

东坪碲金矿的次生氧化与溶解*

Oxidation and Dissolution of Calaverites in Dongping Gold Deposit Under Supergene Conditions

张佩华¹ 朱金初¹ 赵振华² 卢 龙¹ 刘 笛³

(1 南京大学地球科学系成矿作用研究国家重点实验室, 南京 江苏 210093; 2 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3 南京大学现代测试中心, 南京 江苏 210093)

Zhang Peihua¹, Zhu Jinchu¹, Zhao Zhenhua², Lu Long¹ and Liu Di³

(1 Department of Earth Sciences of Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 2 Guangzhou Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3 Modern Analyses Center of Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

摘 要 从东坪式金矿中挑选 Au、Te 丰度及其比值较典型的富 Te 金矿石, 运用电子显微镜、激光拉曼等手段系统观察了不同产状碲金矿及其次生碲含氧盐及其混合物的特征, 认为碲金矿的次生变化受寄主硫化物矿物的影响, 表现出不同的氧化、溶解行为, 对造成矿石 Te/Au 比的“异常”有一定的影响。

关键词 碲金矿 氧化 溶解 东坪金矿

1 前 言

碲金矿是浅成热液 (epithermal) 金矿床的特征矿物, 甚至是主要的载金矿物 (R.W. 博伊尔, 1979; 聂凤军等译, 1997), 在我国的构造蚀变岩型、石英脉型、矽卡岩和碱性岩类金矿中均有报道 (蔡长军等, 1994), 构成典型 Te-Au 组合的首推东坪式特大型金矿 (中国人民武装警察部队黄金指挥部著, 1996)。

碲金矿的氧化溶解在上世纪 60 年代就引起注意, 但研究程度较低。一般认为, 碲金矿的氧化使金得到释放与就地次生富集; 碲形成氧化物、亚碲酸盐或碲酸盐的混合物沉淀, 不会产生新的次生矿物, “原生矿石”与“氧化矿石”间碲含量未发生变化 (R. W. 博伊尔, 1979)。李九玲等 (2001) 总结了东坪金矿的“芥末金”类型与产出特征, 认为组成“芥末金”的碲含氧盐、次生金为碲金矿的次生作用的就地残留产物。由于缺乏对原生碲化物与“芥末金”类型的关系研究, 以及矿石之间碲、金品位和 Te/Au 比的系统对比, 该模式没有进一步讨论碲金矿氧化溶解过程对矿石碲、金品位和 Te/Au 比的可能影响。

笔者从东坪式金矿中挑选 Au、Te 丰度及其比值较典型的富 Te 金矿石, 系统观察了不同产状碲金矿及其次生碲含氧盐及其混合物的特征, 揭示了碲金矿的次生氧化、溶解的多样性与影响因素, 并讨论了对矿石 Te/Au 比“异常”的可能影响。

2 矿床地质地球化学特征

东坪金矿位于华北克拉通北缘的水泉沟碱性杂岩南部内接触带, 由 9 个相互平行、NNE-NE 向的矿化带组成, 其中 1-70 号矿体占总储量的首位。该矿体以一系列北北东走向的石英脉、石英-钾长石脉为中心, 包括两翼石英细脉或网脉带; 在走向和延深方向上局部过渡到以钾化、硅化蚀变带构成的矿体。矿体长度

* 本文得到国家自然科学基金项目 (49633110)、南京大学博士后基金和南京大学现代测试中心测试基金的联合资助
第一作者简介 张佩华, 男, 1963 年生, 博士, 从事金矿地质与岩石地球化学研究。

超过 1300 m, 宽度几十米至 500 m, 延深超过 800 m。

在 6 个不同高程采集含石英脉(带)样品, 在 3 个水平中段上采集穿越主矿脉的短剖面矿石样品, 此外, 还采集典型蚀变岩型矿体的钻孔样品作为对比。系统测定所有样品的 Au、Te、Se, 部分矿石、蚀变岩及其组成矿物的常量、微量元素。在此基础上, 选择具有不同金、碲品位和 Te/Au 比的矿石磨制光薄片。部分典型样品特征见表 1。

由表 1 和矿石的金、碲品位统计结果显示: ①碲产于含金石英脉型矿体, 并在金矿化中心富集, 形成显著正相关关系(张佩华等, 2001), 而非“上碲下金”(Zhang Z C et al, 1995)关系; ②碲在原生石英脉矿石中主要呈微米级的 Au、Ag、Pb、Bi 的碲化物独立矿物, 包括碲金矿、碲金银矿、碲银矿、碲铅矿、碲铋矿、自然碲等; ③碲金矿为本区碲化物的最主要形式, 并与碲金银矿、自然金构成金的富矿石; ④石英脉型矿体的硫化物-石英主脉的矿石 Au、Te 品位及其比值的“异常波动”, 除与碲金矿的减少和 Ag、Bi 碲化物的相对富集外, 与矿石氧化程度明显对应(表 1)。

表 1 东坪金矿石的地质特征和 Au、Te 丰度

采样号	寄主矿物	原生金、碲矿物	次生金、碲矿物	$w_{Au}/10^{-6}$	$w_{Te}/10^{-6}$
97-08	石英 黄铁矿(带褐铁矿边) 方铅矿	自然金 碲金矿	次生金 铅碲酸盐	66.98	70.80
97-11	石英 黄铁矿 方铅矿	自然金 碲金矿	次生金	65.05	63.40
97-15	石英 黄铁矿 方铅矿	自然金 碲金矿	次生金 铅碲酸盐	22.84	23.60
97-23	石英 黄铁矿 方铅矿	自然金 碲金矿	次生金	27.10	19.00
97-56	黄铁矿 赤铁矿 磁铁矿	碲铋矿 碲铋铅矿	铋碲酸盐	1.16	25.20
97-14	石英 黄铁矿 闪锌矿 褐铁矿	自然金 碲银矿	次生金 锌碲酸盐	17.04	54.20
97-10	石英 黄铁矿 褐铁矿 赤铁矿	自然金 碲金矿	芥末金 次生金	54.98	18.20
97-46	赤铁矿 磁铁矿		次生金	4.72	1.00

