doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2025.01.006

热液条件下 Au 络合物迁移行为的热力学模拟计算

马璐瑶,马勋娇

MA Lu-Yao, MA Xun-Jiao

东华理工大学地球科学学院,江西 南昌 330013

School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China

摘要:金矿床的形成主要依赖于成矿热液将地下深部金元素运移至地壳浅部并促使其沉淀、富集,该过程在很大程度上取决于 金络合物在热液环境中的稳定性。深入探究富金流体形成与迁移的具体条件,关键在于明晰影响热液中金络合物稳定性的物理 化学因素。本文以热力学理论为基础,对地球化学模拟软件 GEM-Selektor 的数据库进行补充后,按照自然热液环境设计了不同 的流体体系,并对其进行金的溶解度计算。研究结果表明,热液流体若呈现高温状态,同时具有较高的氧逸度,并富含 HS⁻和 S₃⁻等还原性硫配体时,将更有助于金的溶解。Au-HS⁻络合物相较于 Au-Cl⁻络合物展现出更高的稳定性,尤其是 Au(HS)S₃⁻的存 在,显著提升了成矿流体在演化阶段萃取金的能力及运输效率。 关键词:地球化学;热力学模拟;金络合物;热液流体 中图分类号: P595; P618.51 文献标识码: A 文章编号: 2097-0013(2025)-01-0075-11

Ma L Y and Ma X J. 2025. Thermodynamic Simulation of Migration Behavior of Au Complex Under Hydrothermal Conditions. *South China Geology*, 41(1): 75–85.

Abstract: The formation of gold deposits mainly depends on the transport of gold elements from deep underground to shallow crust by ore-forming hydrothermal fluids and their precipitation and enrichment, a process that largely depends on the stability of gold complexes in hydrothermal environments. The key to exploring the specific conditions for the formation and migration of gold-rich fluids is to clarify the physicochemical factors that affect the stability of gold complexes in the hydrothermal fluids. Based on the thermodynamic theory and after the supplementary database of the geochemical simulation software GEM-Selektor, different fluid systems are designed according to the natural hydrothermal environment, and the gold solubility calculations are carried out in this study. The results show that hydrothermal fluids with high temperature, high oxygen fugacity, and rich in reducing sulfur ligands, such as HS⁻ and S₃⁻ are more conducive to gold dissolution, and that Au-HS⁻ complexes exhibit higher stability than Au-Cl⁻ complexes, especially the presence of Au(HS)S₃⁻, which significantly enhances the extraction capacity and transport efficiency of gold in the evolutionary stage of the ore-forming fluids.

Key words: geochemistry; thermodynamic simulation; gold complex; hydrothermal fluid

收稿日期: 2024-12-03;修回日期: 2025-01-18

基金项目: 东华理工大学研究生创新基金(DHYC-202407)

第一作者:马璐瑶(1999—),女,硕士研究生,主要从事热液地球化学研究,E-mail:mly000602@163.com

自然界中金矿床的形成依赖于热液流体从源 岩中萃取 Au 元素,并通过流体的迁移和沉淀过 程将其富集至经济品位。通常,成矿流体所运载 的 Au 含量需要比地壳和地幔岩石的 Au 平均含 量 (1×10⁻⁹)高千倍甚至百万倍(Frimmel, 2008; Pokrovski et al., 2014),才能造成金的异常富集。 因此,揭示热液流体中金的萃取、迁移和沉淀机 制,特别是控制金超常富集的关键地球化学过程, 是理解金矿床成因的核心科学问题(蒋少涌和王 微, 2022)。

一般来讲,矿物在热液中的溶解度很小,但在 含有络阴离子配体的热液体系中,金属矿物的溶 解度可以增大几十倍到几百倍(汤化伟和李珍, 2012)。这是因为金属离子与络阴离子配体可以 结合形成络合物,这些络合物在一定环境下可以 稳定存在于热液中。陆相热液系统常含有硫配体 和氯配体,长期以来,两者被认为是促进金在成矿 流体中溶解的关键因素(Stefánsson and Seward, 2003; Pokrovski et al., 2014), 所以金在地壳中的 活化、迁移和聚集受到含硫、含氯热液的控制。 传统观点认为,在富硫、中性至碱性条件下, Au(HS), 是携带金的主要络合物。而在 300 ℃ 以 上富含氯化物的强酸性和强氧化性的条件下,金 的氯络合物 AuCl。在成矿热液中占主导地位 (Williams-Jones et al., 2009; Heinrich and Candela, 2014; Liu W H et al., 2014)。此外, OH⁻也可以和 Au⁺结合形成金的络合物,但它在绝大部分条件下 对金溶解度贡献较低,一般可忽略不计。不过,在 多种配体共存的水溶液中,金属的络合行为不仅 取决于这些配体单独与金属络合的能力,还取决 于金属能否同时络合两种配体形成混合配体络合 物。近年来,随着研究手段不断发展,金属的混合 配体络合物陆续被发现(Mei Y et al., 2013; Pokrovski et al., 2015; Yin Y W and Zajacz, 2018; Mei Y et al., 2020; Lai F et al., 2022)。其中 Pokrovski et al.(2015)利用原位 X 射线吸收光谱、 分子动力学及热力学模拟等方法,证明 S3 在较高 的温度下(T>250 ℃)可以与 Au⁺形成可溶的络合 物Au(HS)S,一稳定存在于热液中。

随着计算机技术的快速发展,结合金属络合

物热力学性质的精确测定与理论计算,使计算模 拟方法成为研究金属离子在热液体系中络合、迁 移、沉淀等动态过程的有效手段。周冠轩等 (2021)使用了地球化学模拟软件 GWB 研究了 Cu在中低温流体中的迁移行为;杨颖等(2024)对 热力学计算方法在成矿过程中的模拟应用进行了 总结。对于 Au 而言, 混合配体络合物 Au(HS)S₃⁻ 的发现,支持在广泛的物理化学条件下建立更准 确的岩浆-热液体系地球化学运输模型(Pokrovski et al., 2015)。基于此,本文立足于热力学理论,通 过构建化学平衡模型计算了不同参数(如温度、 盐度、氧逸度、pH、硫含量)对 Au 溶解度的影响, 并结合实际矿床的成矿流体特征进行了进一步的 验证。所获得的络合物浓度不仅能够定量分析不 同类型的络阴离子对 Au 迁移做出的贡献, 还能 结合触发金属沉淀的机制,进一步加深对金属富 集模式的认识,并探讨自然界中热液流体的成矿 过程。

