

·矿产资源·

黑龙江三道湾子金矿一种新的结晶质 Au-Te 化合物

许 虹, 余宇星, 高 燊, 田 竹, 吴祥珂, 杨利军, 王秋舒, 孙 逸

XU Hong, YU Yu-xing, GAO Shen, TIAN Zhu, WU Xiang-ke,

YANG Li-jun, WANG Qiu-shu, SUN Yi

中国地质大学 (北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083

School of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

摘要: 化合物 Au_2Te 产于黑龙江省三道湾子金矿含金石英脉的碲化物脉中, 呈球状 (20~35 μm) 分布在碲金银矿裂隙中, 由碲金矿“外皮” (2.5 μm) 包裹。 Au_2Te 球体可独立存在也可为多个球体由“外皮”的碲金矿细脉相连呈串珠状, 其内部有时见有团粒状或不规则状自然金。 该物质在反光镜下具弱非均质性, 与相邻矿物界线清楚。 探针测得该化合物化学成分稳定, 计算化学式为 $(\text{Au}_{0.85}\text{Ag}_{0.1})_2\text{Te}_{1.00} \sim (\text{Au}_{0.95}\text{Ag}_{0.09})_2\text{Te}_{1.00}$, 简化化学式为 Au_2Te 。 据 XRD 分析结果, 其强峰为 2.3510、2.0730、2.9316、3.0191, 与数据库对比无此类矿物。 认为 Au_2Te 是一种新的 Au-Te 晶质体的化合物, 很有可能是一种新矿物, 是碲金矿和自然金 2 种矿物反应的产物。

关键词: 三道湾子金矿; 碲化物; 晶质体; Au_2Te

中图分类号: P618.51; P618.83

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2011)11-1779-06

Xu H, Yu Y X, Gao S, Tian Z, Wu X K, Yang L J, Wang Q S, Sun Y. A new crystalline compounds of Au-Te in Sandaowanzi gold deposit, Heilongjiang Province. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(11): 1779-1784

Abstract: Compound Au_2Te was found in auriferous quartz vein in Sandaowanzi gold deposit, Heilongjiang Province. The compound is round sphere (20~35 μm), surrounded by calaverite “wrapper” (2.5 μm) in the fracture of petzite. The round sphere sometimes exists independently, and sometimes several Au_2Te spheres are linked together by calaverite fine vein from “wrapper”. The compound has weak anisotropy according to the observation under the reflecting microscope and boundary with surrounding minerals is clear. Within the sphere there may be smaller gold. The chemical composition range of the compound is $(\text{Au}_{0.85}\text{Ag}_{0.1})_2\text{Te}_{1.00} \sim (\text{Au}_{0.95}\text{Ag}_{0.09})_2\text{Te}_{1.00}$, the simplified is Au_2Te , and its composition is stable. According to the results of XRD, the strong peaks are 2.3510, 2.0730, 2.9316, 3.0191, and there are no such minerals by comparing with the data base. Therefore, Au_2Te is a new Au-Te crystalline compound, probable a new kind of mineral. Au_2Te derives likely from reaction of Au_2Te and native gold.

Key words: Sandaowanzi gold deposit; telluride; crystalline compound; Au_2Te

黑龙江省三道湾子金矿是近年发现的典型的碲化物型浅成中低温热液金矿床。该矿床金储量的 90% 以上是碲化物金, 局部金品位高达 20000×10^{-6} , 为国内外首例独立的碲化物型金矿^[1]。该矿床金银碲化物种类丰富, 已发现有碲金矿、斜方碲金矿、碲金银矿、针碲金银矿、碲银矿、六方碲银矿、碲铅矿、碲汞矿。本次研究在碲化物矿物集合体中发现了一

种新的 Au-Te 化合物—— Au_2Te 。该化合物是否是一种新矿物及其与金矿化的关系值得深入研究。

目前查阅文献和矿物数据库均未见 Au_2Te 作为已定名矿物的报道和矿物学资料。早在 19 世纪 Margottet^[2] 和 Brauner^[3] 曾在碲的合金研究中提及有 Au_2Te 化合物的存在, 但其他学者如 M.C.Sneed 等认为那是天然矿物——碲金银矿 (AuAg_3Te_2)。Cabri^[4]

