科 学 通 报
第 38 卷 第 10 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1993 年 5 月

低温热液中金-硅络合作用的实验标定*

樊文苓 王声远 吴建军
(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室,贵阳 550000)

关键词 热液体系、络合作用、金-二氧化硅

许多类型的金矿化，从中低温含金石英脉和与变质作用有关的金矿化到低温卡林型金矿床都伴随有 SiO_2 的活动．卡林型金矿中金矿化与硅化的关系尤为密切． 一般认为这是由于金与 SiO_2 沉淀的条件相似，或者是因为 SiO_2 沉淀引起热液物理化学条件变化而促发金的沉淀[1]，忽视了两者的内在联系． 我们的实验研究表明，Si 与 Au 在低温(200℃) Au—HCl—SiO_2 体系中有明显的络合作用，为深化金成矿机制的研究提供了实验和理论依据．

1 实 验 方 法

将光谱纯非晶 SiO_2 2.5mg 与不同浓度 HCl(0.4ml) 连同铂金管封焊之氧缓冲体系(NNO) 封焊于内径 6mm、长 4.5cm 之金管内．金管内充填度约为 50%．实验在冷封式莫雷型高压釜中进行 2 周，温度为 200℃，压力为水饱和蒸气压．淬火后抽取溶液 0.3ml 经相应浓度的 HCl 1ml 稀释后以原子吸收(石墨炉)测金(灵敏度 1ppb)． 溶液中硅含量以硅钼兰法测定．逆向实验以 $AuCl_3$ 溶于不同浓度的 HCl 溶液(Au 含量 7ppm)为初始反应物在相同条件下进行．实验条件及分析计算结果列于表 1．

2 SiO_2 对 Au 溶解度的影响

对比实验 ASA-9 与 10，11 与 12，13 与 14，15 与 16 以及 17 与 18 (表 1)，显然可见 SiO_2 的存在将大大促进 Au 在 HCl 溶液中的溶解． 这表明 Au 与 SiO_2 有某种易溶络合物生成．这种络合物可能是 $Au(SiO_4)_n^{1-4n}$ 或 $Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}$ 中的一种或几种形式，其中 n 为待定的配位数。

3 Au-Si 络合反应的标定

在 Au—HCl—SiO_2 体系中计有 9 个未知量，即 m_{HCl^0}, m_{H^+}, m_{Cl^-}, m_{OH^-}, m_{Au^+}, $m_{AuCl_2^-}$, $m_{H_4SiO_4^0}$, $m_{H_3SiO_4^-}$ 以及待定的金硅络合物(这里暂定为 $Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}$) 的浓度 $m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}$．因此，必须有 9 个独立方程来予以确定．根据溶液中的平衡关系，假定各有关 γ 值接近 1，则有

$$\frac{m_{H^+}m_{Cl^-}}{m_{HCl^0}} = K_1, \tag{1}$$

$$m_{H^+}m_{OH^-} = K_2, \tag{2}$$

$$m_{Au^+}^4 = f_{O_2}m_{H^+}^4 + K_3, \tag{3}$$

$$m_{AuCl_2^-}^4 = f_{O_2}m_{Cl^-}^8 - m_{H^+}^4 + K_4, \tag{4}$$

$$m_{H^+}m_{H_3SiO_4^-} = m_{H_4SiO_4^0}K_5. \tag{5}$$

200℃ 下，$\log K_1 = 0.06$[2]，$\log K_2 = -11.27$[2]，$\log K_3 = -16.68$[2]，$\log K_4 = 10$[3]，$\log K_5 =$

1993-01-14 收稿．
* 国家自然科学基金及中国科学院矿床地球化学开放实验室联合资助项目．

表 1 Au—HCl—SiO_2 体系中金的溶解度实验数据及计算结果(200℃,水饱和蒸气压)