1 热力学模拟方法

热力学模拟的运用需要借助流体性质、热力 学数据等信息的搜集,来建立地球化学模型的初 始条件(杨颖等,2024)。计算旨在改变其中一个 或多个因素,定量获得不同类型的成矿流体和金 属相互作用达到平衡时,Au 络合物种类及浓度的 变化。计算出的数据可以提供特定流体可携带的 最大金属浓度信息,它们限制了流体相对特定金 属可能达到饱和的条件,并为流体从源岩中萃取 金属的潜力提供了上限(Zhong R C et al., 2015)。 1.1 模拟计算程序

模拟计算使用地球化学建模软件 GEM-Selektor(Wagner, 2012; Kulik, 2013)进行。该软件可以求解具有多组分的复杂地球化学系统中的平衡,能够计算出在给定温度及热液成分下,热液体系达到平衡时相的组成和物种形态。由于自然热液系统的离子强度 I \leq 2 mol/kg·H₂O,所以计算时活度系数模型选用的是 Debye-Hückel 理论的扩展式(Helgeson, 1969; Helgeson, 1981;反应式1)。

$$\log \gamma_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + b_{\gamma} I \qquad (1)$$

1.2 热力学数据来源

准确且全面的热力学数据是热力学模拟计算 的基础。GEM-Selektor 软件自带两个化学热力学 数据库(表1),这些数据库收录了许多化学物种 的热力学参数,这些参数是基于大量的实验或者 通过拟合经验数值获得的。因此,借助这些参数 可以将所得物种的吉布斯自由能外推至更高的温 度和压力下,从而可以在宽泛的物理化学条件范 围内保持高度的准确性。软件允许将新得到的热 力学数据纳入程序数据库,因此,我们将硫自由基 物种 S₃⁻(Pokrovski and Dubessy, 2015)、金的混合 配体物种 Au(HS)S₃⁻(Pokrovski et al., 2015)的热 力学数据也纳入数据库中。

表1 软件及数据库来源

Table 1 Software and database sources

软件及数据库	来源
GEM-Selektor	http://gems.web.psi.ch/
SUPCRT92	http://pdukonline.co.uk/download
SLOP98 database	http://geopig.asu.edu/supcrt_data.html

2 金属-水溶液模型

温度、pH、氧逸度、盐度以及还原性硫含量 的变化直接影响 Au 络合物在热液中的溶解度, 因此设置一组反映自然含矿流体的模型体系并对 这些影响因素进行控制至关重要(Pokrovski et al., 2015)。本研究基于上述影响因素设置的物理化 学条件范围,可涵盖大部分与金成矿作用有关的 热液流体: 200~600 ℃、0~4 wt.% S,盐度 w为 3.5~29.3 wt.% NaCl_{eq}、2<pH<11, -39<log₁₀(f_{02})< -21。由于压力的变化对金溶解度的影响没有其 他因素强烈,因此本次计算不考虑压力对金络合 物浓度的影响 (Brenan et al., 2016)。

2.1 温度对 Au 络合物浓度的影响

在 1 kg 水的封闭体系中,加入足量 Au 和 10 wt.% NaCl,温度变化在 200~600 ℃ 之间。在 模拟过程中,氧逸度是由过量的黄铁矿-磁黄铁矿-磁铁矿 (PPM) 矿物组合作为氧缓冲剂来保持的, 同时,体系的 pH 值则通过石英-白云母-钾长石 (QMK)矿物组合维持在 5 左右,结果见表 2 和表 3。

由计算结果(图 1a)可以看出,中低温(≤300 ℃) 时,Au的两种硫氢络合物 Au(HS)₂⁻、Au(HS)⁻含量 相近,占主导地位。随着温度逐渐升高,Au(HS)S₃⁻ 的浓度在 350~600 ℃ 的温度范围内增加超过 10 个数量级,说明 Au(HS)S₃⁻受温度影响很大,直 至 600 ℃ 的高温条件下,Au(HS)S₃⁻的重要性和 Au(HS)₂⁻相当。Au-Cl⁻络合物在温度低于 300 ℃ 时对金溶解度的贡献可以忽略不记,300~500 ℃ 内增高了 4 个数量级。Au-OH⁻络合物浓度随着 温度升高先增加后降低,变化幅度大约在 2 个数 量级内。在热液矿床体系中,成矿流体的温度可达 600 ℃。根据 Pitzer(1983)的研究,随着温度的升 高,流体的密度和介电常数呈现显著降低的趋势。 这种物理化学性质的改变导致低价态或中性物种





Table	2 Concentration (I	nol/L) of gold compl	exes in equilibrium	at different tempera	tures
温度(℃)	200	300	400	500	600
Au(HS)H ₂ S	7.10×10 ⁻¹³	3.98×10 ⁻¹⁷	5.64×10 ⁻¹⁵	1.15×10 ⁻¹⁰	8.83×10 ⁻⁴
Au(HS)S ₃ ⁻	8.75×10^{-26}	3.23×10 ⁻¹⁶	2.37×10 ⁻⁸	7.08×10^{-4}	1.44×10^{-1}
Au(HS) ⁻	1.09×10^{-10}	2.39×10 ⁻⁸	1.33×10 ⁻⁶	4.91×10 ⁻⁷	3.53×10 ⁻⁹
$Au(HS)_2^-$	1.67×10^{-11}	9.46×10 ⁻⁷	1.13×10 ⁻²	3.01×10^{-1}	1.56×10 ⁻¹
Au(OH)	7.35×10^{-12}	1.80×10^{-10}	3.14×10 ⁻⁹	6.65×10^{-10}	3.92×10^{-12}
Au(OH) ₂ ⁻	6.53×10^{-20}	8.94×10^{-18}	5.66×10 ⁻¹⁶	1.59×10 ⁻¹⁶	1.36×10 ⁻¹⁸
$AuCl_2^-$	5.67×10 ⁻¹⁵	8.62×10^{-12}	7.71×10 ⁻⁹	5.22×10 ⁻⁸	1.05×10 ⁻⁸
AuCl	3.61×10 ⁻¹⁶	2.86×10^{-13}	7.86×10 ⁻¹¹	2.01×10^{-10}	1.03×10^{-11}

