

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

高温高压下金的浸滤实验

范宏瑞

(中国科学院地质研究所, 北京)



利用不同成分的浸取母液在温度550—250℃(间隔100℃)、压力 $800 \times 10^5 \text{Pa}$ 条件下, 分别对变质岩样品(含金240ppb)进行浸滤实验。实验表明, 岩石中金在各种浸液中都有不同程度的迁出, 淋滤迁出率最高可达28%。本文利用实验结果, 对金在热水溶液中的迁移形式等作了探讨。

金是不活泼的化学元素, 它的第一电离能为 $877\ 800 \text{J/mol}$, 比碱金属要高的多(K: 418 000, Na: 493 240)^[1], 自然界常呈自然金形式存在。由于金的地壳丰度只有3.5ppb, 要使金达到工业品位须经几百甚至上千倍的富集, 即需经过多次活化、搬运、沉淀才能成矿。

金具明显的亲铁性, 在基性火山岩中往往有较高的背景值, 可形成金的矿源层, 但这不活泼的、分散状的金能否在一定条件下活化转移、集中成矿呢? 本文试图通过高温、高压条件下对代表性岩石中的金作浸滤实验, 为解决这一问题提供一些依据。

一、实验条件和方法

矿物中包裹体研究资料表明, 金矿成矿热液的组成为 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \Sigma\text{S} - \text{HCO}_3^- - \text{Cl}$ 体系^①。为模拟此热液性质, 配制了下列四种成分的浸取母液:

- A: 1mol/L NaCl + 0.3mol/L KCl
- B: 2mol/L NaCl + 0.7mol/L KCl
- C: 1.5mol/L NaCl + 0.5mol/L NaHCO₃
- D: 1.5mol/L NaCl + 0.25mol/L Na₂S

溶液A和B为弱酸性, 溶液C和D为碱性。在温度为550—250℃(间隔100℃)范围内, 压力为 $800 \times 10^5 \text{Pa}$ 下, 分别对不同含金量的变质岩岩石作浸滤实验。

实验在冷封式高压釜内进行, 反应物和溶液置于特制的石英管内密封, 加热装置采用自制的筒式电阻炉, 该炉恒温区约20cm, 区内温度波动小于20℃。控温装置采用上海自动化仪表厂生产的JWK-702型温度自动控制仪, 其精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。高压釜内压力用充填度控制。

浸滤样品用砂质千枚岩(主要浸滤样)、凝灰质千枚岩和矿化千枚岩(样品采自江西金山金矿), 含金量分别为240ppb、42ppb和2500ppb。样品预先研碎至200目以下, 每次称取1.5g左右, 加入相应的浸取母液至所需的充填度, 密封装釜后升温至预定值, 恒温48小时, 然后淬火开釜, 立即精密pH试纸测定溶液的pH值, 并取出清液保存在王水底液中, 送交作金的原子吸收光

① 范宏瑞, 1987, 江西金山金矿床实验地球化学研究。南京大学研究生硕士论文。
本文1989年4月收到, 11月改回, 季国容编辑。

谱分析^①。

由于所用的实验容器为石英管，它在碱性介质条件下温度只能到450℃，超过这一温度，石英管即有明显的液蚀现象，甚至将管壁蚀穿。本实验的550℃和800×10⁵Pa条件下C溶液的浸取实验及450℃和800×10⁵Pa与550℃和800×10⁵Pa条件下D溶液浸取实验失败。

二、实 验 结 果

实验结果列于表1中。从表中可以看出：

表1 高温高压下变质岩样品中金的浸滤实验

Table 1 Results of the leaching experiment of gold in metamorphic rocks at elevated temperature and pressure

