文章编号 10258-7106(2006)06-0705-10

金铜在气相中的迁移实验及矿石的成因

张荣华 胡书敏 张雪彤

(中国地质科学院矿产资源研究所 北京 100037)

摘 要 文章报道了金属在高温高压气相的迁移实验研究,并阐明气相中迁移金属的成矿作用。实验是使含 金属的流体在高温、高压的超临界态条件下通过相分离装置,在减低温度压力下实现气液相分离过程,收集气液相 分离物,研究金属在气、液两相里的再分配。含金属(如金、铜)的 NaHCO₃-HCl-H₂O 流体在 250~300℃ 的相分离过 程实验结果表明 :金属可以分布到气相里。根据金铜流体的实验结果,结合矿床调查,推测金属可以在地球深部以 气体形式迁移。含金属的 CO₂-HCl-NaCl 流体(气相)可以携带金属(金、铜),从岩石圈深部运输到地壳,甚至地表。 金铜矿床矿石的形成过程中气体迁移金属起着重要作用。

关键词 地球化学 含金属流体 ;气体内迁移金属 相分离实验 ;矿石成因 ;亚临界区 中图分类号 : P599 文献标识码 :A

Transportation of Au and Cu by vapor and related ore genesis

ZHANG RongHua, HU ShuMin and ZHANG XueTong (Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

Vapor-liquid phase separation experiments of metal-bearing supercritical fluids due to decreasing temperature or pressure indicate that metals can be redistributed in vapor and liquid phases in the sub-critical, vapor-liquid two-phase immiscibility region. Experiments show that Au and Cu-bearing NaHCO₃-HCl-H₂O hydrothermal fluids are separated into vapor phase and liquid phases respectively due to the reduction of pressure and temperature over the temperature range from 250°C to 290°C and at 22 MPa. The experiments indicate that Au(or Cu) appears in the vapor phase, experiences transportation by vapor phase and eventually reaches earth surface. This study provides vapor-liquid phase separation experimental results of Au and Cu-bearing fluids, and illustrates the Au and Cu ore geneses caused by vapor transportation of Au and Cu. This study proves that CO₂-HCl-NaCl bearing aqueous fluids (in gas phase) may carry gold and copper and transport them from the deep part of the lithosphere to the surface.

Key words: geochemistry, metal-bearing fluids, metal transported by vapors, phase separation, ore genesis, sub-critical region

地球深部物质,尤其地幔物质能否被气体携带 迁移到地壳?含金属流体是否以气体形式把金属带 到地壳 ? 这是近几年地球化学界热心研究的问题。 美欧学者在观测火山的气体喷发时 ,发现在气体里

^{*} 本研究获得科技部(2003AA612020-3、G1999CB403212、2003DEA2C021)、国家自然科学基金(40043011、20373064)、国土资源部项目 (20010302、200010200172)和大洋项目(DY105-03-01)联合资助

第一作者简介 张荣华,男,1938年生,博士生导师,曾留学美国加利福尼亚大学伯克来和普林斯顿大学,建立地球化学动力学开放研究 实验室和高压高温流体实验室。E-mail izrhhsm@pku.edu.cn。

收稿日期 2006-04-30;改回日期 2006-09-10。张绮玲编辑。

存在有大量金属,是气体迁移金属的实例和证据。

自然界里,对于火山喷气的观测,在气相的凝聚 物和烟雾里可以发现许多金属。如尼加拉瓜,在 Momotonho高热喷气火山中测得的 Au 最高含量 24 ×10⁻⁹(Cemmell, 1987)。

观测活火山喷气还发现气体迁移金属 Cu,如在 Cerro Negro, San Cristobal(尼加拉瓜),Colima(墨西 哥和 Merapi(印度尼西亚)的气体凝结物内有 Cu 0. $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ (Gemmell, 1987; Symonds et al., 1987; Taran 2000)。气体迁移 Au 的直接证据 是 Grasberg 斑岩。Cu-Au 斑岩的矿物中富含气相的 流体包裹体,其气相 Au 浓度为 10×10^{-6} (Ulrich et al., 1999)。

沸腾现象是许多成矿热液的特征,如斑岩铜矿、 富 Ag-Au(或不富 Ag-Au)硫化物矿床和 W-Sn 矿床 (Hemley et al.,1978;Eastoe,1982;Hedenguist et al.,1994)。多数研究认为沸腾现象是导致金属和 脉石矿物沉淀的原因(Drummond et al.,1985; Specher et al.,1989)。但是,只有一些人注意到气 体可能迁移金属(Henley et al.,1978;Hedenquist et al.,1994;Henrich et al.,1992;Migdisov et al., 1999;Archibald et al.,2001)。

Archibald 等(2002) 认为铜的实验说明了如下反应的可能性:

 $Cu(S) + mHC(V) + nH_2(V) = CuCl_m(H_2O)(V) + m/2H_2(V)$ (1)

根据他们的实验,可以推测斑岩铜矿的铜的可 能是气体迁移来的。许多火山喷气中含有 HCl,每 天有 100~500 t,如在 Galeras(Le Cloarec et al., 1992;Buat Manard et al.,1978;Goff et al.,1994)。 若 300℃、100 巴下,在蒸气相里 Cu 可以高达 28× 10⁻⁶。如喷出气体量以 110 t/天来计算,假如喷出 气体里的 Cu 全部形成矿石,可在 22 400 年形成一 个铜矿。Archibald 等(2002)认为气体迁移金属是斑 岩铜矿成因机制,还认为水作用很大,气体里 Cu 的 氯化物是水化物种,如上面公式所示(Archibald et al. 2001)。