表 2 金的络合物在不同温度下平衡时的浓度(mol/L)

表 3 含硫配体在不同温度下平衡时的浓度 (mol/L)

Table 3 Concentration (mol/L) of sulfur-containing ligands in equilibrium at different temperatures

温度(℃)	200	300	400	500	600
H ₂ S ₂ O ₃	2.66×10 ⁻²⁷	1.27×10 ⁻²¹	1.92×10 ⁻¹⁷	2.21×10 ⁻¹⁴	6.06×10 ⁻¹²
$HS_2O_3^-$	4.42×10^{-24}	6.31×10 ⁻¹⁹	4.15×10 ⁻¹⁵	1.00×10^{-12}	5.89×10 ⁻¹¹
$S_2O_3^{2-}$	2.81×10 ⁻²¹	4.51×10 ⁻¹⁸	4.91×10^{-14}	4.48×10 ⁻¹²	2.30×10^{-10}
SO_2	5.57×10 ⁻²²	8.03×10^{-18}	1.07×10^{-14}	1.63×10 ⁻¹²	5.78×10^{-11}
HSO_4^-	1.24×10^{-16}	1.06×10^{-12}	9.15×10 ⁻¹⁰	4.88×10^{-8}	8.77×10 ⁻⁷
$\mathrm{SO_4}^{2-}$	1.82×10^{-14}	7.38×10 ⁻¹³	5.55×10 ⁻¹⁰	7.20×10 ⁻⁹	8.92×10 ⁻⁸
S_3^-	4.64×10 ⁻²¹	3.82×10 ⁻¹⁵	2.10×10^{-10}	5.15×10 ⁻⁷	3.75×10 ⁻⁴
${S_2}^{2-}$	3.56×10 ⁻¹⁶	2.03×10^{-14}	2.52×10 ⁻¹¹	5.98×10 ⁻¹⁰	1.45×10 ⁻⁸
S_3^{2-}	1.17×10 ⁻²¹	1.59×10 ⁻¹⁸	1.89×10^{-14}	2.25×10 ⁻¹²	1.71×10^{-10}
${S_4}^{2-}$	2.43×10 ⁻²⁷	9.35×10 ⁻²³	1.11×10^{-17}	6.91×10 ⁻¹⁵	1.74×10^{-12}
${S_5}^{2-}$	4.15×10 ⁻³³	4.20×10 ⁻²⁷	5.20×10 ⁻²¹	1.75×10 ⁻¹⁷	1.54×10^{-14}
H_2S	3.46×10 ⁻¹⁰	3.35×10 ⁻⁹	2.49×10 ⁻⁸	9.31×10 ⁻⁸	2.00×10 ⁻⁷
HS^-	8.86×10^{-7}	1.12×10 ⁻⁵	1.00×10^{-4}	2.19×10 ⁻⁴	4.08×10 ⁻⁴
S^{2-}	2.90×10^{-19}	3.37×10 ⁻¹⁹	5.71×10^{-17}	8.25×10^{-16}	4.05×10^{-14}

在高温溶液中的稳定性升高。因此, Au(HS)H₂S 络合物在高温条件下可能扮演着重要的成矿物质 运输角色。由图 1b 可知,体系内主要硫物种的浓 度均随着温度的升高而增加,S₃-在中高温条件下 才变得重要,而HS⁻在整个温度范围内都占优势 地位。考虑到络合物生成常数的温度依赖性,理 论上硫氢络合物稳定性应随温度升高而降低 (Zhong R C et al., 2015), 高温有利于金-氯络合物 稳定存在。然而,高温下铁硫化物的显著溶解增 加了热液流体中硫的含量,这会提升还原性硫配 体HS⁻的活性。由于Au⁺是典型的软路易斯酸,易 与HS⁻形成强键,这一特性增强了硫氢络合物在 热液中的稳定性,从而大大抵消了由温度升高引 起的生成常数降低的影响。因此, Au(HS)2~在整 个温度范围内都有显著浓度,它是传统认为的金 硫化物 [Au(HS)₂⁻、Au(HS)⁻]、氯化物 (AuCl₂⁻、 AuCl)和氢氧化物(AuOH)等络合物中最稳定的 物种(Seward, 1973; Stefánsson and Seward, 2003; Pokrovski et al., 2014)。

2.2 pH 和氧逸度对 Au 络合物浓度的影响

酸或碱的增值会引起热液体系 pH 值的改 变, 它是制约金属溶解与沉淀的关键因素。选择 将足量 Au 和 10 wt.% NaCl 加入到 1 kg 水的封闭 体系中, 氧逸度仍由 PPM 矿物组合缓冲, 设置温 度为 400 ℃, 在运行中使用 NaOH 和 HCl 调解酸 度使 pH 介于 2~11 之间, 结果见表 4。

由图 2a 可知,酸性至中性条件利于硫自由 基离子 S₃⁻稳定存在,Au 主要与 S₃⁻络合形成 Au(HS)S₃⁻存在于体系中,占主导地位。当pH 逐渐 升高,接近中性时 S₃⁻稳定性降低,热液中 HS⁻含 量超过 S₃⁻,因此在中-碱性环境中,Au(HS)₂⁻会取 代 Au(HS)S₃⁻成为最重要的络合金的物种。对两

	表 4	金的络合物在不同 pH 值下平衡时的浓度(mol/L)	
Table 4	Concentra	tion (mol/L) of gold complexes in equilibrium at different pH value	es

