

金在花岗质熔体与不同成分流体之间 分配系数的实验研究^{*}

曲晓明

王鹤年 饶冰

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京) (南京大学地球科学系, 南京)

提 要: 以胶东金矿区的天然花岗岩——栾家河岩体为初始物, 在 150 MPa, 850℃ 条件下研究了金在花岗质熔体与不同成分 (NaCl, KCl, Na₂S)、不同浓度 (0M, 0.5M, 1M, 2M) 流体之间分配系数的变化。结果表明, 金在 NaCl 溶液中的分配系数 K_D 最高 (0.226~0.835), KCl 和 Na₂S 溶液中较低 (0.074~0.041), 纯水中最低 (0.005)。在高温溶液中金的 AuCl 和 AuCl₂⁻ 两种络合物可能都是稳定的。结合胶东花岗岩的流体包裹体成分和成岩作用特点, 本文指出, 胶东地区对形成金矿最有利的岩体是栾家河中粗粒花岗岩和尚庄斑状花岗岩。

关键词: 金 分配系数 花岗质熔体 流体

胶东金矿是我国黄金生产的重要基地, 现在人们都承认花岗岩在该区金矿的形成过程中起了重要作用, 但在成矿理论上仍有岩浆热液成矿与大气降水热液成矿的争论。欲解决这一成因争论, 首先要查明岩浆与成矿热液之间的演化关系, 因而, 金在流体与花岗质熔体之间的分配行为成为解决问题的关键。为此, 我们进行了金在花岗质熔体与不同成分流体 (NaCl, KCl, Na₂S) 之间分配系数的实验研究。

1 实验初始物与实验方法

1.1 实验初始物

实验初始物采用胶东金矿区的天然花岗岩——栾家河岩体。选择该岩体作初始物基于两个理由: ① 该岩体与金矿关系密切, 招平断裂带上阜山、玲珑、台上、尹格庄、夏甸等多个大型特大型金矿都与该岩体有关; ② 该岩体具有含水低共熔花岗岩的特点, 其成分接近花岗岩 Q-Ab-Or 三元系的最低点, 因而能够保证样品在实验条件下 (840 ℃, 150 MPa) 完全熔融。由于天然样品中金的含量很低 (10⁻⁹ 级), 为了测得可靠的分配系数 (K_D), 需要往初始物中人工加金。为了使金在初始物中分布均匀, 本文先用“王水”将纯度为 99.99% 的金丝溶解, 制成含金溶液。之后将初始物与含金溶液混合、浸泡, 制成含金初始物 (具体步骤见^①)。最后将含金初始物放在 JGMT-6/180 型硅钼棒电炉中 150 ℃ 条件下恒温 8 小时制成玻璃。为保证金在硅酸盐玻璃中分布均匀, 将玻璃用玛瑙碾钵磨成 200 目粉末后再熔化

* 国家教委博士点基金和南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金资助项目

曲晓明, 男, 38 岁, 博士, 地球化学专业。邮政编码: 100037

① 曲晓明, 1997, 南京大学地球科学系博士论文

一次。对第二次熔化制成的玻璃进行扫描电镜分析, 检验金的分布是否均匀。从金的 X 射线面分布图 (图 1) 可以看出, 二次熔化后金在样品中的分布基本是均匀的。中子活化分析表明初始物中金的最初含量为 59.5×10^{-6} 。



图 1 实验初始物 (花岗质玻璃) 中 Au 的 X 射线面分布图

实验流体是根据胶东金矿的包裹体流体成分设计的, 阴离子突出 Cl^- 和 S^{2-} , 阳离子突出 Na^+ 和 K^+ 。因此, 实验采用 NaCl 、 KCl 、 Na_2S 三种成分, 分别与蒸馏水配制成 0.5M, 1M, 2M 三种浓度。

