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 $NaHCO_3-HCl-H_2O$ 流体在 $250\sim300$ °C 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 $CO_2-HCl-NaCl$ 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 汽体内迁移金属 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 *zrhhsm@pku. edu. cn。

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 $Cerro\ Negro$, $San\ Cristoba$ (尼加拉瓜) ,Colima (墨西哥)和 Merap (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:

$$Cu(S) + mHC(V) + nH_2C(V) = CuCl_m(H_2O)(V) + m/2H_2(V)$$
 (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 $100\sim500$ t ,如在 Galeras(Le Cloarec et al. , 1992 ; Buat Manard et al. , 1978 ; Goff et al. , 1994)。若 300°C、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。

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 $_{t}$ $_{t}$ $_{t}$ (临界温度) $_{t}$ $_{t}$ $_{t}$ (临界温度) $_{t}$ $_{t}$

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)。

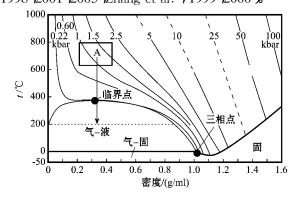


图 1 水的相图 温度-密度图 根据 Shaw et al. ,1991)
Fig. 1 Phase diagram of water: temperature versus
density (from Shaw et al. ,1991)

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、流量可调入主反应釜、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 CO_2 的含金流体,实验室制备了含 $Au \times 10^{-6}$ 的0.1 mol $NaHCO_3$ 的 $HCI-H_2O$ 溶液,pH 近似为 3。在 350 \mathbb{C} (或更高温度)和 220 atm T ,这一溶液输入到

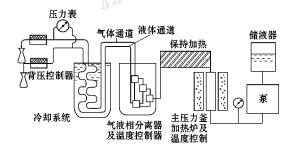


图 2 超临界流体相分离的流动反应装置

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 $NaHCO_3$ -HCl- H_2O 溶液在上述 $220\sim300$ C 温度范围内出现液、气两相 , 一个富 CO_2 的蒸气相 V 和一个贫 CO_2 的液相 L。 气相样品的 HCO_3 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($0.5\sim1$)× 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)= $4\sim8$ 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 CO_2 、 HCO_3 "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- $NaHCO_3$ -HCl- H_2O 体系。理论分析认为:蒸汽相比液相中含有更多的 HCO_3 -、

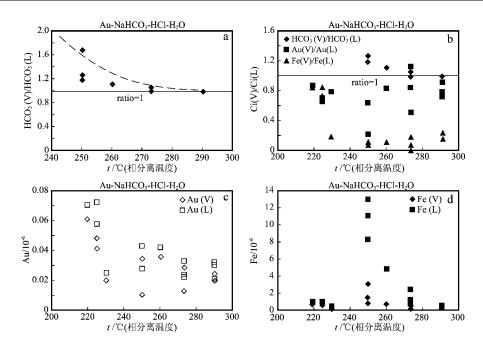


图 3 Au-NaHCO₃-HCl-H₂O 系统的相分离图解

a. 温度 $-HCO_3$ (V/L)等挥发组分气相和液相内含量比关系(◆); b. 温度-Au(■), Fe(◆) $+HCO_3$ (▲)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:铁存在于液相里。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) $1\% \sim 2\%$,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 (HCO_3^- in V) // (HCO_3^- in L) versus temperature (\spadesuit); b. Plot of the ratio of gold in vapor and in liquid (\blacksquare) and ratio of iron in vapor and in liquid (\blacksquare) versus temperature. Comparing the ratio of (HCO_3^- in V) // (HCO_3^- in L) (\spadesuit) to Au (or Fe) in V/ in L; c. Plot of gold in vapor phase (\spadesuit) and gold in liquid phase (\blacksquare) versus phase separation temperature; d. Plot of iron in the vapor phase (\spadesuit) and iron in the liquid phase (\blacksquare) 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% $\sim 2\%$. 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 HCO_3^{-} 的含量比 在 $275 \sim 250^{\circ}$ 温度范围内 ,该比值在 $1 \sim 1.7$ 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 HCO_3^{-} 、 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 $220 \sim 300$ °C 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 HCO_3^- 、 CO_3^- 、 CO_2^- 含量要比液相中的高,而且气相中 HCO_3^- 浓度要比 CO_3^- 浓度高。实验确认了富 CO_2 的气相和贫 CO_2 的液相的存在。事实上,富 CO_2 的气相同时富含 HCO_3^- 、 $CO_3^2^-$ 、 H_2CO_3 ,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 $\stackrel{\cdot}{a}$ HCO $^{-}$ 水溶液也应该富 CO $_{2}$ 。

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 $0.24\sim0.1$ 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^- 、 $CO_3^2^-$ 物种的比例不同于液相。同时,气相内 $CO_2 + HCO_3^- + CO_3^2^-$ 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 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: Au^{3+} , $AuCl_2^-$, Au (OH) $_2^-$, Au (SO $_3$) $_2^+$, Au (S $_2^-$) $_3^-$, Au (HS) $_2^-$, Au (

