

# 盐湖形成过程中银的迁移形式及富集条件

郑大中

(地质矿产部成都综合岩矿测试中心, 610081)

**摘要** 本文研究了盐湖形成过程中银的迁移形式及富集条件. 在热液中银主要以  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$  ·  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ·  $\text{AgCl}_2^-$  络合物形式迁移; 在表生条件下银主要以  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  络合物形式迁移. 它们在盐湖中被演化为  $\text{AgCl}_2^-$  络合物, 由于湖水大量蒸发、盐类大量结晶析出, 导致盐湖卤水中银的富集.

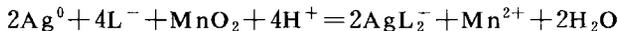
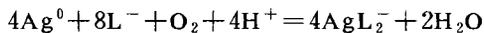
**关键词** 银 盐湖 迁移形式 富集条件 地球化学

银在河水、海水中的含量很低, 一般为  $0.10 \sim 0.60 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[1]</sup>; 但在某些盐湖卤水中它的含量相当高, 为海水中银含量的  $13 \sim 1500$  倍<sup>[2~3]</sup>. 盐湖水主要来源于大气降水, 仅少量的岩浆水通过温泉加入到盐湖水中, 由于干燥的气候, 蒸发量为降水量的数十到数百倍<sup>[3]</sup>, 湖中水的补给量远小于蒸发量, 导致矿化度逐渐增加, 多种盐类富集并结晶析出, 形成盐湖.

本文对盐湖形成过程中银的迁移形式、富集条件进行探讨, 这对盐湖地球化学、环境地球化学、水化学找矿具有重要意义.

## 1 银呈卤络合物活化迁移富集

水体中常含有氯、溴、碘等卤素离子, 它们均能与银形成络合物, 其稳定常数  $\text{AgCl}_2^- \log B_2$  为 4.7,  $\text{AgBr}_2^- \log B_2$  为 7.1,  $\text{AgI}_2^- \log B_2$  为 13.7<sup>[4]</sup>, 均有使银溶解、迁移的可能:



式中  $\text{L}^- = \text{Cl}^-$  或  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ .

这些卤素离子又能与银形成难溶化合物, 其溶度积常数  $\text{AgCl } P_{\text{KSP}}$  为 9.75,  $\text{AgBr } P_{\text{KSP}}$  为 12.3,  $\text{AgI } P_{\text{KSP}}$  为 16.08<sup>[4]</sup>, 表明形成银的难溶卤化物的趋势明显高于形成银的可溶性卤络合物的趋势. 在一般地表水体中, 卤素的浓度较低, 所以通常不能指望它们对银的活化、迁移起重要作用. 而在热液中氯离子浓度相当高, 可达几  $\text{mol}/\text{L}$ <sup>[5]</sup>, 它能对银的活化、迁移起重要作用, 并以  $\text{AgCl}_2^-$  络合物形式将银迁移和稳定在盐湖卤水中. 此络合物有两个特点: 一是在很大酸度范围内均能形成同样稳定的络合物<sup>[4]</sup>; 二是热稳定性好, 其稳定常数在一定温度范围内, 还随温度的升高而增大.

盐湖卤水中虽然含溴、碘离子较高, 但含氯离子更高<sup>[6]</sup>, 今将我国主要盐湖卤水中氯、溴、碘离子的浓度及其比值列于表 1, 显然银以  $\text{AgCl}_2^-$  络合物形式存在.

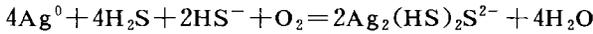
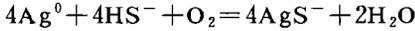
表 1 盐湖卤水中卤素浓度及其比值\*