1.2 实验方法

实验是在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行的。仪器为 RQV 型外测压快速淬火高压釜。该仪器的温压测量误差分别为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 和 $\pm 3 \text{ MPa}$ 。固体样量 120 mg, 按 1:1.5 的比例加入流体 ($180 \mu\text{l}$)。初始物装入长 5 cm, 内外直径分别为 4.6 mm 和 5.0 mm 的铂管中。铂管焊封后置于干燥箱中 140°C 烘 24 小

时, 称重检验焊封质量。按流体成分不同 (NaCl 、 KCl 、 Na_2S), 实验分为 3 组, 每组 3 个 (0.5M, 1M, 2M), 另加 1 个纯水 (H_2O) 实验, 共设计 9 个。由于本文旨在研究胶东金矿岩浆热液成矿机制, 重点在流体成分上, 故实验条件不变: 温度 840°C , 压力 150 MPa, 平衡时间 7 天。样品淬火后再次称量, 以检验实验过程中铂管的封闭性。实验结束后将铂管擦拭干净, 用钢针在铂管的一端刺一小孔, 流体渗出后用微量进样器收集起来, 同时用试纸测定流体的 pH 值。流体的回收量一般在 $60 \sim 80 \mu\text{l}$ 之间。

2 实验结果

实验产物熔体和流体中 Au 的分析结果列于表 1

表 1 金在花岗质熔体与不同成分流体之间分配系数

实验编号	流体成分	pH (实验后)	C_{Au}^{f} (流体)	C_{Au}^{m} (熔体)	K_{D}	$K_{\text{D}}^{1/2}$
PE ₉₇ -01	2MNaCl	1.5	2.63	3.15	0.835	0.914
PE ₉₇ -02	1MNaCl	1.5	2.25	5.82	0.386	0.621
PE ₉₇ -03	0.5MNaCl	1.5	2.00	8.85	0.226	0.475
PE ₉₇ -04	2MKCl	2.0	2.87	8.00	0.359	0.599
PE ₉₇ -05	0.5MKCl	1.0	1.69	12.70	0.133	0.365
PE ₉₇ -06	H_2O	4.5	0.09	16.40	0.005	0.071
PE ₉₇ -07	2MNa ₂ S	2.5	0.63	1.57	0.401	0.633
PE ₉₇ -08	1MNa ₂ S	2.0	0.90	2.69	0.335	0.579
PE ₉₇ -09	0.5MNa ₂ S	2.0	0.66	8.89	0.074	0.272

注: Au 的浓度单位为 10^{-6} ; 熔体中的 Au 浓度 C_{Au}^{m} 由北京中科院高能物理研究所用仪器中子活化测定; 流体中的 Au 浓度 C_{Au}^{f} 由南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室用 ICP-AES 测定

对于硅酸盐熔体和水质流体中的微量元素, 由于具有稀溶液行为, 遵守亨利定律, 活度系数接近于 1, 故其分配系数 K_D 可直接定义为两相中的浓度比。这样, Au 在流体 (f) 与熔体 (m) 之间的分配系数为:

$$K_{D(Au)} = C_{Au}^f / C_{Au}^m$$

不同实验的 K_D 值也列于表 1。从表中可以看出, 流体的 Au 浓度 (C_{Au}^f)、熔体的 Au 浓度 (C_{Au}^m)、分配系数 (K_D) 及流体成分之间存在着比较明显的规律性变化。

(1) NaCl 溶液 Au 浓度高, 分配系数也高。并且随着溶液 NaCl 浓度的增高 (从 0.5M→1M→2M), 流体的 Au 浓度 C_{Au}^f 不断增高 ($2.00 \times 10^{-6} \rightarrow 2.25 \times 10^{-6} \rightarrow 2.63 \times 10^{-6}$), 熔体的 Au 浓度 C_{Au}^m 不断降低 ($8.85 \times 10^{-6} \rightarrow 5.82 \times 10^{-6} \rightarrow 3.15 \times 10^{-6}$), 分配系数 K_D 不断增大 ($0.226 \rightarrow 0.386 \rightarrow 0.835$), 表现出明显的规律性。