迄今为止,研究金属和金属氯化物在气体内溶 解度的工作并不多,如金属 Na(Bischoff et al., 1986; Armellini et al., 1993), Ag(Migdisov et al., 1999), Hg(Bvarnes et al. 1997)等。现有的为数不多 的实验研究表明气体可以迁移金属,并有可能形成 金属矿床。 另一方面,地球气概念是在1984年由瑞典人 K. Kristiansson和L. Malmguist提出的。中国地球 化家有相似的看法,他们认为地球气可以迁移金属 (谢学锦等,1999)。

笔者通过实验考察过金属进入气相这一科学问题(Zhang et al.,2002;2004;2005)。本文目的是报 道含金属(金铜)的超临界流体在降低温度、压力后 出现气液相分离的实验过程,及金属在气-液两相里 的再分配实验结果。并结合矿床实例,说明金铜矿 床矿石形成过程中气体迁移金属的机制。

1 气体迁移金属实验

1.1 基本原理

图 1 是水的相图。图 1 内 A 为超临界流体水。 在 A 点 ,t > t (临界温度),p > p (临界压力)。当减 低温度,如图 1 的一个具箭头的直线所示。在低于 临界温度时,分离为气相 V_A 和液相 L_A 。继续降温 后,液相的密度加大,气相密度减小。这一过程是超 临界流体水分离为气相 V_A 和液相 L_A 过程。

根据笔者的已经做过的实验,假如超临界流体 水在高温、高压下能够溶解一些物质,在减压、减温 下相分离之后,这些物质在L与V相里会重新分 配。象 Bichoff 等(1986)研究 NaCl在L-V两相不混 溶区的L与V相里的分布一样,设计一个实验过 程,在主反应釜保持水的超临界态,压力与温度变化 不大。使流体进入L-V相分离釜内,降低压力或温 度实现L-V相分离。L相和V相内水的化学性能不 同。原先溶解在超临界水里的金属并不一定全部转 入液相,会有一些金属元素进入气相(张荣华等, 1998 2001 2005 Zhang et al., 1999 2000)。



图 1 水的相图 温度-密度图(根据 Shaw et al.,1991) Fig. 1 Phase diagram of water:temperature versus density(from Shaw et al.,1991)

1.2 实验装置和方法

最近几年,为了研究金属在气相内存在的可能 性,笔者研制了新型超临界流体相分离器,这也是一 多道流动反应装置(已获专利)(Zhang et al.,2002; 张荣华等 2005)。在超过水的临界温度 374℃和临 界压力 22 MPa 的条件下,在主反应釜进行反应。然 后相分离器可以实现在亚临界态的高温、高压下的 气相与液相分离,可以在相同温度、压力下,让气相 与液相流体以近似相同的流速分别地从气体和液体 出口流出,经过冷却器。然后,在1个大气压和室温 下,收集两种流体样品(Zhang et al.,2002;Zhang et al.,2000)。见图 2。

实验装置:由储液器、流体泵(高压、流量可调) 主反应釜、连接加热器、多个温度控制器、L-V分离 器(4个三通阀式分离器)、控温器、冷却设备、压力 表、背压控制器、连接管道等组成。主反应釜、连接 器、分离器都由温度严格控制。可调节分离器有气 相与液相两道输出。通过冷却器,样品在室温下采 集。在背压控制器下保障流体系统压力稳定。

高压釜有一个锆(或钛)金属衬管,垂直放置。 水溶液沿主压力釜自下而上流动,经过连接器、背压 控制器和出口后被收集起来。流动体系的压力由背 压控制器控制保持不变。高压釜、连接器和相分离 器的温度分别受到控制。在主反应釜中,水溶液在 超过纯水临界温度(374℃)压力(22 MPa)条件下被 加热到固定温度,连接器的温度设定为 300℃,相分 离器的温度则特意控制在 290~200℃。

实验方法:实验研究气体里金和铜分布的方法 相同。以金为例。为了模拟一种自然界的低盐度含 CO₂的含金流体,实验室制备了含Au×10⁻⁶的0.1 mol NaHCO₃的 HCI-H₂O 溶液,pH 近似为 3。在 350℃(或更高温度)和220atm下,这一溶液输入到





Fig. 2 Schematic diagram of the experimental design : flow reactor for phase separator of supercritical fluids

有锆衬的主反应釜(含钛接口)。然后,通过管道, 保持温度不变的条件下进入相分离器。在恒压下调 节这一含 Au 溶液的温度,在 220℃到 300℃范围内 的几个温度下进行相分离实验,研究不同温度下的 相分离产物。并且改变输入流速条件,选择合适分 离条件,调节分离效果。在气相与液相分离后经过 不同管道,经冷却后,分别收集样品。然后,做金属 成分的 ICP-MS 分析。另外,再做气体成分分析,详 见文献(Zhang et al., 2002)。

2 实验结果

2.1 气体迁移金的实验

实验样品分析表明,含 Au 的 NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液在上述 220~300℃温度范围内出现液、气两相, 一个富 CO₂ 的蒸气相 V 和一个贫 CO₂ 的液相 L。 气相样品的 HCO₃ 含量高于它在液相内的含量。

金在气相内的含量与在液相内的含量之比为 0.8 至1.5。实验表明,在 220~290℃相分离时,金 可以同时出现在气相与液相内。在 250℃和 270℃ 相分离时,有时金在气相样品内含量还高于它在液 相内的含量(图3 a,b)。此外,金在气相内的含量与 它在液相内的含量之比有所变化(如图 3b),这是由 于在同一温度下,改变输入流体的流速。流速变化 影响气相和液相分离的效果,如在 250℃,笔者选择 了 3 个流速条件(图 3a)。

由于酸性溶液对部分管道的腐蚀,输出溶液含 铁。铁的含量为 $(0.5~1) \times 10^{-6}$,铁在液相内的含 量远大于其在气相内的含量。Fe(L)/Fe(V)=4~ 8 表明铁主要溶在液相内。