pH值	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Au(HS)S ₃ ⁻	1.37×10 ⁻¹	8.97×10 ⁻²	1.98×10 ⁻³	4.83×10 ⁻⁴	2.68×10 ⁻⁴	1.00×10^{-4}	1.92×10 ⁻⁶	2.43×10 ⁻⁸	5.24×10 ⁻¹⁰	3.12×10 ⁻¹²
Au(HS) ⁻	2.21×10^{-4}	1.21×10^{-4}	2.65×10^{-5}	1.20×10^{-5}	1.00×10^{-5}	4.13×10 ⁻⁶	1.10×10^{-6}	2.57×10^{-7}	7.07×10^{-8}	1.26×10 ⁻⁸
$Au(HS)_2^-$	6.77×10^{-4}	1.04×10^{-3}	1.26×10^{-3}	4.35×10^{-3}	5.34×10^{-2}	2.51×10^{-1}	2.51×10^{-1}	2.50×10^{-1}	2.46×10^{-1}	2.23×10^{-1}
Au(OH)	2.10×10^{-7}	1.85×10^{-7}	1.78×10^{-7}	1.26×10^{-7}	7.20×10^{-8}	3.84×10^{-8}	2.48×10^{-8}	1.52×10^{-8}	9.74×10^{-9}	5.58×10 ⁻⁹
$AuCl_2^-$	2.04×10^{-4}	2.15×10^{-5}	2.40×10^{-6}	2.10×10^{-7}	1.29×10^{-8}	4.42×10^{-10}	3.20×10^{-11}	1.68×10^{-12}	1.27×10^{-13}	5.12×10^{-15}
AuCl	9.45×10 ⁻⁶	8.82×10^{-7}	8.99×10^{-8}	6.49×10 ⁻⁹	3.82×10^{-10}	1.35×10^{-11}	9.68×10^{-13}	5.18×10^{-14}	3.95×10^{-15}	1.49×10^{-16}





种主要的 Au 络合物 Au(HS)S₃⁻和 Au(HS)₂⁻而言, 它们在酸性和中性-碱性环境中呈现"此消彼长" 的溶解行为。前人观点认为,在强酸性条件下,金 的氯络合物应占主导地位(胡庆成等, 2012),然而 由计算结果可知,即便不考虑金的混合配体络合 物 Au(HS)S₃⁻,占主导地位的仍然是金的硫化氢络 合物 Au(HS)S₃⁻,占主导地位的仍然是金的硫化氢络 合物 Au(HS)₂⁻,这是因为该体系是在适中的氧化 条件下进行的。事实上,金的氯络合物占主导地 位不仅需要强酸性这个条件,还需要体系的氧逸 度足够高。金的氯络合物的稳定性随 pH 值上升 而下降的趋势,与前人的研究成果(Zotov et al., 2018)一致,即在中性至碱性流体中,由于 Au-Cl⁻络合物的稳定性显著降低,其对金迁移做出的 贡献可以忽略不计。

热液体系中氧逸度对各类络合物浓度的影响 显著。多数矿床的成矿流体氧逸度条件通常位 于 FMQ(铁橄榄石-磁铁矿-石英)与 HM(磁铁矿-赤铁矿)两种氧逸度缓冲剂之间,且一般不会超 越 HM 所代表的氧逸度水平(Richards, 2009),这 得到了凌洪飞(2011)的证实。为探究该影响,我 们在封闭体系内加入足量 Au、10 wt.% NaCl 和 1 kg 水,设置温度为 400 ℃, pH 为 5,模拟该体系 Au 络合物浓度随氧逸度的变化,结果见表 5。

从图 2b 可以看出,在强还原的热液环境中, Au(HS)₂⁻浓度最高,占绝对的优势地位。随着氧 逸度逐渐增加,不同类型的 Au 络合物浓度均有 增加,尤其是 Au(HS)S₃⁻增加了 6 个数量级。当 log₁₀(*f*₀₂)值上升到-27 时,Au-HS⁻络合物浓度达到 最高,之后迅速降低。这主要是因为在热液中 H₂S 和 HS⁻在还原条件下占主导地位,而硫酸盐物 种 SO₄²⁻、HSO₄-在氧化条件下最丰富。接近 HM 缓冲剂所指示的氧逸度界面时,硫化物迅速向硫 酸盐转变,硫酸盐物种占优势,而高价硫物种在热 液中难以有效地与 Au 结合形成稳定络合物。虽 然对于 Au 的氯络合物而言,高氧逸度可以有效 增加其浓度,但在大部分地质条件下,Au 主要还 是以硫化氢络合物的形式迁移。

与岩浆热液有关的金矿床的成矿岩体氧逸度

华南地质

2025年

	12	2 亚山油		り彰逸反下っ		反(III0I/L)	
Table 5	Concentrati	ion (mol/L)	of gold co	mplexes at e	quilibrium	n with diffe	erent oxygei	n fugacity
-39	-37	-35	-33	-31	-29	-27	-25	-23

合的收合物左不同气海南下亚海时的浓度(mal/I)

$\log_{10}(f_{O2})$	-39	-37	-35	-33	-31	-29	-27	-25	-23	-21
Au(HS)S ₃ ⁻	1.10×10^{-8}	1.40×10^{-8}	1.60×10^{-8}	2.10×10^{-7}	1.32×10^{-5}	4.35×10 ⁻³	6.37×10^{-2}	2.60×10^{-13}	2.95×10^{-21}	1.44×10^{-33}
Au(HS) ⁻	1.40×10^{-7}	1.60×10^{-7}	1.80×10^{-7}	8.30×10^{-7}	2.26×10^{-6}	7.24×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.19×10^{-8}	8.64×10^{-11}	4.19×10^{-14}
$Au(HS)_2^-$	5.29×10^{-3}	5.31×10^{-3}	5.49×10^{-3}	6.89×10^{-3}	1.97×10^{-2}	1.83×10^{-2}	1.43×10^{-2}	3.15×10^{-9}	8.13×10^{-14}	$6.36{ imes}10^{-21}$
Au(OH)	5.93×10^{-11}	6.58×10^{-11}	8.18×10^{-11}	6.35×10^{-10}	3.30×10^{-9}	1.49×10^{-8}	1.09×10^{-7}	7.44×10^{-7}	1.51×10^{-6}	4.49×10^{-6}
$AuCl_2^-$	5.14×10^{-10}	5.79×10^{-10}	7.22×10^{-10}	8.92×10^{-9}	1.85×10^{-8}	8.55×10^{-8}	2.75×10^{-7}	1.94×10^{-6}	3.99×10^{-6}	1.20×10^{-5}
AuCl	1.13×10^{-11}	1.79×10^{-11}	2.78×10^{-11}	1.38×10^{-10}	$6.65{ imes}10^{-10}$	3.79×10^{-9}	1.39×10^{-8}	8.94×10^{-8}	1.84×10^{-7}	5.52×10^{-7}