(2) KCl 溶液 Au 的浓度与 NaCl 溶液相当 ($1.6 \times 10^{-6} \rightarrow 2.87 \times 10^{-6}$), 但熔体的 Au 浓度 C_{Au}^m 较高 ($12.7 \times 10^{-6} \rightarrow 8.00 \times 10^{-6}$), 使得分配系数 K_D 比 NaCl 溶液低 ($0.133 \rightarrow 0.359$)。

(3) 与 NaCl 溶液相比, Na_2S 溶液中 Au 的浓度明显降低 ($0.63 \times 10^{-6} \rightarrow 0.90 \times 10^{-6}$), 两者相差 3~6 倍, 且与 Na_2S 的浓度缺少相关关系, 分配系数 K_D 也较低 ($0.074 \rightarrow 0.401$)。

(4) 纯水中 Au 的浓度最低 (0.09×10^{-6}), 比 Na_2S 溶液还低 1 个数量级, 分配系数也很小 (0.005)。

3 讨论与结论

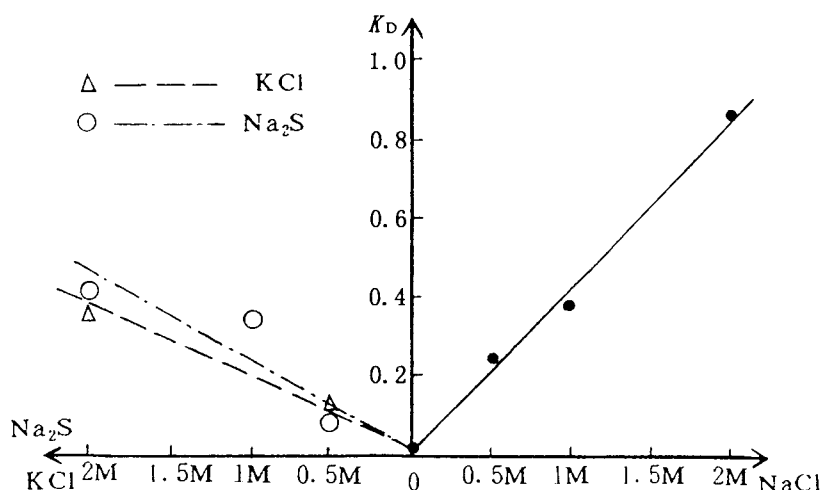
3.1 金分配系数的特点

本实验金在流体与熔体之间的这些分配特性与 Keppler and Wyllite^[4]在花岗岩-H₂O-HCl 体系和花岗岩-H₂O-HF 体系做出的 Cu、Mo、U、Sn 等稀有金属的分配系数是可以对比的。在这些元素中, Cu 的分配系数最高, 在 13~83 之间, 比 Au 的 K_D 值高 2 个数量级; Mo 次之, 在 0.75~7.2 之间, 比 Au 高 1 个数量级; 分配系数与 Au 大体相当的是 U, K_D 值都小于 1, 数量级为 10^{-1} ; Sn 的分配系数最低, 与 Au 相差 1 个数量级。

在 Au 的分配系数 K_D 与溶液浓度关系图上 (图 2), 我们能够很直观地看出阴离子相同时 (Cl^-) 不同阳离子 (Na^+ 、 K^+) 对 Au 分配行为的影响和阳离子相同时 (Na^+) 不同阴离子 (Cl^- 、 S^{2-}) 对 Au 分配系数的影响。在图中, 随着溶液中 NaCl 浓度的增高, Au 的分配系数增加较快而 KCl 溶液的 K_D 值增加缓慢。这表明 Au 在流体中与 Cl^- 结合成络合物的时候, Na^+ 更有利于 Au 从熔体中向流体分离; K^+ 则不然, 它使较多的 Au 留在了熔体中。在图中我们还可以看出阴离子 Cl^- 、 S^{2-} 对 Au 分配系数的不同影响。随着溶液浓度的增加, 虽然两种溶液的分配系数都增加, 但 Na_2S 溶液明显低于 NaCl 溶液。这说明 Au 在流体中与 Cl^- 结合更紧密, 形成氯化物络合物, 与 S^{2-} 的结合比较弱。

