

氧化--还原反应在金的内生成矿过程中的作用 and 意义

王中雄

(襄樊黄金技术学校)

使地壳中含量为ppb级的原子状态金，聚集成含量为ppm级的金矿床，先要使金离子化而迁移、聚集，再使其还原为金原子而沉淀。因此，氧化—还原反应是金内生成矿的主要机理。作为氧化剂、还原剂的变价元素，如Fe、S、C等不同价态天然化合物的存在，则是内生矿床的重要找矿标志。

关键词：金原子；氧化—还原反应；金内生成矿作用

金在自然界从 $Au^0 \rightarrow Au^+$ (或 Au^{3+}) $\rightarrow Au^0$ 的氧化—还原的互变循环，是地质学家所熟知的。但它在金内生成矿过程中的作用和意义，并没有得到应有的和足够的重视。

金在自然界中最稳定的形式是自然金类矿物；其他矿物中所含的微量金，也以原子状态金为主。要使地壳中ppb级的金，形成ppm级的金矿床，必定有一个金的迁移、聚集、沉淀过程，所以多数内生金矿床具有热液矿床特征。原子状态金变成易溶络合物中的金，必须使金离子化，即氧化。金的化学性质要求强氧化剂的存在，方可使这一过程得以进行。当含金热液聚集、沉淀成矿时，又使金离子还原为金原子，这又会有某种还原剂的存在。可见氧化—还原反应是金内生成矿过程中的主要化学机制；而某种氧化剂、还原剂的存在，则是金活化迁移、沉淀成矿的必要条件。

从金矿床的常见的主要共生元素来看，变价元素是金的最重要的氧化剂和还原剂，而尤以Fe、S、C等为最。这些变价元素不同价态的天然化合物——矿物，是金发生过氧化迁移或还原沉淀的良好标志，因而也是寻找内生金矿床的良好标志。

(一)

世界上许多金矿床与变质岩有关，尤其古老的绿岩带。许多学者强调变质作用对金的活化迁移、聚集成矿的意义。B.A. 布梁克和B.Γ.莫伊辛柯的资料说明，变质岩变质程度愈深，其中的金含量越低(图1, 2)。但没有进一步说明其所以然。笔者认为，这是变质过程中发生了氧化—还原反应的结果。

变质作用(包括混合岩化、花岗岩化)

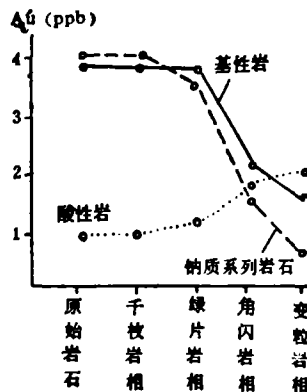


图1 不同变质岩岩石中金含量的变化
(B.Т.Монссенко, 1971)

对于变价元素，一般是还原过程。即变价元素将从高价态转变为低价态，要捕获电子。而金在高温、高压下变得不太稳定，可以失去电子而成为金离子，从而可以活化迁移。变质愈深，氧化—还原反应进行得越彻底，金活化迁移量也越多。例如沉积赤铁矿变质

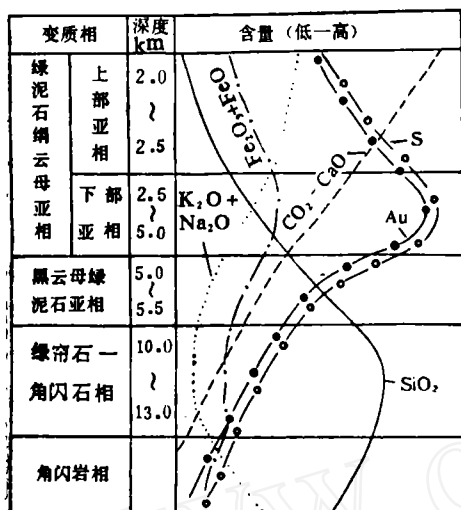


图2 博达依奥向斜倾伏处中心不同变质相（不同深度）金和某些元素的含量变化

成磁铁矿，部分 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} ，这对于金是良好的氧化剂。许多变质岩中的金矿床，与含有磁石英的变质岩系地层有关，如南非巴伯顿的斯威士兰群，澳大利亚西部的卡尔古利群，我国北方的鞍山群（夹皮沟金矿）、迁西群（金厂峪金矿）等。最有趣的是湖南江口式赤铁矿，许多矿点均含有金，但其本身不构成金矿床，附近也没有金矿点。唯独在关帝庙花岗岩地区，由于热变质作用使赤铁矿变成磁铁矿（祁东铁矿），其附近有金矿点存在（图3）。笔者在龙山江口组地层浅变质岩中发现，岩石中含金量与 FeO/Fe_2O_3 值有呈反比的关系，即 FeO 越多，含金越低，表明金迁移出越多（表1）。