收稿日期: 2011-10-22; 修订日期: 2011-10-24

资助项目: 中国地质调查局地质调查项目《含碲金矿床矿物特征和碲金成矿机理研究》(编号: 1212011121083) 和国土资源部公益性行业科研专项《几类重要矿床蚀变类型、识别标志及其与矿化关系研究》(编号: 200811011)

作者简介: 许虹 (1958-), 女, 教授, 从事矿物岩石、矿床专业教学和科研工作。E-mail: hongxu88@126.com

利用 Au-Ag-Te 三元组分进行人工合成实验,成功地合成了碲金矿(AuTe_2)、斜方碲金矿($(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$)和亮碲金矿(Au_2Te_3),但不见 Au_2Te 。Okamoto 等^[5]在对 Au-Te 系列矿物相平衡和晶体结构作了较全面系统的总结,也未提及存在 Au_2Te 。

目前国外金矿床及其它矿床均未见有关 Au_2Te 的报道。中国河北东坪金矿有“未知矿物 Au_2Te ”和多种氧碲金矿物的存在^[6-7],但 Au_2Te 的显微图片、形态、产状和成因未见详细描述, Au_2Te 与其它矿物的环带结构不同于本研究。四川大水沟多金属矿床中虽有大量碲的矿物出现,但未见 Au_2Te 的产出^[8]。本研究组在三道湾子金矿矿石矿物中发现有 Au_2Te 化合物的形态、环带结构、赋存状态、成因等方面不同于前人在河北东坪金矿发现的“未知矿物 Au_2Te ”。本研究在充分的光学显微镜工作的基础上,采用扫描电镜、电子探针和微区 XRD 对三道湾子金矿的 Au_2Te 进行了深入的矿物学研究,特别是对测试数据进行剔除处理,数据真实可靠。同时对三道湾子金矿 Au_2Te 的成因进行了初步探讨。

1 矿床地质概况和样品采集

黑龙江省三道湾子金矿床位于大兴安岭东端,赋矿围岩为下白垩统塔木兰沟组粗面安山岩和粗面安山质火山角砾岩。区域构造主要受滨太平洋构造的控制,以发育 NE 向断裂构造为主,受局部次级构造应力场的控制,矿区主要发育 NWW 向和近 EW 向断裂构造,其中 NW 向的张性断裂系统为容矿构造^[9]。

矿床中主要含金载体为石英脉,其次为硅化粗面安山岩。含金石英脉产于下白垩统塔木兰沟组粗面安山岩和粗面安山质火山角砾岩中(图 1)。矿体形态以脉状、透镜状为主,主体倾向 NE20~40°,倾角 58~77°,深部倾角变缓,最小时只有 30°。由地表至 210m 中段、170m 至 90m 中段,出现 2 处高品位富矿段,尤以 130m 中段最富,金品位的变化大,从低于 1×10^{-6} ~ 20000×10^{-6} 。该矿床矿石矿物主要为金、银碲化物矿物。碲化物为载金矿物,该矿床金的 90%源于金-碲的化合物,而非自然金矿物。