3.2 实验的平衡

在元素分配系数的实验研究中, 反应体系是否达到平衡是一个十分重要的问题, 对活动性较差的金来说, 这个问题尤为突出。从前面的讨论可以看出, 随着溶液中 Au 含量的增

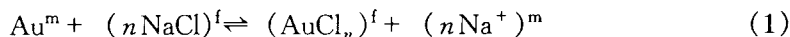
图2 金的分配系数 (K_D) 与溶液浓度关系图

加, 其对应的熔体中 Au 含量依次降低。由于本实验中用的是同一初始物, 这种协同变化可以说明实验基本上达到了平衡。另外, 随着溶液浓度的变化, Au 的分配系数 K_D 也显示出良好的规律性, 这也是实验平衡的一个标志。

在分配系数的实验研究中有好多元素都存在在衬管壁上的沉淀问题 (如 U、Sn、Cu 等)。从本实验来看 Au 在铂管壁上的沉淀也很明显。根据质量平衡估算, 实验过程中金在铂管壁上的沉淀损失大体在 60% ~ 75% 之间。这时的 K_D 值只能通过熔体和流体 Au 浓度的实际测定来求得, 质量平衡法是无效的。

3.3 金在流体中的络合形式

从图 2 中可以看出, Au 的 K_D 值随溶液中 NaCl 浓度的增加而明显增加, 显示出良好的线性关系。与 Na_2S 浓度虽然也具有线性关系, 但其增加幅度明显减弱, 说明 Au 在流体中主要与 Cl^- 结合形成氯化物络合物。在平衡条件下, 熔体 (m) 中的 Au 与流体 (f) 中的 NaCl 应具有如下交换反应:



其反应常数

$$\begin{aligned} K_{\text{Au-Na}} &= \frac{a_{\text{AuCl}_n}^{\text{f}} \cdot (a_{\text{Na}^+}^{\text{m}})^n}{a_{\text{Au}}^{\text{m}} \cdot (a_{\text{NaCl}}^{\text{f}})^n} = \Pi \gamma_i \cdot \frac{C_{\text{AuCl}_n}^{\text{f}} \cdot (C_{\text{Na}^+}^{\text{m}})^n}{C_{\text{Au}}^{\text{m}} \cdot (C_{\text{NaCl}}^{\text{f}})^n} \\ &= \Pi \gamma_i \cdot K_{\text{D(Au)}} \cdot \frac{(C_{\text{Na}^+}^{\text{m}})^n}{(C_{\text{NaCl}}^{\text{f}})^n} \end{aligned}$$

式中: $\Pi \gamma_i = \gamma_{\text{AuCl}_n}^{\text{f}} \cdot (\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{m}})^n / \gamma_{\text{Au}}^{\text{m}} \cdot (\gamma_{\text{NaCl}}^{\text{f}})^n$, 为活度系数积。

$$K_{\text{D(Au)}} = \frac{K_{\text{Au-Na}} \cdot (C_{\text{NaCl}}^{\text{f}})^n}{\Pi \gamma_i \cdot (C_{\text{Na}^+}^{\text{m}})^n}$$

NaCl 是强电介质, 在常温常压下基本上完全电离, 但在本实验 840 °C, 150 MPa 条件下, 其电离度约为 0.15^[6]。这样溶液中 NaCl 的摩尔浓度有如下关系:

$$C_{\text{NaCl}}^f \times 0.15 \approx C_{\text{Na}^+}^f = C_{\text{Cl}^-}^f \quad (3)$$

