

高温高压下水岩界面反应与金的迁移富集

王玉荣 阚小凤 王志强

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

关键词 水岩界面反应 自发电池 实验地球化学

本实验以哈达门沟^[1]及东坪金矿^[2]为地质背景, 研究钾长石岩中金矿化富集的物理化学条件。该区金矿既与早期变质岩有关, 也与后期花岗岩侵入有关。实验采用精选的单矿物斜长石、黑云母及石英为原料, 粒度一般为 0.4~0.6 mm, 按 70% 斜长石、20% 石英、10% 黑云母的重量配制成固相。分别与 1.0 mol KCl 及 0.5 mol KCl+ 0.5 mol KHCO₃ 溶液进行反应。反应后淬火, 打开金管取出固、液相产物分别进行化学分析及镜下鉴定。详细步骤作者另有文章^[3]。实验结果见表 1。

表 1 水岩反应实验结果

初始反应物		温度 (°C)	pH 变化		反应后溶液中成分(×10 ⁻⁶)				反应后固样变化镜下鉴定
固相 (mg)	液相 (mg)		反应前	反应后	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	
斜长石 + 石英 + 黑云母	10 mg KCl	200	7.0	6.0	9.2	3.4	0.6	18.8	黑云母退色有少量赤铁矿, 见星点小金粒在其表面
		300	7.0	5.4	14.4	2.5	0.6	21.0	黑云母退色有较多赤铁矿化, 有许多金粒呈针状片状在表面
		400	7.0	5.2	14.8	2.2	0.5	27.3	黑云母退色有赤铁矿化, 有一些金粒附在表面
	0.5 mg KCl + 0.5 mg KHCO ₃	200	9.0	9.0	11.7	3.1	0.6	7.3	黑云母边部少量退色, 100 倍双目镜下看不到金粒
		300	9.0	8.8	13.9	2.8	0.6	7.0	黑云母退色有一些赤铁矿化, 一些金粒附在表面
		400	9.0	8.8	14.8	2.2	0.5	7.3	黑云母退色边部有少量赤铁矿化, 有金粒星点状在其表面

注: 黑云母蚀变成绢云母、绿泥石等将另文报导

由表 1 看出, 随温度升高 pH 发生变化, 原中性 KCl 介质向酸性演化, 原碱性介质向中性演化。溶液中钠的含量随温度升高有所增加, 铁则有所下降, Mg 变化不大, 钙仅在 KCl 介质中随温度升高而增多。这与元素配合物在水热条件下的水解稳定特征是一致的。

镜下观察显示, KCl 介质中黑云母退色出现赤铁矿, 并有新生的金粒附在黑云母颗粒表面, 金粒有针状、三角形等片状。这表明反应皿金管壁上的金被溶解后, 转移到黑云母矿物颗粒表面重新结晶。这种现象以 300°C 最为强烈, 其次是 400°C; 200°C 也有少量。KCl + KHCO₃ 介质中黑云母退色, 也出现赤铁矿化, 在黑云母颗粒表面也有新的金粒形成, 也以 300°C 最强, 400°C 次之, 200°C 不明显。以上两种介质相比, KCl 介质中金在黑云母表面重结晶, 其强度大于相同条件的 KCl + KHCO₃ 介质。同时说明金的两性性质, 即在酸性和碱性氧化介质中都可以迁移。本文根据表面物理化学^[4]及电化学基础^[5]原理, 对金管上的金被溶解后又重新在黑云母表面重结晶现象作进一步讨论。

水岩相互作用是多相体系反应, 各相(不同矿物颗粒)共存于粒间流体中, 流体在固相之间称界面相或界面区, 其中任何一个固相发生变化都会影响到界面性质的改变。本实验体系在金管壁上有金、斜长石、黑云母、石英 4 个固相, 每两个固相间都构成界面。金与黑云母之间也形成一组界面。在高温高压下的化学反应中, 黑云母发生变化或金溶解, 就引起黑云母与金管之间界面区流体的性质变化(如浓度、pH、Eh)。金管的金转移到黑云母表面重新结晶, 这显然是固体表面电荷通过界面区电解质溶液、发生电荷转移, 构成以金管为阳极、黑云母为阴极的一对氧化-还原电池效应的原故。