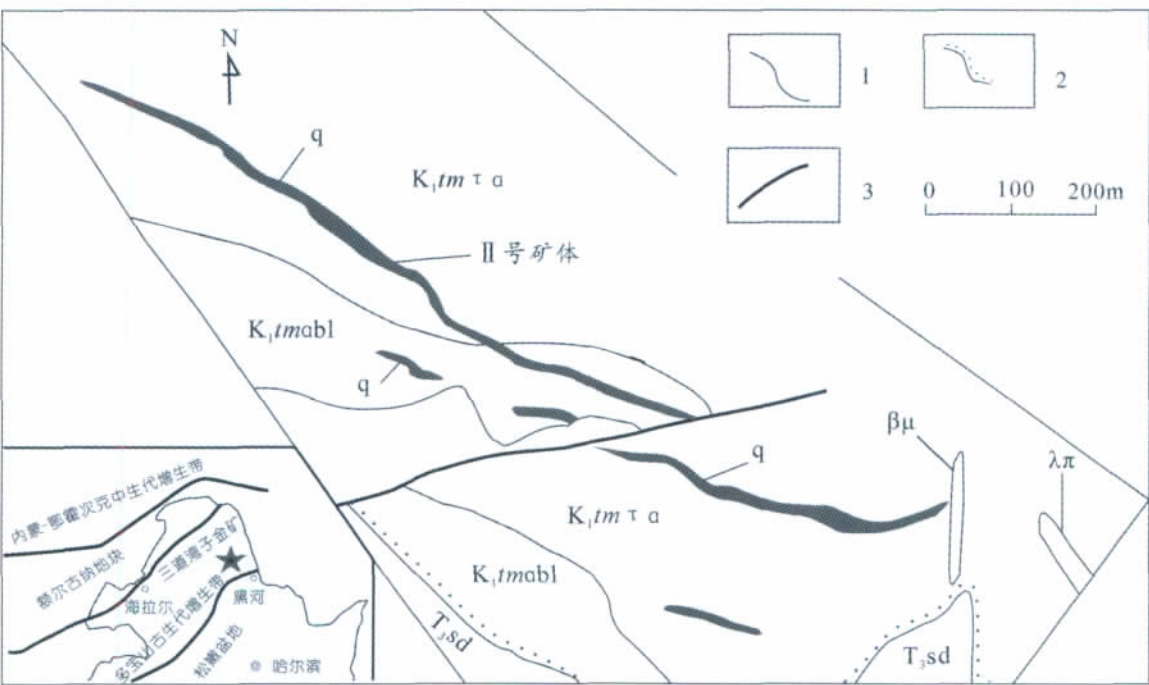


图 1 三道湾子岩金矿区地质图^[9]

Fig. 1 Geological map of Sandaowanzi gold ore district

$K_1tm\tau a$ —下白垩统塔木兰沟组粗面安山岩; K_1tmabl —塔木兰沟组粗面安山质火山角砾岩; T_{3sd} —三道湾子单元;
 $\lambda\pi$ —流纹斑岩; $\beta\mu$ —辉绿玢岩; q —石英脉;1—地质界线;2—不整合界线;3—断层

富金银碲化物矿石类型集中出现于 130m 和 90m 中段。矿石类型主要有 2 种:浸染状和脉状。浸染状矿石主要为碲银矿和碲金银矿矿物集合体,分布于石英脉中,常与硫化物(如黄铜矿、黝铜矿、方铅矿和闪锌矿)共生,品位 $0.37\times10^{-6}\sim84.58\times10^{-6}$ 。脉状矿石富含碲化物矿物,多种碲化物矿物集合体呈脉状分布于石英脉中,矿物成分以碲金银矿和针碲金银矿为主,局部可见斜方碲金矿、碲金矿、自然金及新的金-碲化合物 Au_2Te 。脉状碲金矿物的大量出现是金矿的富矿部位,金品位可高达 20000×10^{-6} 。

本次研究样品采自于三道湾子金矿富矿部位 130m 中段 23 穿脉的脉状矿石中,即富矿矿石中。

2 Au_2Te 显微镜下的特征及其硬度

在 130m 中段 23 穿脉样品 130cm23-13 和 130cm23-15 脉状矿石光片中见有多粒 Au_2Te 。

形态:镜下在不同样品中所见到的 Au_2Te 均赋存在碲金银矿裂隙中(图版),呈圆球状,外部被碲金矿“外皮”包裹,被“外皮”包裹的 Au_2Te 圆球粒度多为 20~35 μm 。 Au_2Te 圆球可孤立地赋存在碲金银矿中,也可多个圆球由“外皮”碲金矿延伸出来的细脉相连呈串珠状(图版 -a、b)分布于碲金银矿中,单个圆球碲金矿外围也具有向外伸展的碲金矿细脉。每个 Au_2Te 圆球均具碲金矿“外皮”,二者边界清晰,碲金矿“外皮”厚度均匀,几乎相等(约 2.5 μm)。“外皮”包裹的核心成分有 2 种:①核心部分为单一的 Au_2Te (图版 -a、b、c),②核心部分为 Au_2Te 和少部分自然金,后者被前者包裹(图版 -d、e、f)。

光学和物理性质: Au_2Te 圆球在反光显微镜下颜色为淡黄色,呈弱非均质性,浅淡黄色—浅蓝绿色,无双反射和内反射,无明显多色性,粒度为 15~35 μm (图版 -a、b)。测得纳米硬度为 2.577GPa,根