许多金矿床与碳的变质岩系地层有关，如银洞坡金矿床歪头山组中的碳质绢云石英片岩、四道沟金矿床辽河群盖县组中的石墨

绢云母片岩、桃花金矿床清溪亚群中的碳质页岩和碳质砂岩。当沉积物（岩）的有机质，由

龙山金锦矿床浅变质岩中 FeO/Fe_2O_3 与金的丰度表 表1

岩 石	FeO/Fe_2O_3	Au (ppb)
灰绿色绿泥石绢云母板岩	2.73(9)	5.88(43)
紫灰色绿泥石绢云母板岩	0.53(9)	7.76(13)
浅灰色绢云母板岩夹长石英砂岩	0.51(2)	6.8(5)
灰黑色绿泥石绢云母板岩	3.90(2)	2(1)

注：括号内为分析样数。 FeO/Fe_2O_3 由化学分析结果求出，Au为原子吸收光谱分析。

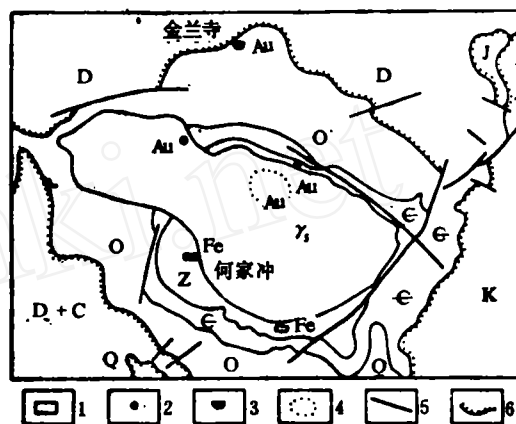


图3 关帝庙岩体周围江口式铁矿与金矿的分布关系

Q—第四系，K—白垩系，J—侏罗系，D+C—泥盆—石炭系，D—泥盆系，O—奥陶系，←—寒武系，Z—震旦系，Y—花岗岩，1—震旦系江口式铁矿，2—山金矿点，3—砂金矿点，4—金重砂异常，5—断层，6—不整合界线

于变质作用，由 C^{4+} 转变为 C^0 或其他低价碳时，成为金的氧化剂，促进金的氧化。M.M. 康斯坦丁诺夫等(1980)描述了某早白垩世火山构造洼地中，金银矿化与含煤建造的关系，指出煤经历了相当深的变质作用（石化）及由于碳的还原作用，使其中的成矿的矿物组合叠加。

沉积物中的硫在没有成岩时应为高氧化态，在成岩及变质过程中，转变为低价。沉积岩及沉积岩变质的变质岩中的硫化物可以

证明。当高价硫还原成诸如 $[\text{HS}]^-$ 、 $[\text{AsS}_3]^{3-}$ 、 $[\text{SbS}_3]^{3-}$ 之类的络离子时，不但可使金氧化，而且易与金离子组成更复杂的络离子，促进金的活化迁移。内生金矿床的共生矿物中，硫化物，特别是黄铁矿占有重要地位，说明硫在金迁移中的重要作用。

人们可能怀疑，大多数元素的氧化—还原电位，低于金的氧化—还原电位，变价元素的还原，怎么可促进金的氧化。可是，文献上的氧化—还原电位数据是在常温、常压下的 E_h^0 ，并不代表高温、高压下的数值。同时，硫脲提金的实践告诉我们，在有氧化剂（如 Fe^{3+} ）存在时，金的氧化还原电位可以降低。据黄礼煌（1980）的资料，硫脲提金时， Au^+/Au^0 电对的电位由 1.68V 降为 0.38V。另据陈登文（1980）硫脲提金时矿石中金的离子化，是硫脲与氧化剂（ Fe^{3+} ）双重作用的结果。

据 R.W. 博伊尔，含 Fe、C、S 的沉积岩（物），金丰度比其他岩石高得很多。含硫化物片岩、含黄铁矿杂砂岩和黑页岩及凝灰岩等，平均含金达 132ppb。加拿大及苏联的含铁建造含金比地壳金克拉克值一般高一个数量级。因此，它们在变质时，有足够的金可迁移而聚集成矿。

许多内生金矿床还与重熔花岗岩有关。我们可以推论，陆壳重熔时，也发生了类似的氧化还原反应。

（二）

由于变价元素的氧化，促进金的还原沉淀，事例很多，也为地质人员所熟知。

火山—温泉活动中，由于有大量富氧的地下水掺入，热液转为氧化环境，变价元素由低价态变为高价态，促使金还原沉淀。所以，与火山—温泉活动有关的金矿床中，常见赤铁矿化、镜铁矿化、重晶石化、明矾石化、石膏化等铁、硫高价化合物。五莲七宝山火山热液金铜矿体，就产于镜铁矿化带中