实验证明原先处于超临界态水里的铁与金,在 气相与液相分离时,重新进入气和液相的性质不同。

高温、高压流体相分离为液相和气相时,初步实验证明金可以出现在高温、高压的含 CO₂、HCO₃ 的 气体内,证明气相可以携带金(Zhang et al.,2002)。 在该实验进行后二年内,将该实验重复了 3 次,摸索 出最优的液相、气相分离条件,获得了很好的分离效 果。

实验样品的分析结果表明,气相内 Cl⁻和 Na⁺ 离子浓度要低于液相内的 Na⁺和 Cl⁻离子浓度。证 明溶液确实经历了气-液分离过程。

以下重点讨论 Au-NaHCO₃-HCl-H₂O 体系。理 论分析认为:蒸汽相比液相中含有更多的 HCO_3^- 、





a. 温度 - HCO₃⁻(V/L) /等挥发组分气相和液相内含量比关系(◆); b. 温度-Au(■), Fe(◆)HCO₃⁻(▲)在气和液相的含量比关系; c. 温度-Au 在气(◇)和液相(□)的含量关系:金存在于气相里; d. 温度 - Fe 在气(◆)和液相(■)的含量比关系:秩存在于液相里。样品由北京大学地球学院分析,分析仪器 ICP-MS, Au 分析灵敏度(DL)2×10⁻⁹,在分析 10×10⁻⁶样品时相对误差(RSD)1%~2%,当分析样品含量低于 6×10⁻⁶时相对误差 10%

Fig. 3 Experimental results of gold in vapor phase and liquid phase

a. Plot of the ratio of (HCO₃⁻ in V) /(HCO₃⁻ in L) versus temperature(♦); b. Plot of the ratio of gold in vapor and in liquid(■) and ratio of iron in vapor and in liquid(▲) versus temperature. Comparing the ratio of (HCO₃⁻ in V)/(HCO₃⁻ in L)(♦) to Au(or Fe) in V/ in L; c. Plot of gold in vapor phase(♦) and gold in liquid phase(□) versus phase separation temperature; d. Plot of iron in the vapor phase(♦) and iron in the liquid phase(□) versus temperature. Chemical compositions of output solutions are analyzed using ICP-MS. Analyzer : Department of Geology, Peking University. Au-analytical limit(Detection limit, DL) is 2×10⁻⁹. RSD(Relative standard detection) for 10×10⁻⁶ (sample content) is 1% ~2%. RSD for low content of Au(6×10⁻⁹) is 10%

 CO_3^{-} 、 CO_2 等。图 3 显示了气、液相中 HCO₃ 的含 量比 在 275~250℃温度范围内,该比值在 1~1.7 之间变化。当比值扩大到 1 以上,说明气、液相分离 得非常好。实验证实气相中的 HCO₃、 CO_3^{-} 、 CO_2 的总含量要比液相中的高。气、液两相里的各个物 种比值也可以进行测量,见图 3a 中的虚线。

在 220~300 [©] 温度下,从含金的 NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液的气、液相分离实验中得到了富 CO₂ 的气 相和贫 CO₂ 的液相两种不同相产物。一系列样品的 分析表明,气相样品中的 HCO₃⁻、CO₃⁻、CO₂ 含量要 比液相中的高,而且气相中 HCO₃⁻、CO₂ 含量要 比液相中的高,而且气相中 HCO₃⁻ 浓度要比 CO₃⁻ 浓度高。实验确认了富 CO₂ 的气相和贫 CO₂ 的液 相的存在。事实上,富 CO₂ 的气相同时富含 HCO₃⁻、 CO₃⁻、H₂CO₃,但它们之间的浓度比取决于溶液的 pH值、温度和压力。

假设在某一特定条件下水溶液达到以下平衡: $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$ (2)

那么 富 HCO₃ 水溶液也应该富 CO₂。

由于酸性条件下部分管道腐蚀,流出溶液中含 有铁。在气相与液相分离后,液相中铁的含量远高 于气相中的含量。气相中的铁和液相中的铁浓度比 值为 0.24~0.1 表明铁主要溶解在液相中(图 3a、b 和 d)。

实验显示,在 220~290℃温度下发生相分离时, 金同时出现在气、液两相中。而在 250~270℃温度 下相分离也可以发生,此时一些气相样品中金的含 量要高于液相样品,而另外一些气相样品则相反。 气液相中金的含量比在1左右变化[●](图 3b)。通过 理论计算可以得出在上述温压条件下,各种水化物

[●]本次实验中还有一些要继续解决的问题、输出的气相和液相里的金的浓度与输入流体的原始金浓度相比、稍低。其原因是;在有些温度下,少数不锈钢的接口部件上易于有金的吸附和沉淀。因此,在各个温度条件下的气相和液相里,金的总浓度并不完全一样。

种之间反应处于平衡条件下的物种分布情况,及每 一物种在溶液内的浓度(Zhang et al., 2002)。对于 含 CO_2 的气相来说, CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^- 物种的比例 不同于液相。同时,气相内 $CO_2 + HCO_3^- + CO_3^-$ 总 量要高于液相。

NaCl 溶液在高温、高压的两相不混区的实验研究表明,气相内 <math>NaCl 浓度要低于液相内的浓度。从 理论上分析,气体的低密度会导致低介电常数。气 相内有更多的聚集体(cluster),如 NaCl 离子对和 Na_2Cl^+ 、 $Na_1Cl_2^-$ 、 Na_2Cl_2 。

国际上有一些科学家正在进行实验,研究金在 热液内形成各种金与阴离子配位基的络合物,及Au 的不同水化物种相平衡关系。一些科学家在实验室 和对自然界观测中发现金属的气相迁移,但是对于 许多金属在气相中的形式尚未弄清楚。