实验号 No.	实 验 条 件				浸 滤 溶 液 Solution	浸滤样品 Sample	样品中 金含量 ppb	样重 g	浸滤溶 液量 mL	反应 后 pH	溶液中 金含量 ppb	浸出 百分率 %
	温度 ℃	压力 10 ⁵ Pa	时间 Hour	pH								
87001	250	800	48	6.0	1mol/L NaCl + 0.3mol/L KCl	砂 质 干 枚 岩	240	1.475 9	3.38	6.1	4.5	4.30
87003	350							1.468 5	4.09	6.2	6	4.96
87021	450							1.443 8	3.02	6.5	18	16.62
87005	550							1.483 8	3.04	6.5	18	15.37
87006	250	800	48	6.0	2mol/L NaCl + 0.7mol/L KCl	砂 质 干 枚 岩	240	0.914 7	1.38	6.3	6	6.50
87022	350							1.425 6	3.70	6.4	8	8.65
87029	450							1.456 4	3.03	6.6	21	18.20
87009	550							1.494 2	2.59	6.6	28	20.22
87012	250	800	48	8.2	1.5mol/L NaCl + 0.5mol/L NaHCO ₃	砂 质 干 枚 岩	240	1.445 1	4.21	7.6	5.5	6.68
87013	350							1.478 0	3.88	7.5	6	6.56
87028	450							1.459 0	3.29	7.5	29	27.25
87016	250	800	48	13	1.5mol/L NaCl + 0.25mol Na ₂ S	砂 质 干 枚 岩	240	1.383 3	4.10	12.2	23	28.40
87017	350							1.381 8	3.69	12	17	18.92
87024	350	800	48	6.0	2mol/L NaCl + 0.7mol/L KCl	矿化 干 枚 岩	2500	1.485 8	3.09	6.5	300	24.96
87025	350					凝灰质 干 枚 岩	42	1.479 6	2.78	6.5	1.5	6.71

1. 岩石中金在各种浸液中都有不同程度的迁出，淋滤迁出率最高可达28%。

2. 岩石中金在弱酸性氯化物溶液中的浸出率随温度升高而增大（图1 a 和 b，87005 实验结果例外）。350℃之前浸出率较低，350℃后浸出率明显增大。对于相同温度条件，随溶液中氯离子浓度的增加，浸出率上升。不同浓度酸性氯化物溶液浸出曲线（图1 a， b）基本相似。

3. 350℃前岩石中金在含碳酸根存在的氯化物溶液中，浸出率较低，而在450℃条件下有较大的升高（图1 c）。

4. 岩石中金在含Na₂S的溶液中，250℃时溶解度最大。温度升高对金的迁出不利（图1 d）。250℃以上，反应后溶液稍混浊，这是因为高温时硫化物溶液腐蚀石英管所致。打开石英管后有强烈的H₂S气味。温度在450℃以上时，石英管全被腐蚀。

① 由南京大学地球科学系中心实验室测定。

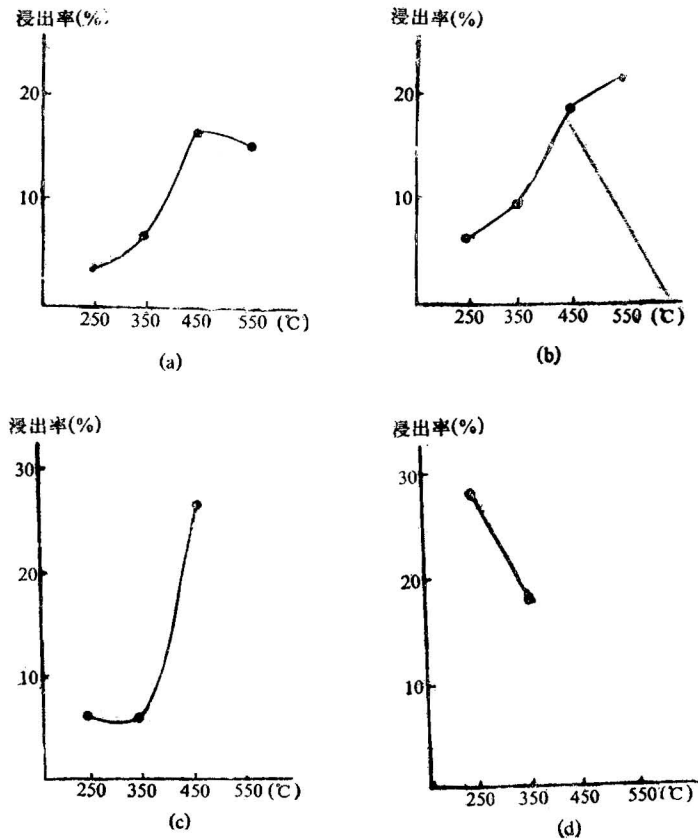
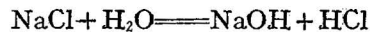