一般高于非成矿岩体,这是因为 Au 在氧化环境 下主要以一价形式迁移,在还原环境中沉淀,因此 较高氧逸度有利于元素进入流体相,有利于金的 迁移和富集(金咏洁等, 2022)。从配体浓度方面 来讲, 硫是典型的变价元素, 氧逸度控制着热液中 主要硫物种的存在形式,其稳定性强烈受到氧化 还原作用的控制,从而影响热液流体中金属络合 方式。富含硫的成矿流体在适中的氧逸度条件 下,硫化氢和硫酸盐可以共存,S,能够在成矿温度 下稳定存在,这种条件利于亲硫金属和类金属 (Au、Ag、Sb、Mo等)在富硫流体中的迁移 (Pokrovski et al., 2015), 所以 Au 在磁铁矿-赤铁 矿 (HM) 缓冲体系所代表的氧逸度条件下溶解度 最大。

± -

2.3 主要配体浓度对 Au 络合物浓度的影响

金属在热液中以络合物形式稳定迁移的过 程,需要满足两个基本条件。首先要存在能与金 属离子形成牢固化合键的配体,其次是这种配体 在流体中的浓度需足够高,才能确保将具有经济 价值的金属从源区萃取至热液中进行迁移。氯和 硫被认为是与金属形成络合物进行运输的两个最 重要的配体(Zhong R C et al., 2015),因此分别设 置了氯变量和硫变量来计算热液体系到达平衡 时 Au 在流体中的主要存在形态及浓度变化。两 个体系温度均为 400 ℃, 氧逸度仍由 PPM 矿物组 合缓冲, pH 固定为 5, 结果见表 6 和表 7。 2.3.1 氯配体

盐度 w 介于 3.5~29.3 wt.% NaCleg 之间,该 盐度范围涵盖了绝大多数类型的金矿床。由 图 3a 可知,体系中主要的 Au 络合物对盐度变化 不是很敏感。在 pH 为 5 的微酸性条件下, Au-HS⁻络合物在广泛的盐度变化范围内未呈现明显

的波动,只有与氯配体有关的络合物 AuCl2-、 AuCl⁻有1个数量级的微小增加。可以看出,即使体 系中存在高浓度的 Cl⁻, 但金和氯的络合仍然很弱, 金的迁移主要还是依靠 Au(HS),⁻和 Au(HS)S₃⁻, 说明盐度不是控制 Au⁺在热液中迁移的主要因素。 2.3.2 硫配体

从图 3b 可看出,体系中总硫含量的多少对 Au-HS⁻络合物的浓度的影响至关重要。随着体系 内总硫含量从 0 wt.% 增加到 0.8 wt.%, Au(HS)2-和 Au(HS)S, 浓 度 增 加 超 过 了 10 个 数 量 级, Au(HS)⁻也增加了约5个数量级,并且三者在 S(≥0.8 wt.%)时仍然保持着缓慢增长,成为体系 内占绝对优势的络合物。不过体系内总硫含量对 金的氯化物和氢氧化物络合物影响不大,二者在 整个范围内均保持了相对稳定的浓度水平。一般 来讲,溶液中硫和氯的含量增加,流体搬运金属元 素的能力也会增加。但 Au 与其他元素(例如 Cu) 不同,金对还原硫的高亲和力是导致金在富硫热 液中富集的原因。Hanley et al.(2005)利用人工合 成流体包裹体技术得出,在热液条件下,随着流体 中氯离子浓度进一步升高,金的溶解度并未升 高。高盐度流体只有在强酸(pH<3)、强氧化且贫 硫的体系中才对 Au 溶解和迁移有一定贡献,但 这种情况在自然界较为少见。周涛发等(2000)研 究表明 Au 对流体中氯浓度的降低不敏感, 而对 硫配体而言, Au 的溶解度会随体系内硫含量的降 低而大幅度降低。因此,如果在热液演化过程中, 还原性硫含量达到饱和,可以对金的预富集带来 正面影响(熊小林等, 2020; 刘星成等, 2021)。较 高的硫浓度对于在斑岩-浅成热液型成矿环境中 通过流体相富集和迁移 Au 是必要的(Pokrovski et al., 2014).

 $\log_1(f_{co})$

表 6

金的络合物在不同盐度下平衡时的浓度(mol/L)

Table 6	The concentratio	n (mol/L) of gol	d complexes in e	equilibrium at di	ifferent salinities	5
盐度w(wt.% NaCl _{eq})	3.5	5.8	11.7	17.6	23.4	29.3
Au(HS)S ₃ ⁻	4.49×10^{-5}	4.08×10 ⁻⁵	3.65×10 ⁻⁵	2.06×10 ⁻⁵	2.52×10 ⁻⁵	3.45×10 ⁻⁵
Au(HS) ⁻	5.93×10 ⁻⁶	5.58×10^{-6}	5.50×10 ⁻⁶	3.21×10^{-6}	3.16×10 ⁻⁶	3.65×10 ⁻⁶
Au(HS) ₂ ⁻	1.07×10^{-3}	1.10×10 ⁻³	9.21×10^{-4}	1.48×10^{-3}	1.81×10^{-3}	1.84×10^{-3}
Au(OH)	5.20×10^{-8}	4.78×10^{-8}	4.77×10^{-8}	2.29×10^{-8}	2.26×10 ⁻⁸	2.74×10^{-8}
$AuCl_2^-$	1.74×10^{-8}	2.52×10^{-8}	5.85×10 ⁻⁸	8.80×10^{-8}	1.17×10^{-7}	1.60×10^{-7}
AuCl	1.83×10^{-9}	2.07×10^{-9}	3.41×10^{-9}	4.18×10^{-9}	4.79×10^{-9}	5.84×10^{-9}

表 7 金的络合物在不同 S 浓度的热液中平衡时的浓度 (mol/L)

 Table 7
 The concentration (mol/L) of gold complexes at equilibrium in the hydrothermal

solution with unlerent S concentration	solution	with	different S	concentrations
--	----------	------	-------------	----------------