金和其他金属可以进入气相(Zhang et al., 2002)。但是,控制金属进入气相的因素是什么?尚 需要进一步研究。从实验室工作看,同一种溶液在 流动过程中的相分离的温度、压力条件是关键。但 是,流速快慢的选择对于流动的气、液分离效果也是 有影响的。

在高温、高压下金的水化物种形式有:Au³⁺, AuCl₂, Au(OH)₂, Au(SO₃)₂²⁻, Au(S₂O₃)₂³⁻, AuCl₄, Au(OH)₄, AuCl(OH)₅, Au(HS)₂, Au (HS)₂S₂²⁻, HAu(HS)₂, AuCOCl (Seward, 1982; Baranova et al., 1981; Kerrich et al., 1981; Fyfe et al., 1984; Migdisov(1999)认为还有AuCl(H₂O)₃ 形式。

使用的软件 HCh(Shvarov, 1989)对 NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液在 200~300℃和 22 M Pa 下水化物种 做了理论估算。计算表明占主导的有 Cl⁻, H₂CO₃, HCO₃⁻, OH⁻, Na⁺。因为溶液内 99%是水,实验研 究的 NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液的临界温度和临界压力 接近于水的 t_c - p_c (Shaw et al., 1991)。在 200℃~ 300℃和 22 M Pa 下, NaCl-CO₂-H₂O 溶液的气、液两 相中,液相内 CO₂ 很少, CO₂ 主要在气相内(Labotka, 1991; Duan et al., 1995)。笔者的实验结果证 明存在富 CO₂ 的气相和贫 CO₂ 的液相。NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液在 200~300℃和 22 MPa 下的 L-V 两 相不混溶区的气相内 HCO₃⁻, CO₃²⁻, H₂CO₃, CO₂ 总量多于液相内金属(图 3)。

虽然,气体迁移金属从火山喷气内含 Au 得到实

际观测的证据(Heinirich et al., 1992; Goff et al., 1994)。但是,在高温压下气相与液相不混溶区内 Au(或者其他金属)的分配能否用热力学方法去摸 拟,还缺乏足够多的实验与理论数据。在高温、高压 下,金和其他金属在气与液内分配的实验已经有过 报道(Hemley et al,1992),已发现有 10%的 Fe、Zn 和 Pb 进入气相 Σ 500°C, 0.5 kb, (Cl = 1 mol)。 Williams 等(1995)发现 800°C、1 kb 在流纹岩熔体内 与其平衡的气和卤水内 Cu/Na 比近于 1。Gammons 等(1997)认为在挥发组分气相内金属是与无电价的 物种,如与 AuCl⁰, AuOH⁰, AuHS⁰, NaAuCl⁰, NaAu(HS)¹,结合。其中的道理很简单,气相水的介 电常数很低,容易形成绨合物。

笔者同意他们的认识。在临界态和超临界态条 件下,在地壳深部或上地幔条件下,高温导致水的介 电常数很小,而 NaCl 的离解度降低,在水中形成很 多聚集体。依据它们所处于的温度、压力,而有不同 离解度,有 NaCl₂、Na₂Cl⁻、Na₂Cl⁰等形式。这时金 属离子与 NaCl、Na⁺、Cl⁻ 或 H₂O、OH⁻、H⁺ 形成聚 集体。超临界态下,水分子或 OH⁻都可以与金属离 子形成聚集体。这种情况下,水参与金属迁移的功 能的仅是一种介质,由于水的介电常数很小,水的离 解能力弱。

NaHCO₃-HCl-H₂O 溶液在 200~300℃和 22 M Pa下 Au 可能是以 AuCl₂⁻, AuCl₄⁻ 形式出现在气相 内。HCO₃⁻, CO₃^{2⁻}, OH⁻ 也存在于气相内, 迁移金 属也是可能的。对于本文的实验来说, 富 CO₂ 溶液 NaHCO₃-HCl-H₂O 的气相可以迁移 Au、Cu。可能的 形式是 AuCl⁰、AuCOCl⁰、AuHCO₃⁰和 Au₂CO₃⁰, 而且, 可能形成有水分子的多聚体 Zhang et al. 2004)。

2.2 气体迁移铜的实验结果

根据前面提过的实验方法,制备含 Cu(4× 10⁻⁶)0.1m的 NaHCO₃ 溶液,并由 10%HCl 的铜标 准溶液稀释而成。通过上述的高温、高压开放-流动 装置,不断输入输出溶液,含铜溶液在主反应釜内, 在 22 MPa 下加热到 350℃,经过气相、液相分离装 置,在 225℃至 290℃范围,在 225℃,250℃,275℃, 290℃4个温度进行相分离实验。在每一个选择的 温度下调节溶液的流速,以寻求气、液相分离的最佳 条件。

0.1m NaHCO₃ 溶液在 22 MPa、225~290℃ 范 围应当处于气-液两相区。由于气相与液相的密度 不同 ,它们分别进入不同的管道 ,分别经过冷却系 统 ,然后在室温下进行收集。

对冷凝后的气相和液相经过 ICP-MS 进行阳离 子分析,同时对 Cl、Na、HCO₃、CO₃离子进行分析。 实验表明 10.1 m NaHCO₃ 溶液在高温、高压溶液气 相与液相分离后,Na⁺、Cl⁻、HCO₃、CO₃⁻ 在气相与 液相内含量不同,铜离子在气与液相内含量也不一 样。从原理上说,气相内 Cl⁻和 Na⁺离子浓度要低 于液相内的 Na⁺和 Cl⁻离子浓度。证明溶液确实经 历了气-液分离过程。