图 1 在 $800 \times 10^5 \text{Pa}$ 条件下温度与浸出率关系图

Fig. 1 Diagram showing the relationship between temperature and leaching rates at $800 \times 10^5 \text{Pa}$

- (a) 1mol/L NaCl+0.3mol/L KCl溶液浸滤曲线; (b) 2mol/L NaCl+0.7mol/L KCl溶液浸滤曲线;
 (c) 1.5mol/L NaCl+0.5mol/L NaHCO₃溶液浸滤曲线; (d) 1.5mol/L NaCl+0.25mol/L Na₂S溶液浸滤曲线
 (a) Solution; 1mol/L NaCl+0.3mol/L KCl; (b) Solution; 2mol/L NaCl+0.7mol/L KCl; (c) Solution;
 1.5mol/L NaCl+0.5mol/L NaHCO₃; (d) Solution; 1.5mol/L NaCl+0.25mol/L Na₂S

5. 实验后溶液的pH值都有变化, 弱酸性溶液的pH向中性方向转化, 而碱性溶液的pH向弱碱—中性方向转化。不过需要说明的是, 现在还无法直接测定高温、高压下溶液的pH值。表1中所列的反应前后溶液pH值不能代表高温状态下反应时的真正pH值。例如, 对中性NaCl来说, 在高温热液中水解为碱性:



$$\text{NaOH} \xrightleftharpoons{K_1} \text{Na}^{1+} + \text{OH}^{1-} \quad K_1 = \frac{a_{\text{Na}^{1+}} \cdot a_{\text{OH}^{1-}}}{a_{\text{NaOH}}}$$

$$\text{HCl} \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}^{1+} + \text{Cl}^{1-} \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}^{1+}} \cdot a_{\text{Cl}^{1-}}}{a_{\text{HCl}}}$$

温度为500°C、密度为0.5时, $K_1 > K_2$ 约1.5个数量级^[2], 因此实验中所取弱酸性氯化物 (pH=6.0), 高温下应为中—弱酸性。

6. 对不同含金量的岩石在相同条件下浸滤结果表明 (图2), 随着岩石中含金量的增高, 被浸滤出的金增多。

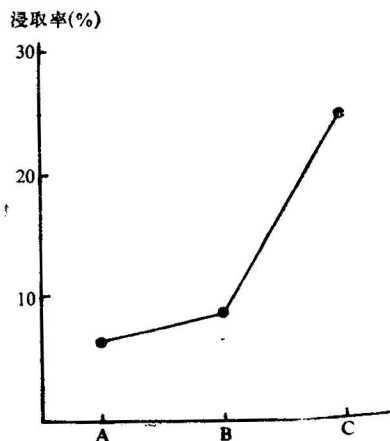


图2 在350℃, 800×10⁵Pa条件下含金量不同岩石的浸出率图
Fig. 2 Diagram showing leaching rates of rocks with different content of Au at 300℃ and 800×10⁵Pa

A样: 含金42ppb B样: 含金240ppb C样: 含金2500ppb; 浸取液: 2mol/L NaCl+0.7mol/L KCl
Sample A contains Au 42 ppb; Sample B contains Au 240ppb; Sample C contains Au 2500ppb; Solution: 2 mol/L NaCl+0.7 mol/L KCl