据其光片中 Au_2Te 与其它矿物的相对突起,判断其摩氏硬度为 2~3。

3 Au_2Te 的化学成分

因 Au_2Te 粒度极其细小,无法挑出单矿物颗粒进行化学分析,故采用电子探针。测试由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针仪器 JXA-8230 完成。测试条件:加速电压 20kV;电流 20nA;束斑直径 5 μm 。所用标样: Au 标样 Pd/Au 合金;Ag 标样 AgS; Te 标样 HgTe;Fe、Cu 和 S 标样为 CuFeS₂;As、Sb、Pb 和 Zn 分别为 FeAsS、Sb₂S₃、PbS 和 ZnS。

电子探针束斑直径 5 μm ,明显小于 Au_2Te 颗粒,测试结果可信。分析结果(表 1)显示,化合物 Au_2Te 中 Te 的含量为 24.773%~26.144%,平均 25.385%,Au 的含量为 68.388%~72.345%,平均为 70.207%,Ag 的含量为 3.694%~4.202%,平均为 4.018%,同时还含少量的 Bi 元素。计算得到化学式 $(Au_{0.85}Ag_{0.1})_2Te_{1.00}\sim(Au_{0.95}Ag_{0.09})_2Te_{1.00}$,简化为 Au_2Te 。

4 Au_2Te 扫描电镜特征

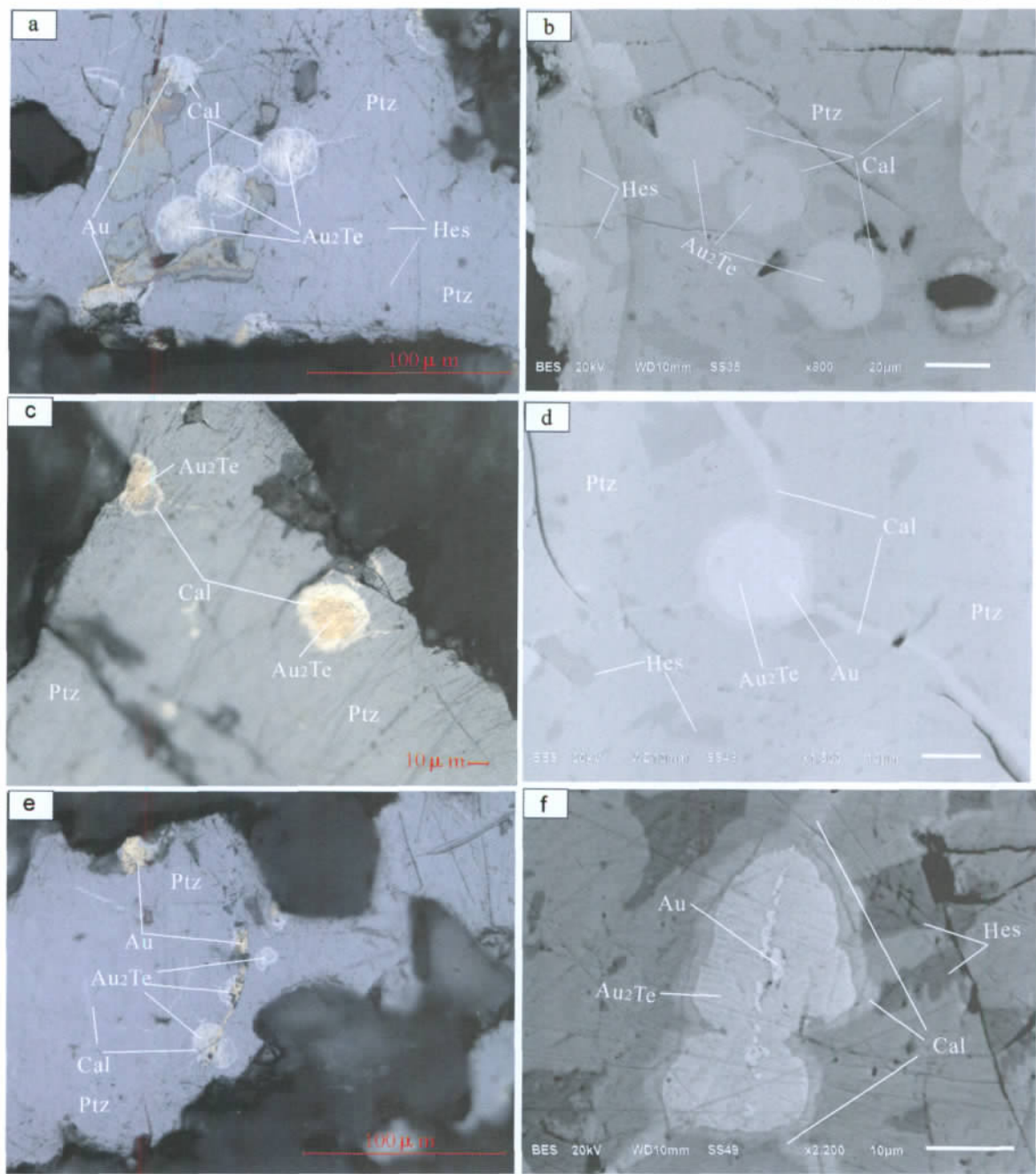
扫描电镜背散射图像中 Au_2Te 为亮白色,亮度仅低于自然金,明显高于碲金矿(图版 -b、d、f),三者边界清晰。