另据 Holland^[5], Na 在熔体与流体之间的分配系数为:

$$K_{\text{D}(\text{Na})} = C_{\text{Na}}^f / C_{\text{Na}}^m = 0.46 \cdot C_{\text{Cl}^-}^f \quad (4)$$

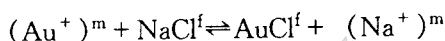
将 (3), (4) 式代入 (2) 式, 有:

$$K_{\text{D}(\text{Au})} \approx \frac{K_{\text{Au-Na}}}{\prod \gamma_i} \cdot (3 \times C_{\text{Cl}^-}^f)^n = \text{const} \cdot (C_{\text{Cl}^-}^f)^n \quad (5)$$

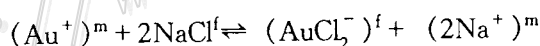
式中 const 为一常数; n 为与 Au 络合的配体数。对 (5) 式稍作变换:

$$K_{\text{D}(\text{Au})}^{1/n} = \text{const} \cdot C_{\text{Cl}^-}^f \quad (6)$$

该式在 $K_{\text{D}}^{1/n} - C_{\text{Cl}^-}^f$ 图上反映的是一直线, 从图中可得知 Au 在流体中的络合物类型。图 2 表明 K_{D} 与 $C_{\text{Cl}^-}^f$ 具很好的直线关系, 说明与 Au 结合的 Cl^- 配体数是 1。金在溶液中是以 AuCl 形式存在的。然而, 在以往的研究中^[1]总是认为 AuCl 在水溶液中是不稳定的, 会发生歧化反应而生成金属金和三价金的化合物。问题的原因可能在于 AuCl 的存在条件, 前述 AuCl 不稳定一般是指在中-低温溶液中 (水的临界点之下), 在高温溶液中是个什么情况人们了解的并不多。实验研究已经证明, 一些溶液和化合物的性质在高温条件下可以发生巨大的变化。本实验 K_{D} 与 $C_{\text{Cl}^-}^f$ 之间良好的线性关系指示着 AuCl 在高温溶液中 (840℃) 可能是稳定的。此时, 熔体与流体之间的交换反应为:



Au 在这里取 Au^+ 而不是 Au^{3+} , 是由于前者具有全充满 ($4f^{14}5d^{10}$) 的稳定电子构型, 后者存在于强氧化条件下。图 3 给出了 $K_{\text{D}(\text{Au})}^{1/2}$ 与 NaCl 浓度的关系, 相关系数 $R = 0.96$, 考虑到实验误差, 这种线性关系也是可以接受的。由此推断 Au 在流体中的存在形式是 AuCl_2^- , 其交换反应为:



对于 Au 在溶液中的这两种存在形式究竟以哪一种存在, 由于本次实验数据点较少, 目前还不能做出确切的答复, 也可能两种络合物都是稳定的。

单从溶液中 Au 的浓度考察, KCl 溶液与 NaCl 溶液含金是相当的, 但 KCl 溶液的 K_{D} 值明显降低。至于是什么原因造成与 KCl 溶液平衡的熔体中 Au 浓度的增高目前还不清楚。

关于 Au 在溶液中的存在形式前人已做了许多工作, 一般认为在近中性-碱性溶液中 Au 主要以二硫化物络合物的形式存在^[3,7], 在酸性溶液中 Au 主要形成二氯化物络合物^[8]。本实验平衡流体的 pH 值在 1.0~2.5 之间 (表 1), 所以, Au 以氯化物络合物存在与前人的结果是一致的。