三、讨 论

岩石中金的高温、高压浸滤实验表明: 在一定的物理化学条件下, 岩石中金能以金氯络合物和金硫络合物的形式被活化迁移出来。

1. 温度越高, 氯化物的浓度越高, 热液对岩石中金的活化迁出越有利。不过, 金以何种络合物形式迁移现在还众说纷纭。主要形式有 $[\text{AuCl}_4]^{1-}$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^{1-}$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^{1-}$, $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^{1-}$, $[\text{AuCl}_2]^{1-}$ 这几类络离子^[3]。显然, 形成 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^{1-}$ 至 $[\text{AuCl}_4]^{1-}$ 系列高价金络合物的何种形式, 取决于溶液的pH值和氯离子浓度。在酸性溶液、较高 $[\text{Cl}^-]$ 浓度下, 应形成 $[\text{AuCl}_4]^{1-}$ 。另外, 再来谈谈金氯络合物中金以何种价态结合的问题。T. P. Колонин及A. Б. Пмицын (1974) 曾作过这方面的计算 (图3)^[4]。他们认为, 溶液中络合物的形成度与 Cl^- 的浓度成正比, 也就是说金氯络合物生成的量和氯化物的浓度成正比。在相同的 Cl^- 浓度下, Au^{3+} 生成络合物的量比 Au^{1+} 生成的多得多, 这说明酸性氯化物主要以 $[\text{AuCl}_4]^{1-}$ 形式迁出金。

图3还表明, 温度高时需要更多的 Cl^- 才能溶解相同数量的金, 这进一步解释了为什么在

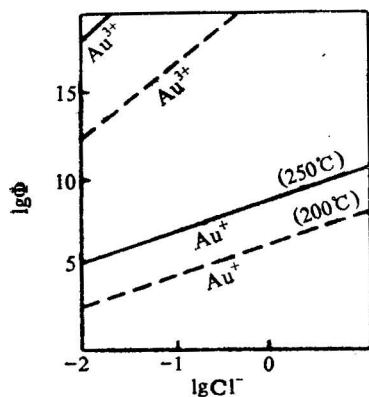


图3 金络合物的形成度与氯离子浓度的关系
(据 Колонин, Т. Р., 1974)

Fig. 3 Production of Au-complex versus concentration of chlorine anion
(after Колонин, Т. Р., 1974)

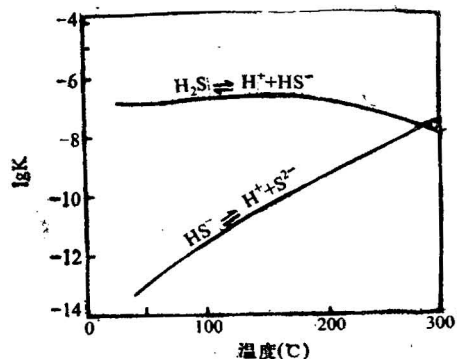


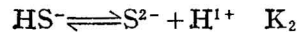
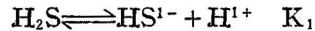
图4 H₂S 分步电离常数与温度的关系
(据 Barnes, 1979)

Fig. 4 Diagram showing relationship between ionization constant and temperature
(after Barnes, 1979)

550℃时, 岩石中金在1mol/L NaCl+0.3mol/L KCl淋液中浸出率反而降低的原因(图1a)。

2. 中温条件下岩石中的金可被含Na₂S的溶液浸淋出来。金和硫化物形成的络合物有三种: (1)[Au₂(HS)₂]²⁻, 在碱性溶液中占优势; (2)[Au(HS)₂]¹⁻, 在pH接近中性的范围内存在; (3)[Au(HS)]⁰, 在pH值为酸性的范围内存在, 但不太肯定^[5]。根据包体液相成分测定, 大多数矿床金硫迁移形式应为[Au(HS)₂]¹⁻。根据前人的工作, [Au₂(HS)₂S]²⁻和[Au(HS)₂]¹⁻这两种络合物的稳定性大大超过氯金酸盐, 这种特性表明, 氯化物络合物对金在中性和碱性水溶液里的搬运只起着次要作用。

从所完成的有限次实验来看, 250℃条件下金的浸出率很大, 高于此温度反而降低, 造成这种现象的原因是由于H₂S在热液中发生了分步电离:



其分级平衡常数K₁和K₂随温度升高逐渐接近(图4), 并约在290℃左右处相等, 如温度高于290℃时, HS¹⁻不再是热液中的主要形式, 因而岩石中金的浸出率随之降低。

3. 碱金属碳酸盐溶液对岩石中的金能否起浸淋作用, 各家争论较大, 归纳起来有三种意见。一种人(如R. W. Boyle)^[5]认为普通的碳酸盐都是金的不良溶剂; 另一些学者则说分散极细的金在碱金属碳酸盐溶液中都具有某种可溶性; 还有些人(如S. P. Ogryzlo, 1935)^[6]则完全否定了碳酸钠在高温、高压下对金的溶解效应, 认为所报道的金在碳酸盐溶液里的溶解度, 可能是由于形成了可溶性极弱的碱金属的亚金酸盐, 如KAuO₂之类。这里姑且不论哪家正确, 根据笔者所做的浸滤实验结果及金矿化常与碳酸盐化相伴生这一特点, 可以说, 碱金属碳酸盐溶液对岩石中金的浸淋起着重要作用, 并随温度增高, 其浸淋能力增大。

4. 对于高温热液来说, 它有能力将原岩中的一些碱金属, 卤化物及硫酸盐等一起释放出来, 在这种高温、高盐度、较氧化状态热液的作用下, 金主要以金氯络合物[AuCl₄]¹⁻的形式活化出来。随着温度、压力逐渐下降, 硫离子在热液中的活动性增强了, 这时接近中性pH富还原硫的热液主要以金硫络合物的形式活化金。

5. 本次实验岩石中, 金的浸出率是较小的, 造成这种情况的原因可能有:

(1) 浸滤时间短;

(2) 由于采用高压釜竖立式加温, 样品因重力作用全部下沉至石英管下部, 浸滤液和被浸滤的岩石未能充分接触;

(3) 石英管壁对金的吸附作用。

尽管上述实验不系统、也不很完备, 但实验结果至少可以定性说明, 金的矿源层在热卤水作用下, 原岩中的金有相当大部分可被卤水溶液所浸取, 形成含金热液并被迁移。迁移至一定地点后, 由于介质的物理化学条件改变, 金络合物分解, 形成金矿床。

本文是在导师李兆麟教授指导下完成的硕士论文的一部分, 工作中得到蒋浩深、吴启志等老师的帮助, 成文过程中受到李秉伦教授的关心和支持, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系, 1979, 地球化学. 科学出版社。
- [2] Barnes, H. L., 1979, Solubilities of ore minerals. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd. ed., H. L. Barnes ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 404-460.
- [3] 刘英俊、曹励明、李兆麟等, 1984, 元素地球化学. 科学出版社。
- [4] Колодниц, Т. Р. и Птицын, А. Б., 1974, Турды института геологии и геофизики АН СССР. Сибирское Отделение, 101, 26.

- [5] Boyle, R. W., 1979, The geochemistry of gold and its deposits. Canada Geological Survey Bulletin, Vol. 280, p. 584.
- [6] Ogryzlo, S. P., 1935, Hydrothermal experiments with gold. Econ. Geol. Vol 30, pp. 400—425.

(LEACHING EXPERIMENT OF GOLD AT ELEVATED TEMPERATURE AND PRESSURE

Fan Hongrui

(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Leaching experiments on samples of metamorphic rocks in leaching liquors of different compositions at temperatures from 550 to 250°C (interval: 100°C) and pressure of 800×10^5 Pa have been made. The abundance of gold in the samples is 240 ppb. The results of experiments showed that gold has been removed from rocks to a certain extent. The highest rate of leaching is 28%. The form of removal of gold in hydrothermal solutions is discussed using the experimental results in the paper.

作者简介

范宏瑞，生于1963年9月，1987年于南京大学地球化学专业研究生毕业，现系中国科学院地质研究所博士生。从事地球化学、成矿热流体研究。通讯处：北京德胜门外祁家豁子中国科学院地质研究所。邮政编码：100011。