盐湖名称	卤素含量 (g/L)			卤素浓度 (mol/L)			浓度比值	
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	[Cl <sup>-</sup> ]/[Br <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]/[I <sup>-</sup> ]
新疆盐湖	133.434	9.73×10 <sup>-3</sup>	9.2×10 <sup>-4</sup>	3.7640	1.22×10 <sup>-4</sup>	7.25×10 <sup>-6</sup>	3.09×10 <sup>4</sup>	5.19×10 <sup>5</sup>
柴达木盐湖	204.209	3.41×10 <sup>-2</sup>	5.1×10 <sup>-4</sup>	5.7605	4.26×10 <sup>-4</sup>	4.02×10 <sup>-6</sup>	1.35×10 <sup>4</sup>	1.43×10 <sup>6</sup>
内蒙古盐湖	108.640	1.01×10 <sup>-1</sup>	6.1×10 <sup>-3</sup>	3.0646	1.26×10 <sup>-3</sup>	4.81×10 <sup>-6</sup>	2.43×10 <sup>3</sup>	6.37×10 <sup>5</sup>
西藏盐湖	92.290	6.25×10 <sup>-2</sup>	1.6×10 <sup>-4</sup>	2.6034	7.82×10 <sup>-4</sup>	1.26×10 <sup>-6</sup>	3.33×10 <sup>3</sup>	2.07×10 <sup>6</sup>

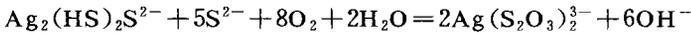
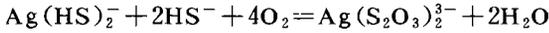
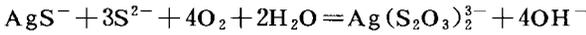
\* 据参考文献[6]整理

## 2 银呈硫氢和硫络合物活化迁移

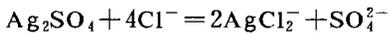
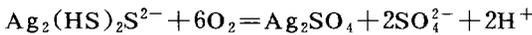
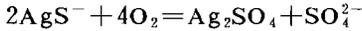
银与硫氢离子、硫离子能形成络合物,其稳定常数  $\text{Ag}(\text{HS})_2^- \log B_2$  为 17.7,  $\text{AgS}^- \log B$  为 16.8<sup>[4]</sup>, 在  $\text{O}_2$  参与下于近中性至碱性低温热液中,它们能使银活化、迁移:



热液由深处上升到地表,温度逐渐降低, $\text{O}_2$  的含量愈来愈高,银的硫氢络合物和(或)银的硫络合物被氧化为硫代硫酸盐继续迁移:

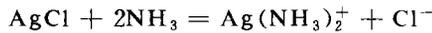


如热液中  $\text{O}_2$  的含量很高,则可将银硫氢和硫络合物氧化成硫酸盐,银与氯离子形成络合物继续迁移并稳定在盐湖卤水中.

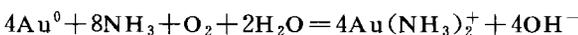
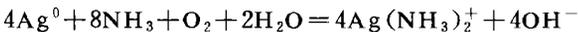


## 3 银呈氨络合物活化迁移

许多碱性热液中都含有氨<sup>[7]</sup>,它能与许多金属离子形成相当稳定的络合物,稳定常数  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \log B_2$  为 7.40<sup>[4]</sup>,  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+ \log B_2$  为 26.5<sup>[7]</sup>,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \log B_2$  为 10.80<sup>[4]</sup>. 它能溶解角银矿:



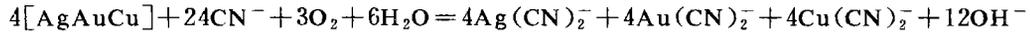
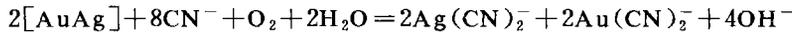
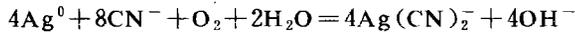
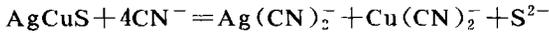
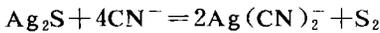
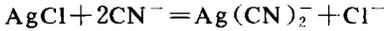
在  $\text{O}_2$  参与下也能溶解自然银及金银矿、银金铜矿等,还能溶解自然金<sup>[8]</sup>.



银氨络合物可成为热液中银的重要迁移形式,然而在表生条件下,虽然动植物中蛋白质被细菌分解也能产生  $\text{NH}_3$ ,但由于它易挥发,又易被细菌进一步分解,被植物吸收,还能被矿物氧化分解产生的无机酸、酸性盐中和,空气中  $\text{CO}_2$  亦能与它作用.此外,银氨络合物的稳定性,随 pH 值的降低而减小,因此,不能指望它成为在表生条件下迁移的重要贡献者.