S浓度(wt.%)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Au(HS)S ₃ ⁻	9.05×10 ⁻²³	1.40×10^{-2}	3.93×10 ⁻²	6.81×10 ⁻²	9.87×10 ⁻²	1.30×10^{-1}	1.62×10^{-1}	1.95×10^{-1}	2.28×10^{-1}
Au(HS) ⁻	3.00×10^{-10}	3.30×10^{-5}	4.19×10 ⁻⁵	4.75×10 ⁻⁵	5.16×10^{-5}	5.49×10^{-5}	5.79×10^{-5}	6.02×10^{-5}	6.24×10^{-5}
$Au(HS)_2^-$	3.50×10^{-12}	3.80×10^{-2}	5.66×10^{-2}	6.90×10^{-2}	7.84×10^{-2}	8.60×10^{-2}	9.28×10^{-2}	9.84×10^{-2}	1.04×10^{-1}
Au(OH)	9.61×10 ⁻⁸	1.01×10^{-7}	1.06×10^{-7}	1.09×10^{-7}	1.11×10^{-7}	1.13×10^{-7}	1.15×10^{-7}	1.17×10^{-7}	1.18×10^{-7}
$AuCl_2^-$	2.80×10^{-7}	2.85×10^{-7}	2.94×10^{-7}	2.99×10^{-7}	3.03×10^{-7}	3.07×10^{-7}	3.08×10^{-7}	3.12×10^{-7}	3.13×10^{-7}
AuCl	6.60×10 ⁻⁹	7.02×10^{-9}	7.41×10^{-9}	7.68×10^{-9}	7.88×10^{-9}	8.05×10^{-9}	8.19×10 ⁻⁹	8.32×10^{-9}	8.43×10 ⁻⁹





3金矿床模拟计算研究

文所述,结果见表8。

不同类型的金矿床其产出地质背景和热液成

分存在差异,因此有必要结合地质事实开展进一步研究。造山型金矿床是全球最重要的金矿勘查 类型之一,在中国分布广泛,找矿潜力巨大。其 次,斑岩型、浅成低温热液型矿床也是金矿资源的 主要产出类型(王义天等,2020)。本研究针对这 三类金矿床进行了模拟计算,具体计算条件如下 表 8 三种主要类型金矿床热液体系平衡时

金络合物浓度 (mol/L) 表

 Table 8 Gold complexes concentration (mol/L) table at

equilibrium of hydrothermal system in three

main types of gold deposits

矿床类型	斑岩型	浅成低温热液型	造山型
Au(HS)H ₂ S	1.67×10^{-5}	3.07×10^{-20}	8.77×10^{-12}
$Au(HS)S_3^-$	5.18×10^{-6}	3.10×10^{-18}	4.02×10^{-10}
Au(HS) ⁻	9.16×10 ⁻⁸	2.58×10^{-8}	2.99×10^{-7}
$Au(HS)_2^-$	1.79×10^{-2}	1.10×10^{-6}	7.61×10^{-2}
Au(OH)	5.05×10^{-7}	3.21×10^{-10}	4.35×10 ⁻⁹
$AuCl_2^-$	1.20×10^{-6}	5.65×10^{-14}	2.00×10^{-12}
AuCl	8.01×10^{-9}	5.26×10 ⁻¹⁵	1.06×10^{-13}

造山型金矿床的成矿流体呈现低盐度、接近 中性以及还原性的特征(王京彬等,2024)。根据 金矿床的形成深度和温度,在垂向上分为浅成带、 中成带和深成带。其中,浅成带深度在6km以 内,温度为150℃~300℃,压力为1500~2000 bar; 中成带深6~12 km,温度为300℃~475℃,压力 为2000~3000 bar;深成带深度为12~20 km,温 度大于475℃,压力大于3000 bar(王义天等,2020)。 鉴于多数造山型金矿床形成于中-浅成带环境,故 计算体系选定温度、压力分别为400℃、2500 bar, 还原环境由FMQ矿物组合缓冲剂来维持,并 加入3.5 wt.% NaCl和0.5 wt.%的S,同时设定 pH=7。

无论是俯冲背景还是碰撞背景下,斑岩型矿 床成矿流体通常具有高温、高氧化性、较高的盐 度、中等密度等特征(褚小磊,2022;杨航等, 2023)。设置温度、压力分别为600℃、1500 bar, 高氧逸度由 HM 矿物组合缓冲,同时加入0.5 wt.% 的 S, 盐度 w 为 15 wt.% NaClea, 设定体系 pH 为 7。

浅成低温热液型金矿通常是在较低温度 (200~300℃)以及较低压力(100~500 bar)的条 件下形成的(王义天等,2020),可以划分为低硫型 和高硫型。成矿流体以岩浆热液与大气降水为 主,盐度较低。其中,低硫型浅成低温热液型金矿 由近中性、相对还原的热液流体形成;高硫型浅成 低温热液型金矿则由酸性、氧化的热液流体形成 (毛光武等,2015;宗庆鑫等,2022)。我国已知浅 成低温热液金矿床以低硫型为主,高硫型较少,因 此计算体系按照低硫型流体特征设定。设置温 度、压力分别为250℃、300 bar,氧逸度通过 PPM 矿物组合进行缓冲,同时加入3.5 wt.% NaCl 和 0.5 wt.% 的 S,并将体系的 pH 值设定为6。

由图 4 可知, Au(HS) 2 在各类型矿床的流体 环境中均占据主导地位。此外, 混合配位络合物 Au(HS) S3 在斑岩型及造山型矿床中同样扮演着 重要角色, 其稳定性与成矿流体的温度条件密切



相关。在斑岩型矿床及部分高温造山型矿床中, 成矿流体的高温特性有利于硫自由基离子 S₃-的 稳定存在,从而促进了Au(HS)S, 的形成与富集。 然而,对于部分形成于中低温条件下的造山型矿 床,其成矿流体的温度可能不足以维持 S₃-的稳定 性,因此Au(HS)S₃⁻的作用可能相对有限。氯络合 物 AuCl₂、AuCl⁻在斑岩型热液体系中亦表现出 一定的重要性,这主要是因为斑岩型矿床成矿流 体具备高氧逸度特征,高氧逸度环境为氯络合物 的形成及其稳定性提供了有利条件。浅成低温热 液矿床的成矿过程发生在相对较低的温度与压力 条件下,这导致该环境下金络合物的浓度普遍下 降数个数量级。在低温条件下,金除了与硫化氢 络合外,还能与 OH 结合从而实现迁移。然而,从 普遍情况来看, 金的氯络合物相较于硫化氢络合 物而言并不占据优势,这进一步表明金更倾向于 与HS⁻结合。综上所述, Au(HS), 作为金在地质 流体中最主要的络合形态,普遍存在于多种类型 的矿床流体体系中。这一现象不仅验证了其在热 液条件下所具备的的高度稳定性,同时也表明它 是金在热液中迁移的主导物种。