从原理上分析 NaHCO₃ 溶液在气相与液相 HCO₃⁻和 CO₃⁻离子浓度不同。CO₂ 多存在于气相 内。为此 根据反应(2),气相内 CO₂ 含量高,液相内 CO₃⁻、HCO₃⁻离子浓度高。如前叙述,气与液相里 总的 CO₂、CO₃⁻、HCO₃⁻含量不同。实验结果证明 这一流体已经出现液与气相的分离过程。同时,酸 性溶液由于腐蚀作用 Fe 依然出现在输出溶液里,Cu 离子在气与液相内浓度不同,Fe 离子基本上停在液 相里,而 Cu 离子同时分布在气与液相里,但是含量 不同(图4)。现在可以比较一下 Fe 与 Cu 在气相与 液相内浓度之比值。如图 4,Fe(V)/Fe(L)近于 0。 Cu(V)/Cu(L)多数情况下大于 1。

图 4 还表明,Cu 在气/液相内含量比值,与 Cl⁻ (或 Na⁺)在气/液相内之含量比值有关。当气相内 Cl⁻与 Na⁺离子与液相内含量之比越小时,气相、液 相分离效果好。实验发现,Na⁺或 Cl⁻离子在 V/L 内比值小于 1,这是分离出气相的特征。这时,Cu (V)/Cu(L)比值大于 1,说明铜离子更多进入到气相 内去。

实验过程中温度对气相与液相的分离过程也有 一定影响。在 225~270℃ 范围,气-液分离后 NaCl 的分布和 Cu 的分布明显随温度改变。图 4b 和 4c 表明 Cu 在气相与液相内浓度的比值并没有明显地 与相应的在气相与液相内 Na(或 Cl)浓度的比值之 间有线性关系。因为,图 4 所描述的是全部气相与 液相样品的 Cu 与 Na(或 Cl)浓度比值。

关于铜的 NaHCO₃-HCl-H₂O 的气相、液相分离 过程,这里仅做一个简单讨论。NaCl-H₂O 体系,在 减低温度条件下,气相、液的分离形成一个富水的气 相和一个富盐的液相。笔者在许多矿床的矿物流体 包裹体深入研究时,已发现卤水的相分离过程这一 现象(张荣华等,2001)。



图 4 Cu-NaHCO₃-HCl-H₂O 系统的气相与液相分离 a. 温度-金属(铜(▲)、铁(◆))在气相/液相内含量比;b.金属 (铜)与 Cl在气/液相内含量比较;c. 金属(铜)与 Na 气/液相内含 量比较。

Fig. 4 Liquid and vapor phase separation in Cu-NaHCO₃-HCl-H₂O

a. Ratios of Cu (▲) and Fe(◆) in V versus in L as the function of temperature ; b. Cu distribution in V versus in L as the function of Cl in V versus in L ; c. Cu distribution in V versus in L as the function of Na in V versus in L

超临界流体有许多特性不同于低于 300℃ 的热 水,水的溶解性能不同。在温度<300℃下的难溶物 质,在超临界流体(温度>374℃)内会有很大溶解 度。当超临界流体减压降温进入低于临界点时,会 出现气、液两相区。这时许多已溶解在超临界流体 内金属会重新分配在气与液相内。

目前直接测量金属在气相里的形式的实验尚未

报道。已经报道的金属在气相里的形式是理论计算 结果(如公式1)。笔者正在做新的实验来确定金属 在气体里的形式。从实验结果看,金属在气体与液 相里含量比与气体与液相里 HCO_3^- 和 Na^+Cl^- 含量 比有关。同时,实验发现温度影响金属在气相与液 相里的含量。因为,温度决定了流体的两相不混溶 区气体与液相里 CO_2 、 HCO_3^- 和 Na^+ 、 Cl^- 比例,温度 和压力决定了L-V两相不混溶区的气相的水的密度 (单位体积摩尔数)。这些事实说明气体的金属形式 与 HCO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- 和 H_2O 的单位体积摩尔数有关。

3 矿石成因实例

3.1 金矿成矿过程中的气体迁移金属作用

渤海周边油气田的金来源与金的成矿流体的气 相、液相的分离。

笔者研究了渤海周边油气田和玄武岩的 Au 含 量,与第四纪土壤内气体化探调查结果——土壤气 体含 Au 比较,提出:Au 可能是一个来源,都与深部 的热流活动有关,与气体迁移金有关(Zhang et al., 2002 ;Zhang et al., 2005)。地球化学调查表明,碱 性玄武岩的富 CO₂ 气体与金含量有关,两者的含量 同时增长。富 CO₂ 与金的碱性玄武岩的矿物包体和 油气田的井中 CO₂ 气的碳同位素一致。事实证明油 气田的金和 CO₂ 与碱性玄武岩的金和 CO₂ 来自深 部地幔。根据上述的实验证实的金在 NaHCO₃-HCl-H₂O 的气体内存在的事实,推测地球深部的超临界 流体在减压时出现气相与液相的分离过程时,气体 内存在有金属,气体可以迁移金属,推测渤海周边的 油气田和大型金矿床可能与 NaHCO₃-HCl-H₂O 气相 迁移金的活动有关。

另一方面 地球物理探测说明,渤海地区是一个 高热流值区,上地幔的高导层抬升(Zhang et al., 2002)。这里热流活动(热柱)从第三系以来一直影 响着这一地区地壳和地表资源、环境变化。它还会 影响地球深部气体持续地向上渗出活动。为此,造 成现代土壤内气体含 Au 和发现巨大的 Au 的异常 区。

多年来,已有许多关于渤海周边的金矿科研工 作。关于矿物流体包裹体的研究十分引人注目。图 5列出鲁西的归来庄、梨方沟和磨坊沟金矿床的矿物 流体包裹体数据(毛景文等,2005),是胡华斌、牛树 根等研究人员的的成果,他们曾经提出:为什么几个



