systems (No. 9, 10, 11)with time(Flow rate is higher than that of Fig. 2)(right).

在缓慢流动的 No. 6 实验,溶液中带出的 Au 和 Sb 明显比“ Au-Sb ”体系浓度降低,但 Au 的绝对值仍略高于“ Au-Fe ”体系, $0.18\sim 0.39\text{ng/ml}$ 。 Fe 的浓度虽比“ Au-Fe ”体系略有下降,但下降幅度较小,仍保持在较高水平,包括 $\text{pH}=6$ 的溶液中。总之,在 No. 6 中 Au 和 Sb 仍显

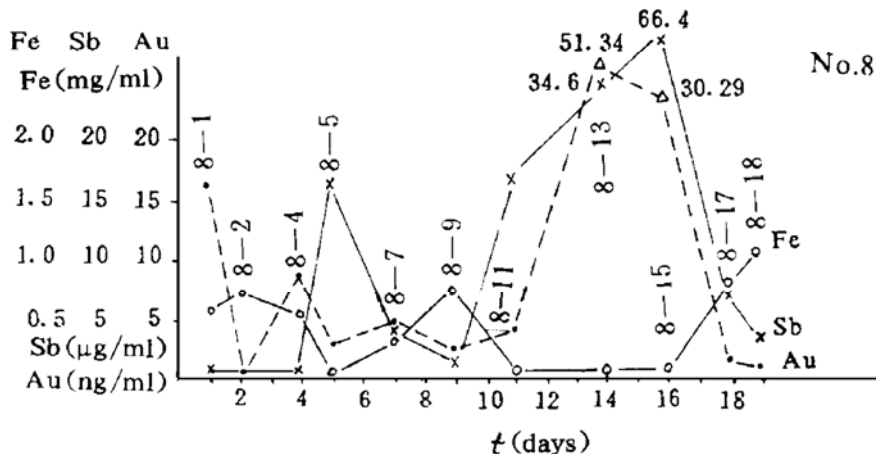


图4 实验 No. 8(“Au-Fe-Sb”-从开始串联的“Au-Sb”和“Au-Fe”体系)中流出溶液中 Au、Sb 和 Fe 的浓度变化
(分析者: Au, Sb-陈友祎; Fe-陈永志)

Fig. 4. Variations in concentrations of Au, Sb and Fe in solution from c system (No. 8) with time.