#### 4 银呈氰络合物活化迁移

银氰络合物的稳定性相当高,稳定常数  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \log B_2$  为 21.1<sup>[4]</sup>.  $\text{CN}^-$  可溶解角银矿、辉银矿、硫铜银矿,在  $\text{O}_2$  参与下它还可溶解自然银、金银矿、银金铜矿等.



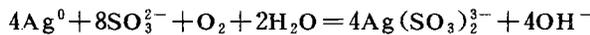
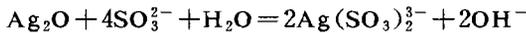
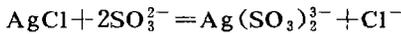
植物中存在脂键氰、苦族氰等有机氰、简单氰、复盐与络合物等,曾认为它是银在表生条件下主要的迁移形式.但据文献<sup>[9]</sup>报导,在地表水体和土壤中氰化物很容易净化:如在地表水体中, $\text{CN}^-$  起始浓度为 23.3~25.9mg/L,经 10~12 昼夜后,氰化物完全消失.在水流速度较快的河流中,含  $\text{CN}^-$  5mg/L,只 2h 流经 4Km 便完全消失.用 1L 30mg NaCN/L 灌入盆栽油菜的 7Kg 土壤中,一天后即有 90% 的氰被净化,两天后净化量达 99%,表明外源氰在土壤中只有“暂时残留”作用.某些氰化物在气温增高,光照较强的条件下,虽可缓慢地释放出游离  $\text{CN}^-$ ,但它们离解成  $\text{CN}^-$  的速度与  $\text{CN}^-$  转变为可挥发的 HCN 和氧化为  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的速度大致相同<sup>[9]</sup>.此外,在酸性水体中银氰络合物不够稳定,易自行分解析出自然银:



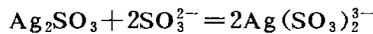
综上所述,银氰络合物不能成为银远距离迁移的重要和主要形式.

#### 5 银呈亚硫酸盐络合物活化迁移

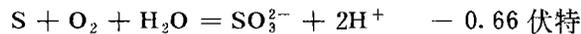
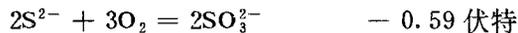
$\text{Ag}^+$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  能形成络合物,稳定常数  $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} \log B_2$  为 8.68<sup>[10]</sup>,可溶解角银矿、 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,在  $\text{O}_2$  参与下,还能溶解自然银:



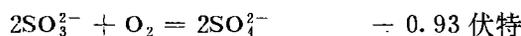
$\text{Ag}^+$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  亦能形成难溶化合物, $\text{Ag}_2\text{SO}_3$   $P_{KSP}$  为 13.82<sup>[10]</sup>,只有当  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度较高时,络合反应才能发生:



硫化矿床在表生条件氧化过程中,可产生  $\text{SO}_3^{2-}$ ,原苏联外贝加尔硫化矿床水分散流中就测得了  $\text{SO}_3^{2-}$ <sup>[11]</sup>.

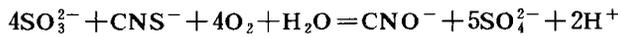
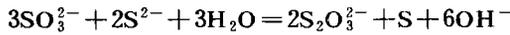
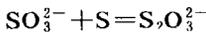


$\text{SO}_3^{2-}$  又能进一步氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ :



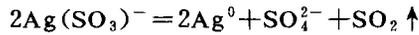
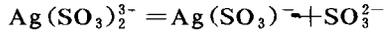
在同一氧化环境里,由  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}^0$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  氧化产生  $\text{SO}_3^{2-}$  的速度低于由  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化形成  $\text{SO}_4^{2-}$  的速度.

$\text{SO}_3^{2-}$  还能与  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}^0$  及其它硫的低价氧化物相互作用,植被覆盖的硫化矿床可能存在  $\text{CNS}^-$ ,亦能与  $\text{SO}_3^{2-}$  作用.