图 5 鲁西的归来庄、梨方沟和磨坊沟金矿床流体包体 的温度盐度图(原图引自毛景文等 2005) 流体数据组为AB及C组。■、▲、●符号分别表示 归来庄、梨方沟和磨坊沟金矿床中的流体包裹体数据

Fig. 5 Salinities in fluid inclusions in gold mineral deposits , Luxi region as function of temperature

Mainly three groups are divided in salinities of those fluid data lacated in Luxi region. ■, ▲, ● show the fluid inclusion data from Guilaizhuang , Ligangzhuang , and Mefanggou deposits separately

矿床矿物流体包裹体数据同时显示一个奇特的现 象 ;在同一均一温度下有分散的盐度数据 ,可分为两 组不同的盐度 ,实际上 ,在 250℃下 ,有 3 组数据。笔 者提出了第三组(C组)数据 ,见图 5。

笔者分析认为,NaCl-H₂O体系从处于超临界态 开始减低温度,跨越临界态后,会出现气相、液两相 分离,在相分离方向上形成一个富水的气相(低盐 度)和一个富盐的液相(高盐度)。从流体包裹体数 据分析,原始的流体曾近似为 w(NaCl_{eq})为8%的 NaCl-H₂O体系,曾近似出现在440℃临界态。在近 370℃时出现气、液两相分离。在350~300℃气、液 两相分离时,出现一个 NaCl 12%~14.8%的液相, 另一种是 NaCl 5%~7%的气相。然后,在减低温度 下形成热液分别活动。因此,图5出现两个流体数 据组及第三个盐度为17%左右的流体组。如何认识 第三组流体,有两种看法:中等盐度一组可能为原始 的流体。或者说出现两次相分离过程。

无论如何,含金流体存在一个气相与液相的分 离过程,鲁西地区金矿是一个很好证据。它也证明 渤海周边的金矿的来源与气相迁移金属过程有关。 它证明金矿形成与深部的超临界流体的减低温度、 压力引起的气液分离过程有关。

3.2 斑岩铜矿成矿过程的气体迁移金属作用

斑岩铜矿的矿物流体包裹体的研究经常发现热 液的沸腾现象。具有清晰的蚀变分带是斑岩铜矿的 一个特征。Shelton 报道了加拿大魁北克 Gaspe 斑岩 铜矿 和 矽 卡 岩 铜 矿 的 详 细 研 究 结 果(Shelton, 1983),矿床矿物的流体包裹体的数据显示了流体演 化的主要趋势,即从早期高盐度、高均一温度到晚期 低盐度、低均一温度的变化趋势。

Gaspe矿床的流体包裹体的数据显示早期的盐 度和均一温度数据可以分为3组:第一组高盐度,第 二组中盐度 ,第三组低盐度 ,而同时具有相似的均一 温度。可以发现 3 组盐度数据出现在 NaCl-H₂O L-V 两相不混溶区的等温区(Bischoff, 1986)。即,一 是富 NaCl 的液相,另一种是少 NaCl 的气相。还有 一个可能是初始的超临界流体含 20 % NaCl ,是它 的冷却相。这是一个典型的 L-V 两相不混溶区的实 例。铜可能是在这种 L-V 两相不混溶区发展中被气 相与液相分别迁移。与中国的一些具有明显蚀变分 带的斑岩铜矿相似, 蚀变带的内带(黑云母钾长石化 带的铜矿石沉淀是在气与液两相不混溶区的液相 里沉淀铜矿石。当气体迁移金属到蚀变带的外带 (绢云母化带),在外带减低温度压力时出现新的凝 聚相后 矿石再次沉淀。上面提到 ,许多科学家认为 在斑岩铜矿里的发现热液的沸腾现象会导致矿石沉 淀 Hemley et al., 1978 ;Eastoe, 1982 ;Hedenguist et al., 1994)。笔者认为它还会导致气体迁移金属,并 在外带形成矿石堆积。

4 气体迁移金属的意义

前面提到,许多国外同行认为沸腾的作用是导 致金属沉淀的原因。沸腾是一次气相与液相分离过 程。沸腾时,大量金属在剩余的液相里沉淀下来。 所以可以观察到许多金铜矿石的矿物流体包裹体的 高盐度现象。

沸腾时,气与液相分离过程出现了一种低盐度 的气相流体。这种流体继续携带金属、迁移金属,并 且在矿床的外圈较低温条件下沉淀金属。目前,考 察许多大的具有分带性的金铜矿床,不难发现气体 迁移金属后,在外带造成再次金属矿石沉淀。上面 论述过金矿的流体出现L-V两相分离过程(图5), 低盐度流体是气相分离物。图5说明与金矿石共存 的含 NaCl 5%~7%的流体是气与液相分离过程出 现后的气体部分。随后温度降低后成为凝聚的液 相。它表明了气体迁移金属,及随后的矿石沉淀发 生于流体的凝聚相中。 含矿流体富含 CO₂ 是许多金矿体的一种重要特 征,如卡林型 Au 矿。金矿总是伴随着广泛的碳酸盐 矿物蚀变,这应当是迁移金属的低盐度气体造成的 水岩相互作用。地球深处的高压下的含 CO₂ 溶液多 是超临界流体,它的气相分离物都可能溶解、携带金 属迁移到地表。这是一个深部物质来源。渤海周边 的金矿,它与深部富含 CO₂ 和金的碱性玄武岩有关 (见 3.1 节论述及 Zhang et al., 2002)。