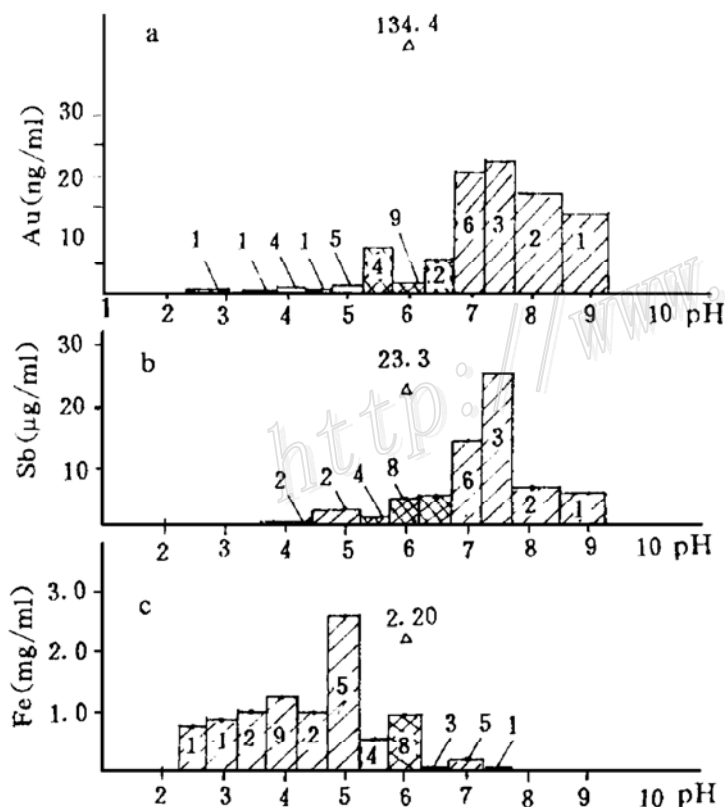


图5 各体系流动反应溶液在不同 pH 下, 带出 Au、Sb、Fe 之浓度平均值

图中数字为参加统计的样品数(详见表1)。在 pH=6 时, 由于浓度变化复杂, 删除了一个最高值及一个最低值进行平均计算, 最高值用△标于图中

Fig. 5. Mean concentrations of Au, Sb and Fe in solutions from the above systems at different pH values. When pH = 6, the concentrations varied considerably, and hence the highest and the lowest values were deleted. The highest values when pH=6 are indicated by△.

示了与 Fe 之间的反相关关系。

在流速较快而且不够均匀的 No. 11 中情况比较复杂。一般来讲, No. 6 中的规律仍然存在, 即带出溶液中 Au 和 Sb 的浓度普遍低于“Au-Sb”体系, 特别是 Sb, 这与溶液中 pH 偏低有关。金虽然普遍低于“Au-Sb”体系, 一般在 0.4 ~ 13.6 ng/ml 之间, 并明显高于“Au-Fe”体系。应该说, Au 和 Sb 仍显示了与 Fe 之间的反相关关系, 但是值得注意的是, 在此体系中当 pH 为 6 时, Au 和 Fe 均有例外。这时带出的 Au 出现了最高值 134.4 ng/ml. Fe 的浓度虽主要取决于 pH, 在酸性溶液中带出量高, 但本实验中 Fe 亦有特殊性, 观察到当溶液由酸性向中性转变时, Fe 在 pH 为 6 时便突然下降, 出现了 0.06462 mg/ml 的低值。而其它实验中在 pH 为 6 时溶液中 Fe 的浓度仍较高, 最低点是出现于 pH 为 7 时。这与溶液流动状态有关, 此样取于流速较快的偏酸性溶液在流速转慢的同时溶液被中和的情况下, 而恰恰此时, 溶液中带出金的含量也出现上述异常高值 134.4 ng/ml。这种溶液的状态应是聚集

了较多金,并具开始沉淀的条件,对研究成矿作用物理化学条件有重要意义。

实验 No. 8 是将新充填的“Au-Sb”和“Au-Fe”体系直接连接并逐日取液进行分析,其 Au、Fe、Sb 浓度随时间变化(图 4)。因为流速难以控制,变化较大。溶液中 Au、Sb 与 Fe 之间的反相关关系比较清楚,Au、Sb、Fe 含量依 pH 变化与 No. 6 和 No. 11 基本一致,但在 pH 为 6 时有区别。各体系中 Au、Sb、Fe 与 pH 关系将在下一节中详细讨论,不同 pH 下溶液中 Au、Sb、Fe 浓度分布情况见图 5。

4 实验结果讨论

实验体系中由于 Sb_2S_3 与 Na_2S 溶液及 FeS 与 HCl 溶液反应而产生 H_2S ,因而实验体系是含 H_2S 的体系。在此体系内研究溶液从含金活性炭中带出金的状况随体系成分、流速,特别是溶液 pH 和 H_2S 逸度的变化,模拟自然界含碳质岩石中 Au、Sb、Fe 在低温下溶液中迁移的条件及相互关系。实验结果说明:

(1)溶液 pH 对 Au、Sb、Fe 带出的影响是明显的(图 5 及表 1)。在 pH 为 7~9 条件下,溶液中带出的 Au 和 Sb 无论在“Au-Sb”或“Au-Fe-Sb”体系中均明显高,Au 在 2.62~51.14ng/ml 之间,平均 19.94ng/ml(12,样品数,下同);Sb 在 5.03~66.40 μ g/ml 之间,平均为 15.10 μ g/ml(12),在同样 pH 范围内,Fe 则明显低,0.0012~0.0662mg/ml 之间,平均 0.01605mg/ml(6)。说明 Au 和 Sb 可以在中偏碱性条件下共同迁移。