3.4 对胶东金矿与花岗岩关系的指示

胶东金矿与花岗岩的关系问题一直是人们研究的热点问题, 争论较大。本文对花岗质熔体与不同成分流体之间金分配系数的测定使我们能够对这一问题提出制约。从前面的讨论我们知道金在富 Cl^- 、富 Na^+ 的热液中分配系数最高。这使我们不难得出流体中富 Cl^- 、富 Na^+ 的花岗岩对金的成矿最有利。流体包裹体研究表明, 胶东花岗岩中包裹体流体富 Cl^- 、富 Na^+ 的岩体是栾家河中粗粒花岗岩和尚庄斑状花岗岩, 前者 Cl^- 、 Na^+ 的含量分别是 0.23

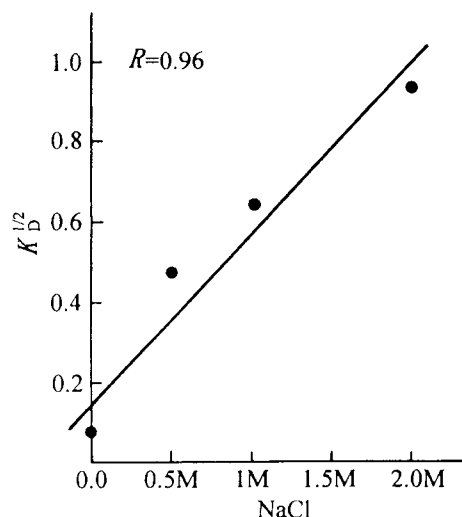


图 3 金的 $K_D^{1/2}$ 与 NaCl 浓度关系图

mol/L 和 0.30 mol/L^①，后者分别是 1.76 mol/L 和 0.22 mol/L^[2]。另一方面，金的分配特性 ($K_D < 1$) 决定了金在岩浆热液中的富集方式与铜不同。铜的分配系数很高 (13~83)^[4]，在岩浆结晶过程中流体一达到饱和铜便强烈地向流体中分离。金则不同，它在流体中的富集靠的是流体数量上的积累。即岩浆的分异作用越充分越彻底越好。对胶东花岗岩成因的熔融实验研究表明符合上述条件的依然是栾家河岩体和尚庄岩体，它们二者都是在低熔融程度下 (分别为 18% 和 30%) 由玲珑片麻状花岗岩和胶东群地层部分熔融形成的^②。熔体与残留相分离得比较彻底，在岩浆结晶过程中有条件分异出较多数量的岩浆热液，在富 Cl^- 、富 Na^+ 的背景下 Au 不断地向流体中集中，形成

含矿热液。需要强调的是这些实验结论得到了地质事实的支持。在招平成矿带上，阜山，台上，玲珑，尹格庄，夏甸等多个大型特大型金矿都产在栾家河型中粗粒花岗岩的接触带附近；焦家成矿带则围绕尚庄岩体分布着焦家，新城，马塘，河西，界河等十几个金矿床。

参 考 文 献

- 1 刘英俊, 王鹤年, 曹励明等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984, 311~319.
- 2 王鹤年, 汪耀. 山东焦家金矿床的成因探讨. 地质论评, 1991, 37 (3): 250~257.
- 3 Seward T M. 金的热液地球化学. 魏春生译. 地质地球化学, 1993, (1): 37~47.
- 4 Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in systems haplogranite- H_2O -HCl and haplogranite- H_2O -HF. Contrib Mineral Petrol, 1991, 109: 139~150.
- 5 Holland H D. Granites, solutions, and base metal deposits. Econ Geol, 1972, 67: 281~301.
- 6 Quist A S, Marshall W L. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000bars. J Phys Chem, 1968, 72: 684~703.
- 7 Shenberger D M, Barnes H L. Solubility of gold in aqueous sulphide solutions from 150~350°C. Geochim Cosmochim Acta. 1989, 53: 269~278.
- 8 Wood S A, Crerar D A, Borcsik M P. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H_2O -NaCl- CO_2 solutions from 200~350°C. Econ Geol, 1987, 82: 1864~1887.

① 山东省地矿局第六地质队, 1994, 台上金矿床地质勘探报告

② 曲晓明, 1997, 南京大学地球科学系博士论文