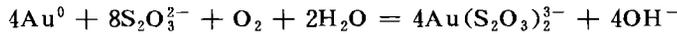
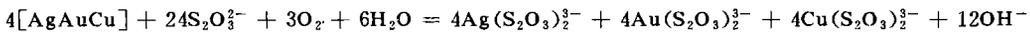
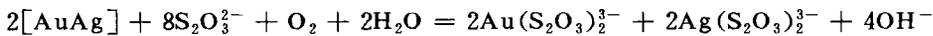
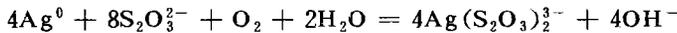
综上所述,硫化矿床的水体中, $\text{SO}_3^{2-}$  的浓度不仅较低,而且存在的时间较短,它不可能是表生条件下银迁移的重要贡献者。

$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  的热稳定性差,当溶液沸腾时即分解析出金属银,因此,它亦不可能成为热液中银的主要迁移形式。

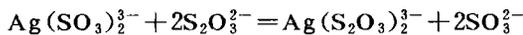
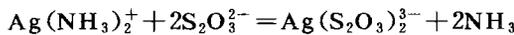
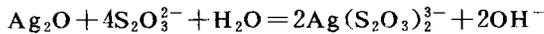
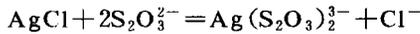


## 6 银呈硫代硫酸盐络合物活化迁移

$\text{Ag}^+$  与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  能形成相当稳定的络合物, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$   $\text{Log}B_2$  为 13.46<sup>[10]</sup>。在  $\text{O}_2$  参与下,硫代硫酸盐能溶解自然银、金银矿、银金铜矿、自然金<sup>[19]</sup>:

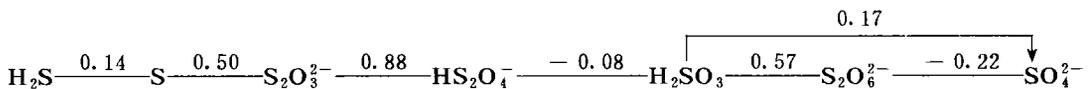


硫代硫酸盐还可溶解角银矿、 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,并能将  $\text{AgCl}^-$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  等络合物转化为  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  络合物:

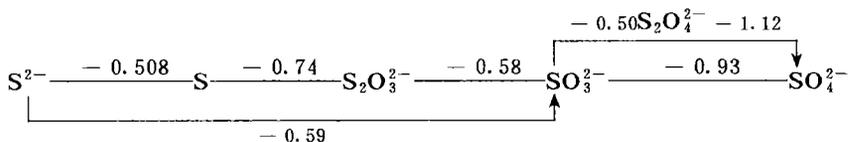


硫化物在自然界分布很广,其量仅次于氯化物而位居第二<sup>[1]</sup>。根据硫—硫化物—硫含氧酸及盐系统的氧化还原电势图<sup>[12]</sup>

酸性溶液

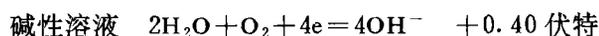
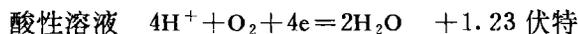


碱性溶液



用 Luther—Wilson 公式<sup>[13]</sup>求得硫化物直接氧化到不同价态时的氧化还原电位如表 2。

$\text{O}_2$  在不同介质的氧化还原电位为:



从表 2 看出,硫化物氧化成不同价态的氧化还原电位差较小,而它与  $\text{O}_2$  的氧化还原电位差较大,在  $\text{S}^{2-}$  的氧化过程中,显然不是单一的,会形成氧化程度从 -2 价到 +6 价的硫,其中

比较稳定的  $S_2O_3^{2-}$ ，已作为硫化矿床水化学找矿的指示<sup>[11]</sup>。硫化矿物的化学氧化及生物化学氧化都可产生  $S_2O_3^{2-}$ ：

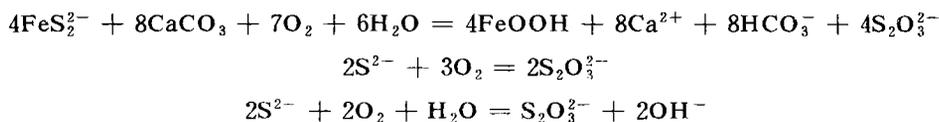
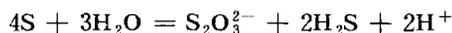
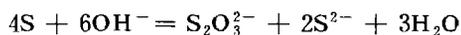


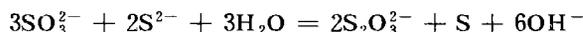
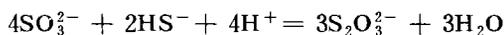
表 2 硫氧化到不同价态时的氧化还原电位