在 pH 2~5 条件下,溶液中带出的 Au、Sb 无论在“Au-Fe”或“Au-Sb-Fe”体系中均普遍低。Au 在 0.0~3.8ng/ml 之间,平均值 0.78ng/ml(12);Sb 为 0.084~6.12 μ g/ml,平均 2.0185 μ g/ml(4)。而 Fe 的带出则明显高,0.4706~4.02mg/ml 之间,平均为 1.468mg/ml(20)。说明在偏酸性条件下,Fe 的迁移是明显的,而 Au 和 Sb 的带出量均低。

(2)值得注意的是在 pH 为 6(包括 5.5~6.5)中偏酸性条件下,Au、Sb、Fe 的迁移情况相当复杂。溶液中带出金的浓度可以低于检测限,也可以高到 134.4ng/ml,除去一个最高值及最低值之后,平均 3.54ng/mg(15);Sb 的含量在 0.04~23.3 μ g/ml 之间,平均 4.85 μ g/ml(16);Fe 的变化也很大,在 0.0008~2.20mg/ml 之间,去除最高值及最低值后,平均 0.689mg/ml(15)。从目前实验结果看,这种复杂情况受溶液流动速度、不同性质溶液的相互反应、铁离子的沉淀及 H_2S 气体的蓄积状况即 f_{H_2S} 的影响。尽管设备尚待完善,但无论如何,实验已经说明中偏酸性条件下所发生的反应对 Au、Fe、Sb 的迁移和沉淀是极为关键的。

(3)根据黔滇桂微细浸染型金矿成矿过程中碳和有机质作用的研究结果^[2],锑、砷与金在早期成矿作用中共同形成初富集并以气(液)相金属有机化合物形式共同迁移。在主成矿期,随气相金属有机化合物之分解,金主要以“不可见金”形式与 As 一起进入硫化物晶格,也有部分 Au 被有机配体裂化所生成的碳吸附。但是只有极少量 Sb 可以和 Au 一起进入硫化物晶格。锑在主成矿期之后的叠加热液活动中则非常活跃,既可以与含金硫化物原生矿化相重叠,也可以形成辉锑矿的独立富集。本实验已证明,75℃时,中偏碱性溶液既富 Sb 又可以带出原来被吸附在碳质中的金,共同迁移。而在溶液 pH 由中偏碱向中偏酸性转化,在 pH 近似 6 条件下,又会使 Au 和 Sb 分别沉淀,从而导致 Au 与 Sb 的再次分离。

表1 各体系流动溶液在不同pH值下带出Au(ng/ml)、Sb(μg/ml)、Fe(mg/ml)含量及平均含量

Table 1. The concentrations and the mean concentrations of Au, Sb and Fe in solutions from the above systems at different pH values

pH	编号 ^①	Au	Sb	Fe	pH	编号 ^①	Au	Sb	Fe	pH	编号 ^①	Au	Sb	Fe	
9	9-6	13.9	5.46			6-1	0.18	0.63	2.20		11-4	3.8	0.13	0.941	
	$\bar{C}(1)^{\textcircled{2}}$	13.9	5.46			6-2	0.33	0.04	2.10		8-17	1.31	6.12	0.776	
8	9-7	18.0	5.39			6-3	0.39	0.07	2.01	5	5-5	0.22		3.15	
	9-14	16.3	6.62			11-2	0.4	0.10	1.412		5-7	0.05		3.82	
	$\bar{C}(2)$	17.15	6.01			11-5	134.4	0.11	0.065		5-9	0.13		4.02	
7~8	9-3	14.9	5.49		6	11-6			0.025		$\bar{C}(2\sim5)$	1.10	3.125	2.54	
	9-12	21.5	5.72			11-12			0.20		4	10-6	0.4		1.22
	8-15	30.29	66.40	0.0031		5-1	0.39		0.441			10-7			1.13
	$\bar{C}(3)$	22.23	25.87	0.0031		8-2	0.0	0.05	0.729			10-8			1.10
7	9-1	25.5	7.91		8-18	0.54	2.60	1.02	10-9				1.34		
	9-8	28.0	5.35		4-2	1.47	18.6		10-10			1.46			
	8-5	2.62	16.91	0.066	4-4	0.68	15.9		10-12			1.53			
	8-11	3.54	16.33	0.02	4-5	4.91	23.3		10-13	0.0		1.53			
	8-13	51.14	34.60	0.005	$\bar{C}(8\sim9)$	1.03	4.75	0.997	11-3	1.0	0.084	1.29			
	11-9	13.6	5.03	0.001	5~6	8-1	16.33	0.086	0.59	11-14	1.9	1.74	0.52		
	11-10			0.001		8-4	8.98	0.08	0.54	$\bar{C}(2\sim9)$	0.825	0.912	1.236		
$\bar{C}(5\sim6)$	20.73	14.36	0.019	8-7		4.65	4.25	0.38	10-2	0.3		0.918			
6~7	11-7	8.8	2.17	0.015	8-9	1.94	1.67	0.75	3~4	10-5		1.02			
	11-8			0.064	$\bar{C}(4)$	7.98	1.52	0.57	$\bar{C}(1\sim2)$	0.3		0.969			
	11-11	3.1	7.90	0.0008	4~5	10-11	0.0		1.55	3	10-4		0.871		
	$\bar{C}(2\sim3)$	5.95	5.04	0.0075		11-13			0.47		$\bar{C}(1)$			0.871	
				$\bar{C}(1\sim2)$	0.0		1.01		2~3	10-3	0.3	0.706			
									$\bar{C}(1)$	0.3		0.706			