4 金的迁移沉淀机制

金属元素在热液中常以络合物形式进行迁 移,因此金属的沉淀机制受制于络合物本身的稳 定性。通过模拟计算获得的数据表明,在大多数 岩浆热液和变质环境中,Au在热液中最稳定的络 合物为Au(HS)₂⁻、Au(HS)S₃⁻和Au(HS)⁻。虽然Au 在地壳中的迁移和沉淀可能是由不同的过程引起 的,但归根结底都与硫的行为有关。因此,流体在 演化过程中硫的可利用性、氧化还原状态和形态 的变化直接反映在金的赋存状态与迁移规律上。 当热液环境变化使体系中还原硫含量降低时,金 会从热液流体中析出并在合适的位置沉淀成矿 (黄诚和张德会,2013)。流体沸腾、流体混合、水 岩反应等机制在流体演化过程中很常见,这些现 象的发生会引起络合物失稳分解,造成不同类型 金络合物的溶解度降低(安芳和朱永锋,2011)。

流体沸腾在大多数浅成低温热液矿床普遍出

现且与矿化密切相关,会对金属的溶解度造成影 响(张达兵等, 2020)。Li H J et al.(2022)研究指 出,金和贱金属可以通过流体沸腾机制共同沉 淀。流体沸腾会导致体系温度、压力骤降,挥发性 气体大量溢出,尤其是运输金属重要的还原性硫 配体,造成Au、Ag等金属元素饱和。富含金属元 素的成矿热液在向上运移侵入到上地壳的过程 中,会进入断层、裂隙等构造通道,除了引起流体 沸腾,还会有大气降水或地下水的加入造成流体 混合。热的上升溶液与冷的地表水混合,会导致 流体稀释、氧化和冷却。这种物理化学条件的改 变,结合沸腾作用引起的挥发性组分逃逸,共同导 致体系中还原硫 HS⁻含量减少。S₃-对环境条件微 小变化的敏感性也增强了金的沉淀效率,大部分 金将通过Au(HS)2⁻和Au(HS)S3⁻的失稳进而沉淀。 另外,沉淀也很容易通过形成贱金属硫化物消耗 体系中的硫来实现(Heinrich, 2005; Kouzmanov and Pokrovski, 2012; Pokrovski et al., 2014)。 含 Au 的热液运移过程中会与围岩发生水岩反应,因 为赋矿围岩常存在一些含铁矿物,流体中的 H₂S 会与其反应生成硫化物, 驱动类似下方的化 学反应(反应式 2)向右进行。黄铁矿、磁黄铁矿 等矿物的形成会使流体中还原性硫含量降低,有 利于 Au 的沉淀(周琪等, 2024)。

 $\operatorname{FeCl}_{n}^{2-n} + 2\operatorname{H}_{2}S + 1/2\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{FeS}_{2} + 2\operatorname{H}_{2} + \operatorname{H}_{2}O + n\operatorname{Cl}^{-}(2)$

5 结论

(1) 热液中还原性硫的含量和温度是影响 Au 在热液中溶解度的关键因素,高温、富硫的热液 有利于 Au 的溶解。相比于 Cl⁻, HS⁻可以有效萃取 和运输大量的金, Au 的硫化氢络合物 Au(HS)₂⁻ 对环境变化不敏感,能稳定存在于绝大部分环境 下,并且占主导地位。

(2)混合配体络合物 Au(HS)S₃⁻的浓度与
S₃⁻浓度呈正相关,高温、富硫、偏氧化环境利于
S₃⁻与 Au(HS)S₃⁻存在。在这些条件下,Au(HS)S₃⁻
与 Au(HS)₂⁻共同构成金络合物的优势物种。
Au(HS)S₃⁻的存在显著增强了成矿流体在地质演

化过程中活化金的能力和运输效率。

(3)流体沸腾、流体混合、硫化作用等机制可 能会引起流体中 HS⁻和 S₃⁻含量显著降低,导致 Au 络合物失稳,从而实现 Au 的沉淀、富集。

参考文献:

- 安 芳,朱永峰.2011.热液金矿成矿作用地球化学研究综述 [J].矿床地质,30(5):799-814.
- 褚小磊. 2022. 吉黑东部陆缘中生代斑岩型铜成矿作用研 究 [D]. 吉林大学博士学位论文.
- 胡庆成,吕新彪,高 奇,刘 洪,朱 江,杨恩林.2012.热液金矿金 的溶解和迁移研究进展 [J]. 地球科学进展,27(8):847-856.
- 黄 诚,张德会.2013.热液金矿成矿元素运移和沉淀机理研 究综述 [J]. 地质科技情报,32(4):162-170.
- 蒋少涌,王 微.2022.战略性关键金属是如何发生超常富集 成矿的?[J]. 地球科学,47(10):3869-3871.
- 金咏洁,温书琪,王硕,李新宇,秦超,唐玉莹,张聚全.2022.山 西省义兴寨金矿孙庄岩体磷灰石与角闪石的氧逸度 计算[J].河北地质大学学报,45(4):13-19.
- 凌洪飞.2011.论花岗岩型铀矿床热液来源——来自氧逸度 条件的制约 [J]. 地质论评,57(2):193-206.
- 刘星成,许 婷,熊小林,李 立,李建威.2021.岩浆熔/流体中金 的溶解度:高温高压实验研究进展 [J]. 中国科学:地球 科学,51(9):1477-1488.
- 毛光武,曹亮,严卸平,舒文辉,祖俊龙,王波涛.2015.浅成低 温热液型金矿研究综述 [J]. 地质找矿论丛,30(1):121-132.
- 汤化伟,李 珍.2012.成矿金属元素的溶解性分析和测试技 术发展 [J]. 地质科技情报,31(1):137-142.
- 王京彬,王玉往,李庆哲,林寿洪,王晨昇,张会琼,李德 东.2024.造山型金矿容矿建造分类、成矿模式及找矿 勘查[J]. 地质学报,98(3):898-919.
- 王义天,刘俊辰,毛景文.2020.3 种主要类型金矿床成矿特 征、成矿条件及找矿意义 [J]. 黄金,41(9):12-21.
- 熊小林,刘星成,李 立,王锦团,陈 伟,阮梦飞,许 婷,孙众 星,黄芳芳,李建平,张 磊.2020.俯冲带微量元素分配行 为研究:进展和展望 [J]. 中国科学:地球科学,50(12): 1785-1798.
- 杨 航,秦克章,吴 鹏,王 峰,陈福川.2023.斑岩铜-钼-金矿 床:构造环境、成矿作用与控制因素 [J]. 矿床地 质,42(1):128-156.
- 杨颖,王佳新,张雪旎,袁顺达.2024.热液体系溶解度实验和

热力学计算方法在成矿过程模拟中的应用 [J]. 矿床 地质,43(1):71-85.