硫化物氧化形态	氧化后硫的价态	氧化还原电位(伏特)	
		酸性溶液	碱性溶液
$S^{2-} \rightarrow S^0$	0	+0.14	-0.51
$S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$	+2	+0.32	-0.62
$S^{2-} \rightarrow S_2O_4^{2-}$	+3	+0.43	-0.60
$S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$	+4	+0.35	-0.59
$S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	+6	+0.30	-0.69

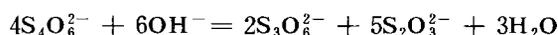
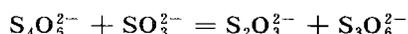
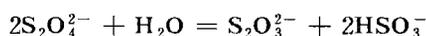
自然硫在中、碱性介质中，即使没有  $O_2$  参与，也可产生  $S_2O_3^{2-}$ ：



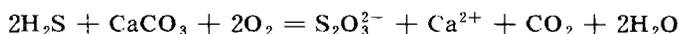
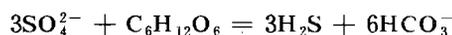
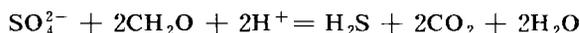
$SO_3^{2-}$  与硫、硫化物、多硫化物作用亦可产生  $S_2O_3^{2-}$ <sup>[14]</sup>：



一些硫的低价氧化物在演变过程中，即使没有  $O_2$  参与，也能产生  $S_2O_3^{2-}$ ：



硫酸盐在细菌或有机物作用下可还原为硫化物<sup>[15]</sup>，在适当条件下被氧化为  $S_2O_3^{2-}$ ：



含硫的有机物如蛋白质等的生物分解及化学氧化，同时伴随  $SO_4^{2-}$  被还原，有机体中硫在厌氧细菌作用下生成  $H_2S$ ，硫酸盐也可因厌氧细菌的活动还原为自然硫或  $H_2S$ <sup>[15]</sup>，然后在适当条件下被氧化形成  $S_2O_3^{2-}$ 。

硫代硫酸盐稀溶液，在 pH4~10 范围内比较稳定，我们将微碱性的 0.01mol/L 的  $Na_2S_2O_3$  溶液储于棕色瓶中，室温存放 6 个月，其浓度值变化小于 0.3%。在高寒地区，温度较低，硫代硫酸盐较稳定，水的结冰，导致硫代硫酸盐浓度显著增大，有利于银的活化、溶解，解冻

后又有利于银的迁移.  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  能与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、碳酸盐、硫化物、铁的氧化物共存, 活性碳对  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  几乎不吸附. 这都有利于实现银的远距离迁移. 当  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  迁移至盐湖与大量氧化性溶液混合即被氧化呈硫酸盐, 银则转化为  $\text{AgCl}_2^-$  形式存在盐湖卤水中.



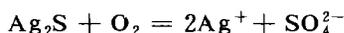
硫代硫酸盐的热稳定性不高, 在深源高温流体中它对银的迁移并不重要, 但在低温 ( $< 200^\circ\text{C}$ ) 富硫含  $\text{O}_2$  的中性至碱性的热液中, 则可成为主要的迁移形式.

## 7 银呈氢氧络合物迁移

$\text{Ag}^+$  在强碱性溶液中可形成  $\text{AgOH}$ 、 $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}$  络合物, 其稳定常数  $\text{AgOH}\log B$  为 2.3,  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-\log B_2$  为 5.1<sup>[4]</sup>. 在热液或表生条件下, 一般很难出现这种强碱性 (pH 为 13~14) 水体.  $\text{AgOH}$  又是难溶化合物, 且易失去水变为  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 其  $\text{P spk}$  为 7.7<sup>[4]</sup>, 表明形成银的难溶氧化物的趋势明显高于形成银的可溶性氢氧络合物的趋势. 因此, 不能指望银的氢氧络合物对银的迁移起重要作用.

## 8 银呈游离银离子形式迁移

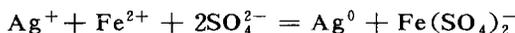
银的硫化物被氧化为硫酸盐, 可产生游离银离子:



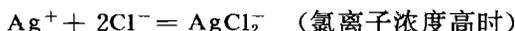
由于硫化物矿床中常有铁的硫化物, 它们亦同时被氧化为硫酸亚铁:



游离银离子可被亚铁还原为自然银:



这是由于  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  形成  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  络合物, 其稳定常数  $\log B_2$  为 5.4<sup>[4]</sup>, 使  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  值显著下降, 导致上述反应能顺利进行. 此外, 如游离银离子遇到含氯离子的水体, 则会形成银的氯化物:



游离银离子只能暂时存在, 以  $\text{Ag}^+$  形式迁移的可能性甚微.