①样品编号中第一个数字为实验编号,即 No. 4—No. 11;各实验之分析者: Au: No. 4—No. 6 陈静, No. 8—No. 11 陈友祯; Sb: No. 4—No. 6 巩爱华, No. 8—No. 11 陈友祯; Fe: No. 4—No. 6 聂竹兰, No. 8—No. 11 陈永志; ②数据为去掉一个最高值和一个最低值后的平均值

参 考 文 献

- 1 Rytuba J J. (姚仲友, 项才译) 卡林型金矿床中金和硫化物的热液搬运和沉积的地球化学. 地质地球化学, 1988, 10: 1~8
- 2 李九玲, 元锋, 徐庆生. 微细浸染型(卡林型)金矿成矿过程中碳和有机质作用. 矿床地质, 1996, 15(3): 193~206
- 3 Weissberg B C. Solubility of gold in hydrothermal alkaline sulfide solutions. Econ. Geol., 1970, 65: 551~556
- 4 Seward T M. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In: Foster K P ed. "Gold 86", Geological Society of Zimbabwe, Sp. Pub. 1984, 1: 165~182
- 5 Seward T M. Gold Metallogeny and Exploration. Chapter 2, 1991, 37~62
- 6 Henley K W. Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions. Chemical Geology, 1973, 11: 73~87

EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE MIGRATION REGULARITY OF Au IN THE “Fe-Au-Sb-S” SYSTEM

Li Jiuling, Zhang Guilan, Qi Feng, Cheng Laixian

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*)

Key words: auriferous active carbon, open flow experiment, migration of Au, Fe and Sb, superimposed hydrothermal activity

Abstract

According to researches on reaction between carbon and organic matter in the ore-forming process of micro-fine disseminated gold deposits in Guizhou-Yunnan-Guangxi area, Sb, As and Au initially concentrated and jointly migrated in the form of gas (liquid) phase at the early ore-forming stage; at the principal ore-forming stage, however, Au mainly entered crystal lattice of sulfides in the form of “invisible gold” together with As and trace Sb, with part of Au adsorbed by carbon formed as a result of decomposition of organic matter; being very active during the superimposed hydrothermal activity after the principal ore-forming stage, Sb could either coincide with auriferous sulfide mineralization or form independent enrichment of stibnite.

This paper has designed experimentation on “Fe-Au-Sb-S” hydrothermal open flow system, in which the extraction of Au from auriferous active carbon by solution is studied in relation to the varying composition, flow velocity and, especially, pH and H₂S fugacity of the solution, and a simulation is made on the migration conditions and relationships of Au, Sb, Fe in low-temperature solution within carbonaceous rocks in nature. Experiments demonstrate that at 75 °C neutral but slightly alkaline solution is rich in Sb and can extract Au from the original adsorbent carbon material and cause it to migrate together with Sb, and when pH values of the solution change from neutral but slightly alkaline to neutral but slightly acid (pH~6), Au and Sb will precipitate separately.