气体迁移金属的实验说明许多矿床学、地球化 学和勘查地球化学的观测的事实,证明了气体迁移 金属推测。笔者的研究提出了新概念,尤其是关于 气体迁移金属和地球气方面。

矿物流体包体的沸腾现象、火山喷气的含金属、 地球气含金属(化探方法)都是深部物质进入地表 的一种可能方式。可以得出结论:除了① 岩浆侵 入、火山喷发 (② 热流直接喷出到地表的热水活动; ③ 冷侵入(深部岩石圈物质由于构造运动、折返、被 推到地表)之外,还有一种更普遍的形式,这是第四 种形式,地球深部物质以气体形式释放,进入地表, 而且,气体可以直接携带金属进入地表。

5 结 论

通过高温高压流体、含金属(如金、铜)的 NaH-CO₃-HCl-H₂O 流体的相分离实验研究获得气体携带 迁移金属(如金、铜)的实验结果。含金属的流体在 亚临界区的气与液相分离实验,获得一个富 CO₂ 和 贫 Na Cl 的水的气相,另一种是贫 CO₂ 和富 Na Cl 的 水的液相。实验样品的分析表明金和铜可以同时分 布于气相与液相里。但是不少情况下,气相里含金 铜会高于液相。实验结果表明金属在气体与液相里 含量比与气体与液相里 HCO₃⁻和 Na⁺、Cl⁻含量比 有关。同时,实验发现温度影响金属在气体与液相 里含量。因为,温度决定流体的两相不混溶区气体 与液相里 CO₂、HCO₃⁻和 Na⁺、Cl⁻比例,还决定气相 水的密度(单位体积摩尔数)。实验发现金属可以分 布在高温高压气体内。

渤海周边的油气田的金矿化带和金铜矿床的矿 物流体包裹体观测,提供了含矿的流体在亚临界区 的气与液相分离过程和气体迁移金属的实例。根据 金铜流体的实验结果可以推测金铜矿床矿石的形成 过程中气体迁移金属的成矿作用。一些矿床矿物流 体包裹体研究表明,热液演化过程存在了气与液相 实验与地质观测结合,推测和证明了成矿过程 中存在了含金属流体在亚临界区的气与液相分离过 程和气体迁移金属过程。证明含 CO₂-HCl-NaCl 的 水流体(气相)可以携带金属(金、铜),把它们从岩石 圈深部运输到地表。矿床研究表明,热液沸腾,气相 与液相分离过程会可以导致矿石沉淀,进一步使金 属迁移。气体迁移金属,会在浅处再次形成矿石沉 淀。

References

- Archibald S M , Migdisov A A and Willians-Jones A. E. 2001. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures J J. Geochim. Cosmochim. Acta , 65:4413~ 4423.
- Archibald S M , Migdisov A A and Willams-Jones. 2002. An experimental study of stability of Copper chloride complexesin water vapor at elevated temperafures and pressare J J. Geochim. Cosmochim. Acta , 66(9):1611~1619.
- Armellini F J and Tester J W. 1993. Solubility of sodium chioride and sulfate in sub-and supercritical water vapor from 450~550°C and 100~250 bar{ J]. Fluid Phase Equilibria, 84:123~142.
- Bvarnes H L and Seward T M. 1997. Geothermal systems and mercury deposits A]. In : Barnes H L , ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits C]. 3rd ed. Wiley. 699~736.
- Bernard A and Le Guern F. 1986. Condensation of volatile elements in high temperature gases at Mt. St. Helens [J]. J. Volcanol. Geotherm. Res., 28:91~105.
- Bischoff J L , Rosenbaure R J and Pitzer K S. 1986. The system NaCl-H₂O:Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquidhalite from 300 to 500°C [J]. Geochim. Cosmochim. Acta , $50:1437 \sim 1444$.
- Buat-menard P and Arnold M. 1978. The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano[J]. Geophys. Res. Lett. , 5:245~248.
- Gemmell J B. 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condensates from Nicaraguan and Costa Rican Volcanoes J J. J. Volcanol. Geotherm. Res. 33:161~181.
- Drummond S E and Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems J]. Econ. Geol. , $80: 126 \sim 147$.
- Duan Z , Moller N and Weare J H. 1995. Equation of state for the NaCl-HO-CO₂ system : Prediction of phase equilibria and volumetric properties J J. Geochim. Cosmochim. Acta , 59 (14): 2869~2882.
- Eastoe C J. 1982. Physics and chemistry of the hydrothermal system at the pangua porphyry copper deposits, Bougainville, Papua New Guinnea J J. Econ. Geol. ,77:127~153.

- Fyfe W S and Kerrich R. 1984. Gold , natural concentration processes [A]. In : R P Foster ed. Gold '82 : The geology , geochemistry and genesis of gold deposit. C]. Proc. of the Symp. Gold '82 , Univ. Zimbabwe , 24 – 28 May , 1982 , A A Balkema , Rotterdam. 99 ~ 126.
- Gammons C H and Williams-Jones A E. 1997. Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment J] Econ. Geol. , 92:45 ~59.
- Gemmell J B. 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condenstates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes[J]. J. Volcanol. Geotherm. Res. 33:161~181.
- Goff F, Stimac J A, Larocque A C L, Hulen J B, McMurtry G M A, Adams A I, Roldan M A, Trujillo P, Jr Counce D, Chipera S J, Mann D and Heizler M. 1994. Gold degassing and deposition at Galeras Volcano, Colombia J]. GSA Today, 4:241, 244~247.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits J J. Nature , $370:519\sim526$.
- Hemley J J , Cygan G L , Fein J B , Robinson G. R and D 'Angelo W W. 1992. Hydrothemal or-forming processes I the light of studied in rock buffered systems : I. Iron-copper-zinc-lead sulfide solubilty relations J J. Econ. Geol. , 87 : 1~22.
- Henley R W and McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and groundwater interaction in porphyry copper emplacement [J]. Econ. Geol. ,73:1~20.
- Heinrich C A , Ryan C G , Mernagh T P and Eadington P J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor : A fluid inclusion study using PIXE microanalysis[J]. Econ. Geol. , 87 : 1566~1583.
- Kerrick R and Fyfe W S. 1981. The gold-carbonate association : source of CO_2 and CO_2 -fixation relation in Archean gold deposits[J]. Chem. Geol. , 33 : 265~294.
- Labotka T C. 1991. Chemical and physical properties of fluid [A]. In : Kerrick ed. Review in Mineralogy C]. v. 23, Min. Soc. Amer., 43~104.
 - Le Cloarec M F , Allard P , Ardouin B , Giggenbach W F and Shappard D S. 1992. Radioactive isotopes and trace elements in gaseous emissions from white Island , New Zealand J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 108 : 19~28.
 - Malmquist L and Kristianson K. 1984. Experiment evidence for an ascending micro-flow of geogas in the ground J]. Earth and Planetary Science Letters , $70:407 \sim 416$.
 - Mao J W , Li X F , Zhang R H , Wang Y T , He Y and Zhang Z H. 2005. Ore-forming system of deep fluids M J. China Land Pub. House (in Chinese with English abstract).
 - Migdisov A A , Williams-Jones A E and Suleimenov O M. 1999. The solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 63:3817~ 3827.
 - Seward T W. 1982. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems [A]. In : Foster R.P., ed. Proc. Gold '82 : The geolo-