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(Labot-ka , 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 HCO_3 , CO_3 , H_2CO_3 , CO_2 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 $A\iota($ 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、 Zh 和 Pb 进入气相 $\Sigma 500\%$, 0.5 kb , (Cl=1 mol)。 Williams 等(1995)发现 800%、1 kb 在流纹岩熔体内与其平衡的气和卤水内 Cu/Na 比近于 1a 。 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 $AuCl^0$, $AuOH^0$, $AuHS^0$, $NaAuCl^0_2$, $NaAu(HS)^0_2$ 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 $NaCl_2^-$ 、 Na_2Cl^- 、 Na_2Cl^0 等形式。这时金属离子与 NaCl、 Na^+ 、 Cl^- 或 H_2O 、 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 $200 \sim 300$ °C 和 22 M Pa 下 ,Au 可能是以 AuCl₂ , AuCl₄ 形式出现在气相内。HCO₃ ,CO₃ ,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、AuHCO₃ 和 Au₂CO₃ ,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 $Cu(4 \times 10^{-6})$ 0.1m的 $NaHCO_3$ 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 $Cl. Na. HCO_3, CO_3$ 离子进行分析。实验表明 $10.1 \text{ m } NaHCO_3$ 溶液在高温、高压溶液气相与液相分离后, $Na^+, Cl^-, HCO_3^-, CO_3^-$ 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 $NaHCO_3$ 溶液在气相与液相 HCO_3 和 CO_3^2 离子浓度不同。 CO_2 多存在于气相 内。为此 根据反应(2),气相内 CO_2 含量高 液相内 CO_3^2 、 HCO_3 离子浓度高。如前叙述,气与液相里总的 CO_2 、 CO_3^2 、 HCO_3 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) YFe(L) 近于 0. Cu(V) YCu(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 $225 \sim 270^{\circ}$ C 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)。

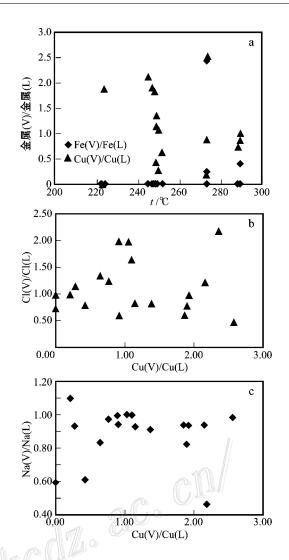


图 4 Cu-NaHCO₃-HCl-H₂O 系统的气相与液相分离 a. 温度-金属(铜(▲)铁(◆))在气相/液相内含量比;b. 金属 (铜)与 Cl 在气/液相内含量比较;c. 金属(铜)与 Na 气/液相内含量比较。

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. , 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

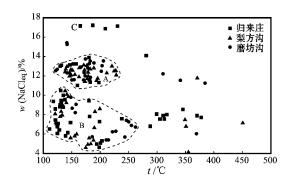


图 5 鲁西的归来庄、梨方沟和磨坊沟金矿床流体包体的温度盐度图(原图引自毛景文等 2005) 流体数据组为AB及C组。■、▲、●符号分别表示

流体数据组为 A B 及 C 组。■、▲、● 付亏分别表示 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

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 $NaCl-H_2O$ 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 $350\sim300$ ° 气、液 两相分离时 ,出现一个 NaCl $12%\sim14.8%$ 的液相 ,另一种是 NaCl $5%\sim7%$ 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% \sim 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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

分离过程 ,一种是富 CO_2 和贫 Na Cl 的气相 ,另一种 是贫 CO_2 和富 Na Cl 的液相。

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. Geochim. Cosmochim. Acta, 65:4413~4423.
- Archibald S M , Migdisov A A and Willams-Jones. 2002. An experhental study of stability of Copper chloride complexes in water vapor at elevated temperafures and pressard 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 $450\sim550$ °C and $100\sim250$ bars J J. Fluid Phase Equilibria, $84:123\sim142$.
- 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 , $50:1437\sim1444$.
- 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. 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: $126\sim147$.
- 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]. 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 deposits [C]. Proc. of the Symp. Gold '82 , Univ. Zimbabwe , 24 28 May , 1982 , A A Balkema , Rotterdam. 99 \sim 126.
- Gammons C H and Williams-Jones A E. 1997. Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment J]. Econ. Geol. , 92:45 \sim 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 JA, Larocque ACL, Hulen JB, McMurtry GMA, Adams AI, Roldan MA, Trujillo P, Jr Counce D, Chipera SJ, Mann D and Heizler M. 1994. Gold degassing and deposition at Galeras Volcano, Colombia JJ 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 \sim 526.
- 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 ground-water 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 \sim 294.
- Labotka T C. 1991. Chemical and physical properties of fluids A]. In:

 Kerrick ed. Review in Mineralogs 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 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 , $70:407\sim416$.
 - 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 1. 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 pressure [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 63:3817~3827.
 - Seward T.W. 1982. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems A.J. In: Foster R.P., ed. Proc. Gold '82: The geolo-

- gy , geochemistry and genesis of gold mineral deposits C . Univ. Zimbabwe. 24-28 May , 165-181.
- Shaw R W , Brill T B , Ecker C A and Frank E U. 1991. Supercritical watef J]. Special Report , C&EN , December 23: $26 \sim 39$.
- 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 J. Econ. Geol., 78(3):387~421.
- Shvarov Y V. 1989. Minimization of the thermodynamic potential of an open chemical system [J]. Geochem. Int., 15:200~203.
- 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. Econ. Geol., 84:328~359.
- Symonds R B, Rose W I, Reed M H, Lichte F E and Finnegan D L.

 1987. Volatilization. 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 , Mexicd J J. Appl. Geochem. , 15:337~346.
- Ulrich T, Gunther D and Heinrich CA. . 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 J. Chinese Science Bulletin , 44(7): 654 \sim 660.
- Zhang R H , Hu S M et al. 2000. Kinetics of Hydrothermal Reactions of

- Minerals in Near-Critical and Supercritical Water J 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 J. Earth Science Frontiers, &4):297 \sim 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. 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.): $309 \sim 316$.
- 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. volume 2:1103~1105.
- 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 涨荣华 王义天 赫 英 涨作衡 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- H_2O 的高温高压实验观测及其科学意义[J]. 科学通报 $A3(22):2451\sim2456$.
- 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.