（图4）。而且金品位与镜铁矿多少呈正消长关系。即上部以镜铁矿为主，金品位高；向下镜铁矿减少，金品位也降低（据张健，1980）。这典型地说明了金还原沉淀与铁的氧化的依存关系。我国台湾金瓜石金矿中的

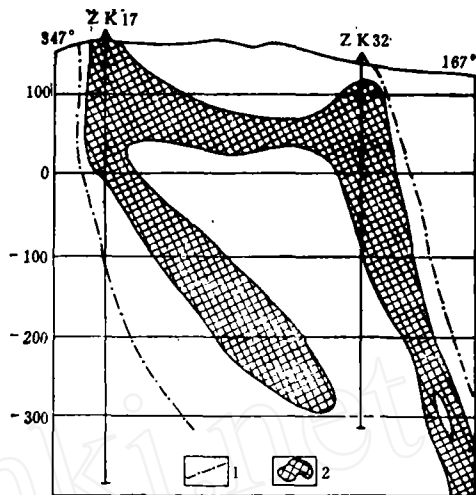


图 4 五莲七宝山金铜矿床剖面图
（据张健，1986）

1—镜铁矿化带界线，2—金铜矿带范围

褐铁矿，有人认为是褐铁矿化而非风化产物，日本菱刈金矿中的大量赤铁矿也可能如是。菲律宾阿库潘—安塔莫凯矿床，现代热液沉淀中，金与铁氧化物、非晶质硅、方解石共生，也说明金沉淀与铁氧化的密切关系。

内生金矿床中，黄铁矿、毒砂是常见的主要共生矿物。黄铁矿、毒砂中的含金量，也往往比其他硫化物要高得多。笔者认为，这是由于热液中的 S^{2-} ，在与铁形成黄铁矿、毒砂时，氧化成为 $[\text{S}]^{2-}$ 及 S^- ，有利于金的还原沉淀。而其他硫化物，则没有发生这种变化，不利于金的还原沉淀。

（三）

因此，笔者认为，如果某地区金的浓度克拉克值高，曾经有过变价元素还原，即由高价化合物转变为低价化合物，其局部地段有

变价元素氧化现象,即由低价化合物变为高价化合物,那么该地段是寻找内生金矿床的有望地段。原先还原和后来氧化的变价元素,不必是同一元素。至于该地段金矿床的规模则还有其他因素制约,例如使含金热液聚集的因素。

中、新生代火山岩带金矿床是很好的例子。

R. W. 博伊尔 (1979) 注意到前寒武纪与中、新生代火山岩带金矿床的许多共同特征,只是后者不常出现巨大的剪切带、片理化带等。他对前寒武纪火山岩带金矿床成因,提出一个“花岗岩化—变质—膨胀”的机制。笔者认为,这个机制大体上也适应于中、新生代火山岩。按照板块学说,区域变质、岩浆作用、火山—温泉活动,是统一的板块聚合作用的不同地质表现。事实上,中、新生代火山岩带中,也有年青的绿片岩相的变质岩出现。因此可以认为,中、新生代火山岩带金矿床,是由区域变质、岩浆作用,使岩石中的金发生氧化而迁移聚,再在火山—温泉的环境下还原沉淀成矿。变质岩

的存在,是曾经使变价元素发生还原的标志,上述火山岩带金矿床中的蚀变现象,则是变价元素发生氧化的标志。

笔者认为龙山金锑矿床是个具体的例子。该矿床产于江口组浅变质绿泥石—绢云母板岩,板岩中含金高出克拉克值10倍左右(应为金部分迁移后的残留量)。原先的三价铁,变为绿泥石中的二价铁(少量为磁铁矿中的二价铁),使金发生了迁移,下渗聚集,在构造—岩浆作用下,沿破碎带上升,并发生交代作用,变质岩中绿泥石又绢云母化,部分 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (形成褐铁矿或进入绢云母晶格),热液中的 S^{2-} ,部分变为黄铁矿、毒砂中的 $[\text{S}_2]^{2-}$ 及 S^- ,使金又还原成矿(参见《地质与勘探》,1988, No. 12)。

主要参考文献

- [1] 陈登文, 黄金, 1980, 第3期。
- [2] 黄礼煌, 黄金, 1980, 第3期。
- [3] R. W. 博伊尔, 《金的地球化学及金矿床》, 地质出版社, 1984年。

The Effect and Significance of Oxidation-Reduction

Reaction in the Mineralization Process of

Endogenetic Au-deposits

Wang Zhongxiong

Gold occurs in atomic configuration in the earth crust with a content of the order of ppb. Gold of such a low content may concentrate to form a commercial deposit with a content of the order of ppm, unless it becomes ionized first, and after migration and concentration it is reduced to gold atoms and then deposited to form gold ores. It is therefore believed that the oxidation-reduction reaction should be the main metallogenic mechanism of endogenetic Au-deposits. Compounds of different valence states produced by those variable valence elements acted as oxidizing or reducing agents would be the important exploration guides for endogenetic Au-deposits.