实验编号	初始反应物[a)]	反应天数	氧缓冲剂	淬火溶液分析[b)]		计算结果[c)]			附注
				Au(ppb)	SiO_2 (ppm)	(1)	(2)	(3)	
ASA-9	HCl(0.5m)	7		0					未加 SiO_2
ASA-10	HCl(0.5m)	7		15	967.5				
ASA-11	HCl(0.5m) + $FeCl_3$	7		0					未加 SiO_2
ASA-12	HCl(0.5m) + $FeCl_3$	7		60	1293				
ASA-13	HCl(1m)	8		17.8					未加 SiO_2
ASA-14	HCl(1m)	8		71.43	1197.5	8.71	−10.37	2.42	
ASA-15	HCl(1m) + $FeCl_3$	8		0					未加 SiO_2
ASA-16	HCl(1m) + $FeCl_3$	8		31.25	1300				
ASA-17	HCl(2m)	9	NNO	0					未加 SiO_2
ASA-18	HCl(2m)	9	NNO	9.15	1033				
ASA-20	HCl(3m)	9	NNO	73.17	843.25	8.37	−10.85	1.43	
ASA-23	HCl(2m)	15	NNO	45.1	576.2	8.28	−10.9	1.57	
ASA-24	HCl(3m)	15	NNO	40.6	412.8	8.10	−11.16	1.16	
ASA-25	HCl(0.2m)	14	NNO	62.3	956.3	9.22	−9.9	4.07	
ASA-26	HCl(0.5m)	14	NNO	26.7	792.9	8.51	−10.31	2.69	
ASA-29	HCl(0.01m)	14	NNO	59.4	983.9	10.44	−8.64	2.12	
ASA-30	HCl(0.1m)	14	NNO	73.4	933.83	9.56	−9.63	4.96	
ASA-31	HCl(1m)	14	NNO	52.4	921.92	8.57	−10.48	2.29	
ASA-32	HCl(1.5m)	14	NNO	31.5	868.44	8.22	−10.63	1.68	
ASA-35	$AuCl_3$ + HCl(2m)	16	NNO	99.62	825.95	8.63	−10.74	1.92	
ASA-36	$AuCl_3$ + HCl(0.1m)	16	NNO	232.44	1072.15	10.06	−9.57	5.46	
ASA-37	$AuCl_3$ + HCl(0.05m)	16	NNO	166.03	1318.34	10.2	−9.2	6.17	
ASA-38	$AuCl_3$ + HCl(0.01m)	16	NNO	151.50	1270.69	10.84	−8.53	8.18	
ASA-39	HCl(0.5m)	15	NNO	58.11	818.0	8.85	−10.3	3.30	
ASA-40	HCl(0.001m)	15	NNO	89.24	949.05	11.64	−7.64	11.01	

a) 金管参与反应. 除附注中注明者外初始物中都有 SiO_2. b) 金分析: 尹祚莹、凌宏文;硅分析: 樊文苓. c) 据方程 1 至 9 计算. (1) $\log\left(\frac{m_{AuH_3SiO_4^0}}{m_{Au^+}}\right)$, (2) $\log(m_{H_3SiO_4^-})$, (3) $\log\left(\frac{m_{AuH_3SiO_4^0}}{m_{AuCl_2^-}}\right)$.

-8.86[4], $\log f_{O_2,NNO} = -43.14$ (由文献[5]计算). 同时,实验测定的总金、总硅和初始溶液中的总 Cl 分别与上述各离子(团)间存在如下关系:

$$\Sigma m_{Au} = m_{Au^+} + m_{AuCl_2^-} + m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}, \tag{6}$$

$$\Sigma m_{Si} = m_{H_4SiO_4^0} + m_{H_3SiO_4^-} + n \cdot m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}, \tag{7}$$

$$\Sigma m_{Cl} = m_{Cl^-} + m_{HCl^0} + 2m_{AuCl_2^-}. \tag{8}$$

最后,由溶液的电中性性质:

$$m_{Au^+} + m_{H^+} + (1-n)m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}} = m_{Cl^-} + m_{OH^-} + m_{AuCl_2^-} + m_{H_3SiO_4^-}. \tag{9}$$

于是,设定一个 n 值,我们可以由这 9 个方程求解上述各离子(团)在实验条件下的浓度值.