为进一步探讨化合物 Au_2Te 的形态、化学成分及其相关化合物的元素变化规律,笔者采用扫描电镜对样品进行面扫描分析。图版 是 2 个 Au_2Te 圆球样品单一元素的面扫描图,结果表明:①清晰显示出化合物 Au_2Te 明显区别于碲金矿和自然金,相互间界线清楚,化合物内部成分分布均匀;② Au_2Te 中 Au 的含量明显高于“外皮”的碲金矿和其外部的碲金银矿和碲银矿,同时又低于自然金;③Te 的含量则明显低于旁边的碲金矿和碲金银矿。

表 1 化合物 Au_2Te 的电子探针分析结果
Table 1 Electron probe analytical results of Au_2Te

点号	Te	S	Hg	Ag	Bi	Co	Ni	Au	Fe	Cu	Zn	Total	化 学 式	理论式
1	25.085	-	-	4.019	0.592	-	-	70.72	0.007	-	-	100.423	$(Au_{0.91}Ag_{0.09})_2Te_{1.00}$	Au_2Te
2	26.144	-	-	4.202	0.673	-	0.013	68.388	-	-	-	99.42	$(Au_{0.85}Ag_{0.10})_2Te_{1.00}$	Au_2Te
3	25.784	-	-	4.022	1.385	-	-	69.73	-	-	-	100.921	$(Au_{0.88}Ag_{0.09})_2Te_{1.00}$	Au_2Te
4	25.141	-	-	3.694	1.149	-	-	69.851	0.011	-	-	99.846	$(Au_{0.90}Ag_{0.09})_2Te_{1.00}$	Au_2Te
5	24.773	-	-	4.152	1.326	-	-	72.345	0.015	-	-	102.611	$(Au_{0.95}Ag_{0.09})_2Te_{1.00}$	Au_2Te