- 张达兵,查寿才,李勤美,刘建平,张武鹏,陈明贵.2020.云南 省普洱市金矿床成因类型 [J]. 矿产与地质,34(6): 1051-1061+1068.
- 周冠轩,王英滨,黄靖,张德会.2021.中低温成矿流体中氯配 合物和硫氢配合物在铜金属迁移中的行为 [J]. 地球 化学,50(4):354-364.
- 周 琪,彭惠娟,张云龙,罗泽雄,黄茂坤,毛星星,陈 曦.2024.云 南思茅银子山金多金属矿床成矿流体特征及演化 [J]. 矿物岩石地球化学通报,43(1):178-191.
- 周涛发,刘晓东,袁峰,赵勇,岳书仓.2000.安徽月山矿田成 矿流体中铜、金的迁移形式和沉淀的物理化学条件 [J]. 岩石学报,(4):551-558.
- 宗庆鑫,胡加昆,伍伟,肖静珊.2022.印度尼西亚 Ciemas 浅成低温热液型金矿矿物学特征分析 [J]. 现代矿 业,38(11):148-153+169.
- Brenan J M, Bennett N R, Zajacz Z. 2016. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 81: 1-87.
- Frimmel H. 2008. Earth's continental crustal gold endowment[J]. Earth and Planetary Science Letters, 267(1/2): 45-55.
- Hanley J J, Pettke T, Mungall J E, Spooner E T C. 2005. Investigations of the behavior and distribution of platinum and gold in silicate melt-brine mixtures at 1.5 kbar, 600 to 800 °C using synthetic fluid inclusions methods: a laser ablation ICPMS pilot study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 2593-2611.
- Heinrich C A, Candela P A. 2014. Fluids and ore formation in the Earth's crust[M]. //Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study[J]. Mineralium Deposita, 39(8): 864-889.
- Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures[J]. American Journal of Science, 267(7): 729-804.
- Helgeson H C. 1981. Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at high pressures and

temperatures[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 13: 133-177.

- Kouzmanov K, Pokrovski G S. 2012. Hydrothermal Controls on Metal Distribution in Porphyry Cu (-Mo-Au) Systems[M]. // Hedenquist J W, Harris M, Camus F, eds. Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe. Special Publication of Society of Economic Geologists: 573-618.
- Kulik D A, Wagner T, Dmytrieva S V, Kosakowski G, Hingerl F F, Chudnenko K V, Berner U. 2013. GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes[J]. Computational Geosciences, 17: 1-24.
- Lai F, Zou S H, Xu D R. 2022. Silver complexation in chlorine-and sulfur-rich hydrothermal fluids: Insight from ab initio molecular dynamics simulations[J]. Chemical Geology, 589: 120684.
- Li H J, Wang Q F, Weng W J, Dong C Y, Yang L, Wang X, Deng J. 2022. Co-precipitation of gold and base metal sulfides during fluid boiling triggered by fault-valve processes in orogenic gold deposits[J]. Ore Geology Reviews, 149: 105090.
- Liu W H, Etschmann B, Testemale D, Hazemann J L, Rempel K, Müller H, Brugger J. 2014. Gold transport in hydrothermal fluids: Competition among the Cl⁻, Br⁻, HS⁻ and NH₃(aq) ligands[J]. Chemical Geology, 376: 11-19.
- Mei Y, Liu W H, Brugger J, Guan Q S. 2020. Gold solubility in alkaline and ammonia-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 291: 62-78.
- Mei Y, Sherman D M, Liu W H, Brugger J. 2013. Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 102: 45-64.
- Pitzer K S. 1983. Dielectric constant of water at very high temperature and pressure[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 80(14): 4575-4576.
- Pokrovski G S, Akinfiev N N, Borisova A Y, Zotov A V, Kouzmanov K. 2014. Gold speciation and transport in

geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling[J]. Geological Society, London, Special Publications, 402(1): 9-70.

- Pokrovski G S, Dubessy J. 2015. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃⁻ in hydrothermal fluids[J]. Earth and Planetary Science Letters, 411: 298-309.
- Pokrovski G S, Kokh M A, Guillaume D, Borisova A Y, Gisquet P, Hazemann J L, Lahera E, Net W D, Proux O, Testemale D, Haigis V, Jonchiere R, Seitsonen A P, Ferlat G, Vuilleumier R, Saitta A M, Boiron M C, Dubessy J. 2015. Sulfur radical species form gold deposits on Earth[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(44): 13484-13489.
- Richards J P. 2009. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere[J]. Geology, 37(3): 247-250.
- Seward T M. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions[J]. Geochimica et cosmochimica Acta, 37(3): 379-399.
- Stefánsson A, Seward T M. 2003. Stability of chloridogold (I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600 °C and from 500 to 1800 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(23): 4559-4576.
- Wagner T, Kulik D A, Hingerl F F, Dmytrieva S V. 2012. GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models[J]. Canadian Mineralogist, 50: 1173-1195.
- Williams-Jones A E, Bowell R J, Migdisov A A. 2009. Gold in solution[J]. Elements, 5: 281-287.
- Yin Y W, Zajacz Z. 2018. The solubility of silver in magmatic fluids: Implications for silver transfer to the magmatic-hydrothermal ore-forming environment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 238: 235-251.
- Zhong R C, Brugger J, Chen Y J, Li W B. 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids[J]. Chemical Geology, 395: 154-164.
- Zotov A V, Kuzmin N N, Reukov V L, Tagirov B R. 2018. Stability of AuCl₂⁻ from 25 to 1000 °C at Pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization[J]. Minerals, 8(7): 286.