日常生活中常见到的锅炉受水腐蚀等腐蚀现象都与金属与某种电解质(水溶液或熔盐)接触、致使金属与电解质界面发生阳极被氧化溶解过程有关。如果界面上有相应的阴极还原过程相配合, 就构成了氧化-还原的共轭反应, 电解质起着离子导体的作用, 金属本身则是电子导体。

本实验中金管的金与 KCl 或 KCl + KHCO₃ 溶液接触, 发生类似金属的腐蚀氧化溶解过程, 反应如下:



根据腐蚀原理, 金被氧化是由溶液中微量 O₂ 所致:



酸性介质下, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$



碱性介质下, $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0.401 \text{ V}$

金被氧化的电极势为: $E_{\text{Au}, \text{Au}^{3+}}^0 = 1.498 \text{ V}$

$$E_{\text{Au}, \text{Au}^+}^0 = 1.7 \text{ V}$$

上述数据表明单纯的含氧介质不能使金氧化腐蚀, 然而当有 Cl⁻ 存在时, 形成 Au-Cl 配合物所需氧化电极势降低为 $E_{\text{Au}, \text{Cl}}^0 = 1.15 \text{ V}^{[6]}$, 这样低于 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$ 。在弱酸条件下当有 Cl⁻ 存在时, Au 可以被氧化进入溶液。

用反应式(4)的数据难以解释金在 KCl + KHCO₃ 溶液中被氧化溶解, 但金在碱性流体中的确是溶解的^[7]。这里我们假设 OH⁻ 失电子形成 OH[·] 自由基或 $2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}_2$, $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 =$

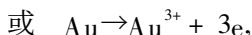
2.8 V, $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2}^0 = 1.77 \text{ V}$, 这都能使 Au 变成 Au^{3+} 或 Au^+ 。其机理还需用实验证明。不少文献指出 Fe_2O_3 、 MnO_2 可促进金的氧化, 单纯从氧化电极势大小比较 ($E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 = 0.771 \text{ V}$, $E_{\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}}^0 = 1.228 \text{ V}$) 还是有困难的, 如果反应中产生新生态的氧, 这种氧在水流体中同样可形成 $\text{OH}^\cdot$ 或 H_2O_2 。目前从分子或原子水平来研究这些机理过程, 还有待更先进的仪器设备来证实。

Au^+ 或 Au^{3+} 进入溶液随物理化学条件改变, 可形成多种形式的配合物。在酸性氧化物溶液中有 Au^{3+} 、 AuCl_4^- 、 AuCl_3 、 AuCl_2^+ 、 AuCl^{2+} 、 Au^+ 、 AuCl_2^- 、 AuCl 等, 在碱性氯化物介质中有 $\text{Au}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_3^\cdot$, 在近中性时 Au 与 Cl^- 、 OH^- 形成混合物配位体的形式, 如 $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}^+$ 、 $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 等, 说明 Au 的迁移形式是多变的。由于 Au 的氧化-还原电位较高, 相对易被还原成金属金。实验中观察到金被还原为自然金积聚在黑云母表面的同时, 金粒愈多赤铁矿也愈多。

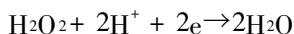
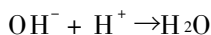
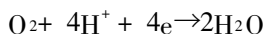
此外, 当斜长石表面有黑点(黑云母或角闪石)或绢云母表面有黄铁矿时, 金都会在其含铁矿物(Fe^{2+})表面结晶, 甚至在金管壁上长出许多小金芽。上述反应发生在 $\text{pH} = 9 \sim 4$ 之间, 而 $\text{pH} > 9$ 或 < 4 时都未观察到此现象, 原因有待深入研究。