图版 I Plate I



Cal—碲金矿;Ptz—碲金银矿;Au—自然金;Hes—碲银矿。其它说明见正文

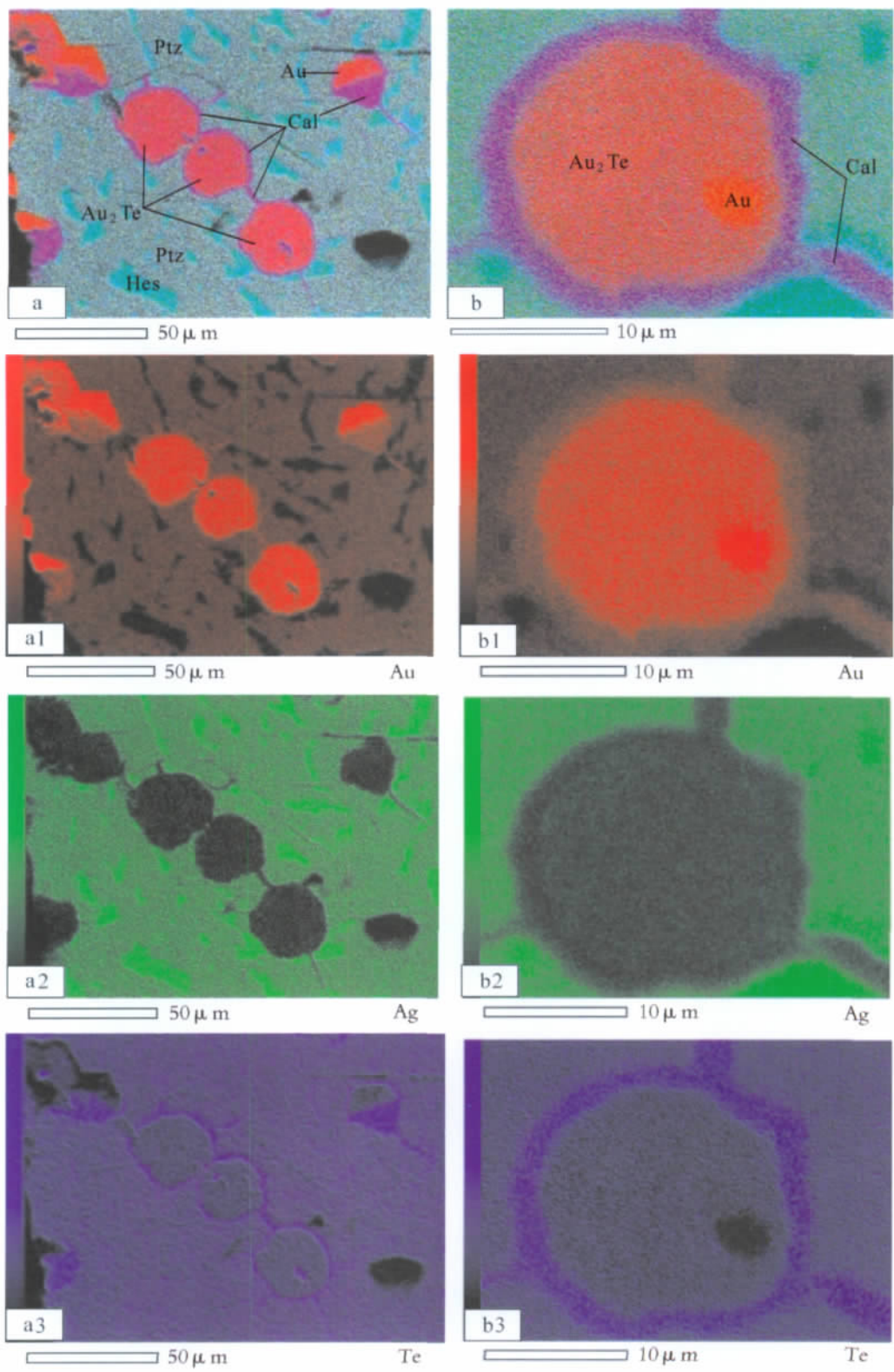
5 XRD 分析

因 Au₂Te 的粒度仅约 20μm，无法进行常规的 X-ray 粉晶和单晶衍射分析制样，故采用微区 XRD 方法在薄片上直接进行物相分析。该项分析由中南大学 XRD 实验室谷湘平教授亲自测试完成。仪器

为理学 D/max Rapid IIR 18kW 旋转阳极微区衍射仪；工作条件：48kV,250mA；X 射线束径：30μm；照射时间：2h；2θ 范围：20~160°；D 值测量准确度：优于 0.001Å。

通过对多处多粒 Au₂Te 颗粒进行测试，直接测得的结果再扣除相邻粒度大得多的矿物碲金银矿和

图版 II Plate II



a1、a2、a3 为同一样品的 Au、Ag、Te 单一元素面扫描图,a 为 a1、a2、a3 的合成图;b1、b2、b3 为同一样品 Au、Ag、Te 单一元素面扫描图,b 为 b1、b2、b3 的合成图。Cal—碲金矿;Ptz—碲金银矿;Au—自然金;Hes—碲银矿

碲银矿(由于 X 射线束径为 $30\mu\text{m}$, 在该范围内碲金矿、自然金含量相对 Au_2Te 含量少得多, 可以忽略)的衍射线, 结果表明多颗粒的测试数据重复性好, 最终得出 Au_2Te 的 XRD 峰值为 2.3510、2.0730、2.9316、3.0191。以上测得的 XRD 数据与数据库对比无对应的矿物。

三道湾子金矿 Au_2Te 化合物的 XRD 数据与田澍章等^[6]描述的东坪金矿的“未知矿物 Au_2Te ”只有 1 个数据吻合, 与蔡长金^[7]描述的含氧碲金矿物 XRD 值(1.787、1.705)明显不同, 显然三道湾子金矿的 Au_2Te 化合物不是氧化物。

6 结论与讨论

6.1 讨论

有关 Au_2Te 的文献, 国外只有 1 篇在合成实验中提及并受到其他学者怀疑, 国内只有东坪金矿发现有“未知矿物 Au_2Te ”。三道湾子金矿的 Au_2Te 的一些数据、微观形态, 特别是赋存状态、成因与东坪金矿明显不同。