银的活化、迁移、富集, 涉及地质的、物理的、化学的、生物化学的复杂过程. 在热液中主要以  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$  或  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{AgCl}_2^-$  络合物形式迁移; 在表生条件下主要以  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  络合物形式迁移, 与盐湖大量氧化性水体混合, 被氧化成硫酸盐, 银则转化为  $\text{AgCl}_2^-$  络合物存在盐湖水中, 由于湖水的补给量远小于蒸发量, 大量盐类结晶析出, 导致盐湖卤水中银的富集. 据中国科学院青海盐湖研究所考察<sup>[16]</sup>, 西藏伊布茶卡湖水含银量为 1.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ , 有绒马温泉直接流入, 泉水含银量高达 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ . 在柴达木盆地各盐湖卤水中银的含量也高, 一般为 0.036~0.04 $\text{mg}/\text{L}$ <sup>[17]</sup>, 推测与该盆地东北缘深大断裂带热泉水活动有关; 此外, 在祁连山、昆仑山一带的铜矿带、锡铁山铅锌矿床中都有银伴生, 如该盆地南缘的铁铅锌(金)矿床中, 银的平均含量达 8.7 $\text{g}/\text{t}$ <sup>[19]</sup>, 这些都可能是该盆地盐湖中银的物质来源之一.

## 参 考 文 献

- 1 刘英俊等, 元素地球化学, 北京: 科学出版社, 1986, 318~324, 458~470
- 2 郑喜玉等, 内蒙古盐湖, 北京: 科学出版社, 1992, 79~80
- 3 郑喜玉等, 新疆盐湖的形成演化环境, 盐湖研究, 1993, 1(1): 1~10

- 4 常文保等,简明分析化学手册,北京大学出版社,1981,49,127~131、147、183、186
- 5 南京大学地质学系,地球化学(修订本),北京:科学出版社,1979,286
- 6 张明刚,新疆盐湖卤水水化学特征研究,盐湖研究,1993,1(1):17~32
- 7 T. M. Seward, 金的热液地球化学,地质地球化学,1993,(1):37~47
- 8 郑大中,热液中金的活化迁移富集的化学模式,四川地质学报,1993,13(4):280~287
- 9 陈静生等,环境地球化学,海洋出版社,1990,317~324
- 10 中南矿冶学院分析化学教研室等,化学分析手册,北京:科学出版社,1982,573、623、624
- 11 В. А. Любинз 等,物探化探译丛,1992,(1):62
- 12 无机化学编写组,无机化学,下册,北京:人民教育出版社,1978,112
- 13 廖代正,化学通报,1966,(1):56
- 14 Laszlo Szekeres, Analytical chemistry of the sulphur acids, Talanta, 1974,21(1):1
- 15 A. H. Brownlow, 地球化学,北京:地质出版社,1982,174~175
- 16 郑喜玉等,西藏盐湖,北京:科学出版社,1988,42,161
- 17 张彭熹等,柴达木盆地盐湖,北京:科学出版社,1987,1~3,26~27,80~84,181~221
- 18 徐正余等,青藏高原主要矿产及其分布第 20 号,北京:地质出版社,1991,49,67,71,100~127
- 19 郑大中等,矿石中金的化学物相分析新方法,黄金,1993,14(3):55~60

## Mobility Formation and Accumulation Condition of Silver in Forming Process of Salt Lake

Zheng Dazhong

*(Chengdu Comprehensive Rock and Mineral Testing Center,  
Ministry of Geology and Mineral Resources)*

### ABSTRACT

In this paper mobility formation and accumulation condition of silver were studied in forming process of salt lake. The silver mobilizes mainly with the form of complex  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ; under the hypergenic condition, it is with the form of complex  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ . They are evolved complex  $\text{AgCl}_2^-$  in salt lake. Because of large quantity of lake water evaporation and crystal separation from salts, which leads to accumulate the silver in salt lake brine.

**Keywords** Silver. Salt Lake. Mobility Formation. Accumulation Condition. Geochemistry