综合上述分析, 可建立以下自发电池(或称原电池)模型。

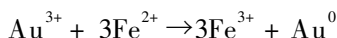
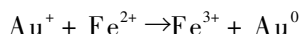
阳极氧化过程: 金失去电子被氧化为可溶性 Au^+ 或 Au^{3+} , 它们与 Cl^- 或 OH^- 形成各种形式的配合物。



所产生电子被电解质溶液中的 O_2 、 OH^- 、 H_2O_2 接受有以下反应:



阴极反应过程: Au^+ 或 Au^{3+} 被还原为自然金积聚在黑云母表面。



Fe^{3+} 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 脱水后形成赤铁矿 Fe_2O_3 。因此可以观察到黑云母表面金粒愈多, 赤铁矿也愈多。以上氧化-还原共轭反应, 电解质起着离子导体的作用, 金管的金与黑云母组成一对氧化-还原自发电池。

金在自然界中主要以自然金形式存在, 常与变价元素 Fe、Mn、Hg、Sb、As、Cu 等伴生。这些变价元素既可作为金氧化的催化剂, 又可作为金还原的载体。过去认为金是通过多次溶解(活化)—运移—沉淀不断富集。本实验提供了另一种形式, 即氧化溶解—运移—还原积聚的电荷转移自发电池效应, 促使金在水岩反应过程中, 由于矿物表面电位差而不断迁移、富集。

地球化学反应中, 矿物结晶成矿和流体过冷、过饱和、渗透、淋滤、沸腾、沉淀及吸附等等, 都涉及表面物理化学问题。作者认为从分子水平研究水岩界面反应过程的机理, 比研究其反应速率对地质更有意义。

致谢: 本课题由中国人民武装警察部队黄金地质研究所资助。吴尚金、王秀璋、吴大清研究员为本文提供了有关资料和修改意见, 在此表示由衷的感谢。

参 考 文 献

- 1 中国人民武装警察部队黄金指挥部. 内蒙古自治区哈达门沟伟晶岩金矿地质. 中国黄金地质丛书之二. 北京: 地震出版社, 1995. 109~126
- 2 中国人民武装警察部队黄金指挥部. 河北省东坪碱性杂岩金矿地质. 中国黄金地质丛书之三. 北京: 地震出版社, 1996. 79~86
- 3 王玉荣, 周义明. Na_2SnF_6 在水热溶液中水解特征的实验研究. 地球化学, 1986, (3): 202~209
- 4 程伟焯. 表面物理化学. 北京: 科学技术文献出版社, 1995. 654~635
- 5 杨文治. 电化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1985. 221~228, 284~285
- 6 刘英俊, 马东升. 金的地球化学. 北京: 科学出版社, 1991. 15~16
- 7 Vlassopoulos D, Wood S A. Gold speciation in natural waters: I. solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 3~12

Water-Rock Interface Reactions at Elevated Temperature and Pressure and Transportation and Enrichment of Gold

Wang Yurong Kan Xiaofeng Wang Zhiqiang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Experimental study on the reactions of 1.0 mol KCl and (0.5 mol KCl + 0.5 mol KHCO_3) solutions with mineral mixture (feldspar + biotite + quartz) in gold capsule and at 200~400°C and 50 MPa was carried out. Results showed that gold was dissolved from the inner wall of the capsule into the solution and then recrystallized on the biotite surfaces. It was observed that the more the gold crystallized the more the biotite was associated on the biotite surfaces. This is considered as a result of the galvanic-cell effect, which can be shown as such a process: dissolving on anode-transporting-reducing and depositing on cathode. And this phenomenon reveals a new mechanism of transportation and enrichment of gold. In conclusion, in the process of water-rock reaction the electric potential difference on the mineral surface makes gold transported and enriched.

Key Words: water-rock interface reaction; galvanic-cell; experimental geochemistry