根据三道湾子金矿 Au_2Te 的产状及其化学成分特征, 笔者初步认为 Au_2Te 是后期碲金矿与早期独立矿物自然金反应的产物。因裂隙产生在碲金银矿中, 碲金矿与早期形成的碲金银矿不反应, 故外部首先结晶形成圆球最外部宽度相等的“外皮”, 没结晶的碲金矿矿液继续与早期的自然金矿物反应生成了圆球内核—— Au_2Te , 其反应化学式为: $\text{AuTe}_2 + 3\text{Au} \rightarrow 2\text{Au}_2\text{Te}$ 。当自然金含量充分时, 反应后圆球内核残留自然金矿物, 形成 3 种组分的圆球——碲金矿外皮、 Au_2Te 和自然金; 反之, 内核无自然金, 碲金矿“外皮”仅包裹 Au_2Te 。

因 Au_2Te 在金矿中分布不均, 含量极少, 粒度细小(约 $30\mu\text{m}$), 研究晶体结构和元素化学价态常用的测试方法透射电镜和 X 光电子能谱都有制样困难的问题, 还在进一步的探索中。

6.2 结论

(1) Au_2Te 的产状: 含金石英脉的碲化物脉中, 分布于碲金银矿矿物裂隙中, 呈球状, 由碲金矿“外皮”包裹, 圆球可独立存在也可为多个球体由“外皮”的碲金矿细脉相连呈串珠状, 单个含 Au_2Te 碲金矿

球体外部也存在由“外皮”向外延伸的细脉。 Au_2Te 内部有时见有团粒状或不规则状自然金。

(2) Au_2Te 为独立稳定的化合物, 无论是光学显微镜还是扫描电镜都显示其与相邻矿物界线清楚、光性稳定、特征明显。

(3) Au_2Te 为晶质体。 Au_2Te 化合物在反光镜下显示为弱非均质性、XRD 测试得到确定的衍射峰值, 说明 Au_2Te 是晶质体。

(4) 该化合物经剔除相邻已知矿物干扰后, XRD 测试结果可靠, 峰值为 2.3510、2.0730、2.9316、3.0191。

综上所述, 认为 Au_2Te 是一种新的 Au-Te 晶质体的化合物, 很有可能是一种新矿物。

致谢: 本研究得到黑龙江省地勘局局领导、地勘处于援帮处长、地质调查研究总院齐齐哈尔分院王洪波总工程师和吕军高级工程师的指导, 同时得到三道湾子金矿领导的支持, 中南大学谷湘平教授在 XRD 测试方面给予帮助, 还得到中国地质大学(北京)岩石矿物教研室李胜荣教授、孙岱生教授的指导, 谨此一并表示诚挚的谢意。

参考文献

- [1] Liu J L, Bai X D, Zhao S J, et al. Geology of the Sandaowanzi telluride gold deposit of the northern Great Xing'an Range, NE China: Geochronology and tectonic controls[J]. J. Asian Earth Sci., 2011, 41: 107-118.
- [2] Margottet J. Researches on Sulfur, Selenium, and Tellurium Alloys[J]. Ann. Sci. Ecole. Norm. Suppl., 1879, 8: 247-298.
- [3] Brauner B. Experimental Investigations on the Periodic Rule[J]. Monatsch. Chem., 1889, 10: 411-457.
- [4] Cabri L J. Phase relations in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance[J]. Econ. Geol., 1965, 60: 1569-1609.
- [5] Okamoto H, Massalski T B. The Au-Te (Gold-Tellurium) System[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1984, 5: 172-177.
- [6] 田澍章, 李秀梅. 河北省东坪金矿几种新金矿物的初步研究[J]. 黄金地质, 1995, 1(1): 61-67.
- [7] 蔡长金. 东坪金矿床中几种含氧金矿物的发现[J]. 黄金地质, 1996, 2(3): 57-65.
- [8] 银剑钊, 周剑雄, 杨百川, 等. 世界首例独立碲矿床: 中国四川石棉县大水沟碲矿的矿床地质特征[J]. 地学前缘, 1994, (1): 241-243.
- [9] 刘宝山, 吕军. 黑河市三道湾子金矿床地质、地球化学和成因探讨[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(4): 481-485.