- Shaw R W , Brill T B , Ecker C A and Frank E U. 1991. Supercritical water J]. Special Report , C&EN , December 23:26~39.
- Shelton K L 1983. Composition and origin of ore-forming fluids in a carbonate-hosted porphyry copper and skarn deposit : afluid inclusion and stable isotope study of mines Gaspe, Quebed J]. Econ. Geol., 78(3):387~421.
- Shvarov Y V. 1989. Minimization of the thermodynamic potential of an open chemical system [J]. Geochem. Int. , $15:200 \sim 203$.
- Spycher N F and Reed M H. 1989. Evolution of a Broadlands-type epithermal fluid along altermative P-T path : Implications for the transport and deposition of base , precious and volatile metals J J. Econ. Geol. , 84 : 328~359.
- Symonds R B , Rose W I , Reed M H , Lichte F E and Finnegan D L. 1987. Volatillzation. Transport and subimation of metallic and nonmetallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano. Indonesia J J. Geochim. Cosmochim. Acta , 51 , 2083~2101.
- Taran Y A , Bernard A , Gavilanes J C and Africano F. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano , Mexical J J. Appl. Geochem. , 15:337~346.
- Ulrich T , Gunther D and Heinrich C A. .1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. Nature , 399 :676~678.
- Williams T J , Candla P A and Piccoli P M. 1995. The a partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids : An experimental investigation at 1 kbar , 800°C and 0.5 kbar , 850°C[J], Contributions to Mineralogy and Petrology , 121 : 388~399.
- Xie X J. 1999. Methods of penetration geochemistry in strategy and in tactics A]. In :Xie X J, ed. Exploration geochemistry of mineral resources for 21st century C]. Beijing : Geol. Pub. House. 92 ~ 104 (in Chinese).
- Zhang R H and Hu S M. 1999. Experimental Observation of deep crust fluid-NaCl aqueous solution at elevated temperatures and pressures and its significance[J]. Chinese Science Bulletin, 44(7):654 ~ 660.
- Zhang R H , Hu S M et al. 2000. Kinetics of Hydrothermal Reactions of

Minerals in Near-Critical and Supercritical Water J]. Acta Geologica Sinica , 74(2): 400 \sim 405.

- Zhang R H and Hu S M. 2001. The Evolution of deep earth fluids and ore genesis J]. Earth Science Frontiers , & 4):297~310. (in Chinese with English abstract).
- Zhang R H and Hu S M. 2002. A Case Study of the Influx of Upper Mantle Fluids into the Crust[J]. J. Volcanology and Geothermal Research, 118:(3-4):319~338.
- Zhang R H and Hu S M. 2004a. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with in situ IR spectroscopy under high temperatures and high pressures J. J. J. Supercritical Fluids, 29:185~202.
- Zhang R H, Hu S M and Zhang X T. 2004b. Experiments study of metal transfer in vapor phase of aqueous solutions at high temperatures [J]. High Technology Letter, 10(Supp.): 309~316.
- Zhang R H, Hu S M and Zhang X T. 2005. The origin of gold in mineral deposits around Bohai Gulf, China A. Mao J W and Frank P. Bierlein, ed. Mineral deposit research : meeting the global challenge [C]. Springer, Verlay Berlin, Heidelberg. volume2:1103~1105.
- Zhang R H , Hu S M , Zhang X T and Su Y F. 2005. Origin , transportation and deposition of important metal ores and chemical kinetics [M]. Beijing : Science Press (in Chinese).
- Zhang R H , et al. 2004. Liquid and vapor phase separation equipment of Supercritical fluid [P]. China : Patent : 03204111. x in Chinese).

附中文参考文献

- 毛景文 李小峰 张荣华 王义天 赫 英 张作衡 等. 2005. 深部流体 成矿系统 M] 北京 中国大地出版社.
- 张荣华,胡书敏. 1998. 地壳深部流体-NaCl-H₂O的高温高压实验观 测及其科学意义[J]. 科学通报 *A3*(22):2451~2456.
- 张荣华,胡书敏.2001. 地球深部流体演化与矿石成因[J]. 地学前 缘 & (4):297~310.
- 张荣华,等.2004.超临界流体气液相相分离装置[P].中国:专利: 03204111.x.
- 张荣华,胡书敏,张雪彤,苏艳丰.2005.重要金属矿来源迁移堆积 过程和化学动力学[M].北京科学出版社.