如果金与 SiO_2 间的反应如方程(10)所示:

$$Au^+ + nH_3SiO_4^- \rightleftharpoons Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}, \tag{10}$$

则 $\log K_{10} = \frac{m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}}{m_{Au^+} m^n_{H_3SiO_4^-}}$，因此，$\log\left(\frac{m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}}{m_{Au^+}}\right) = \log K_{10} + n \log m_{H_3SiO_4^-}$。

这样，在 $\log\left(\frac{m_{Au(H_3SiO_4)_n^{1-n}}}{m_{Au^+}}\right)$ 对 $\log m_{H_3SiO_4^-}$ 图上，各实验点必将构成一条斜率为 n 的直线。

对不同的 Au-Si 络合物可能形式和不同的 n 值通过上述方法检验，结论是此种待定的金-硅络合物为 $AuH_3SiO_4^0$，$n = 1$，反应(10)具体为

$$Au^+ + H_3SiO_4^- \rightleftharpoons AuH_3SiO_4^0, \qquad (11)$$

其 200℃ 的平衡常数 $K_{11(200^\circ C)} = 19.26$（图 1）。

4　地球化学意义

$AuCl_2^-$[6] 和 $Au(HS)_2^-$[7,8] 一向被认为是金成矿过程中的主要迁移形式。我们的实验表明，在含硅溶液中 $AuH_3SiO_4^0$ 的作用将远远超过 $AuCl_2^-$（表 1）。根据求得的 K_{11}，在碱性和相对氧化，特别是富硅条件下，含硫体系中 $AuH_3SiO_4^0$ 也比 $Au(HS)_2^-$ 重要得多。SiO_2 是自然界中最丰富的物质，它对金的活化和迁移比之 Cl 和 S 无疑具有更重要和普遍的地球化学意义。本文报道的金-硅络合反应的平衡常数（K_{11}）为定量地讨论有 SiO_2 参与的各种金成矿作用提供了基础数据。

致谢　感谢涂光炽教授对本项研究的指导和关心。

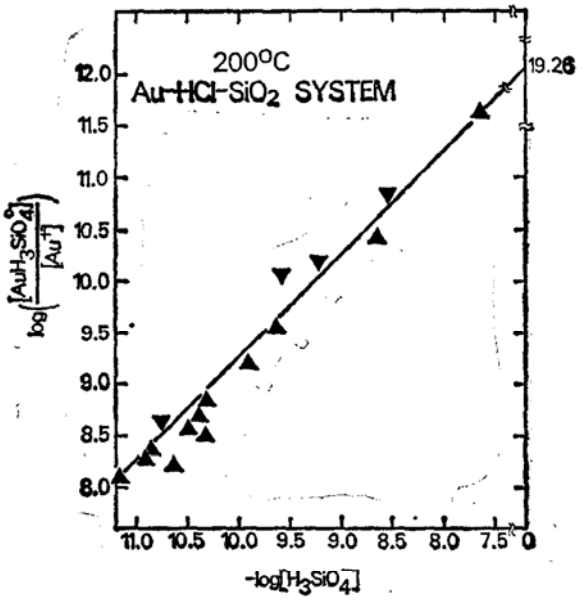

图 1　Au—HCl—SiO_2 体系中，金在 200℃、水饱和蒸气压、$f_{O_2,NNO}$ 条件下溶解度实验

由方程 1 至 9 计算的实验结果按方程(10)投图，顶点向下的三角形表示逆向反应，纵横坐标方向上的误差都不超过三角形图例的大小

参　考　文　献

[1] Fournier, R. O., *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1985, **1646**: 15.
[2] Helgeson, H. C., *American Journal of Science*, 1969, **267**: 729.
[3] Huston, D.L., Large, R., R., *Ore Geology Reviews*, 1989, **4**: 171.
[4] Seward, T. M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, **38**: 1651.
[5] Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R., *Geological Survey Bulletin*, U. S. Government Printing Office, Washington, 1979: 1452.
[6] Henley, R. W., *Chemical Geology*, 1973, **11**: 622.
[7] Seward, T. M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, **37**: 379.
[8] Shenberger, D. M., Barnes, H. L., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, **53**: 269.