注: 金的测试方法为原子吸收, 碲为流动注射—原子荧光法测试。

3 碲金矿及其氧化溶解产物

东坪原生矿石中的碲金矿与自然金、碲金银矿、黄铜矿构成连生体, 并以微米级单体或连生体包裹在黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和石英表面或孔洞。碲金矿的次生产物包括次生金、芥末金, 以及 Pb、Zn、Fe 的碲氧盐及其混合物, 其中包括新发现的碲锰锌石的锌端元 ($Zn_2[Te_3O_8]$)。此外, 黄铁矿的褐铁矿化、赤铁矿化是矿石中硫化物的最常见次生产物。它们的详细描述见文献(中国人民武装警察部队黄金指挥部著, 1996; 张佩华, 2000^①)。现将典型产状碲金矿及其次生矿物、混合物的特征分述如下。

3.1 碲金矿±碲金银矿

碲金矿±碲金银矿组合与自然金、黄铁矿、方铅矿零星赋存于石英裂隙、孔洞。未观察到伴生的碲含氧盐与方铅矿的氧化, 代表次生变化较弱的少硫化物钾长-石英脉型 Te-Au 矿石, 即 Te/Au 比值在“正常”范围的样品(表 1)。

3.2 碲金矿±碲金银矿+自然金

碲金矿±碲金银矿+自然金组合为石英脉型矿石内碲金矿的最常见组合, 赋存在黄铁矿孔洞、裂隙和表面。黄铁矿沿裂隙、边沿和孔洞发生强烈的褐铁矿化与面状的赤铁矿化。在碲金矿、褐铁矿的表面分布有多孔状次生自然金(照片 1), 微量的粉末状次生金与褐铁矿的混合物(即文献所称的“芥末金”), 碲发生一定距离的迁移, 并在黄铁矿、褐铁矿边缘形成 Pb、Fe 碲酸盐沉淀(张佩华等, 2000)。即碲金矿的次生变化表现为金的残留加富, 碲发生不同程度的迁移, 最终将整个碲金矿风化成蜂窝状的次生金(照片 2)。它

①张佩华, 2000. 东坪式金矿床碲的元素地球化学. 中科院广州地球化学研究所博士论文.

们的主成分特征见表 2。

表 2 碲金矿表面次生金及其混合物的电子探针主成分 ($w_B/\%$)

点 号	产 状	Au	Ag	Te	Fe	S	Bi	Pb
10-6	碲金矿表面褐色	53.95	0.91	0.55	17.15		0.35	
10b-3	碲金矿表面多孔状	76.52	3.61	3.01	0.45	0.02	0.84	0.65
10-4	蜂窝状次生金	88.52	2.12	0.05	4.64	0.05	0.60	

南京大学成矿作用研究国家重点实验室分析, 分析仪器及其条件见文献^①

前人 (R. W. 博伊尔, 1979) 认为该过程的反应式为:



但是, 碲金矿的电化学溶解最新实验结果显示 (Salinas et al, 1998), 上述强氧化剂参与的反应往往会使产物 H_2TeO_3 在碲金矿表面沉淀, 从而阻止氧化、溶解的进一步进行。实际上, 矿石氧化过程中黄铁矿的边缘的大量 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对较自由氧丰富得多, 且形成的 E_h -pH 场 (约 0.5 V) 更有利于碲金矿氧化形成可溶的 HTeO_2^+ 迁移。同时也解释了次生金与褐铁矿的密切共生关系。

值得提出的是, 在 Te/Au 比高异常的样品中发现大量自然金与针铁矿的均匀混合物 (照片 3), 根据光学特征判断, 属于李九玲等 (2001) 所称的“铁芥末金”。但它们主要赋存在强烈褐铁矿化的黄铁矿裂隙或黄铁矿-石英边界, 远离碲金矿, 其不规则的形态显示被动充填的特征。它们的主成分见表 3。由表 3 可见, 本文发现的“芥末金”含 Ag、Te 和其它杂质极微, 与碲金矿氧化残留成因的“芥末金”明显不同, 大部分粒度小于扫描电镜的分辨范围, 推测以亚微米至纳米粒度分布在针铁矿的晶格, 为金、铁胶粒共同沉淀所致。

表 3 “东坪式”金矿铁的含水氧化物与金混合物化学组成的电子探针结果 ($w_B/\%$)

测 点	产状描述	S	Cu	Se	Fe	Ag	Te	Au	Bi	总和
10-05	褐铁矿边与石英脉连生	0.004	0.269	0.000	19.748	0.922	0.391	62.045	0.220	83.599
10-08	黄铁矿氧化晕中	0.000	0.135	0.018	21.111	1.464	1.044	57.101	0.549	81.422
10gb4-1	具有针铁矿光学特征, X 粉晶				21.100	0.910	0.260	50.830		73.100
10gb4-2	照相显示自然金与针铁矿				20.880	1.130	0.310	50.750		73.070
10gb4-3	的谱线, 扫描电镜显示自				23.230	0.960	0.260	47.410		71.860
10gb4-4	然金与针铁矿的混合物				22.660	1.020	0.120	52.810		76.610

测试仪器、条件见文献^①, 空白表示低于检出限。

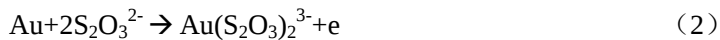
3.3 方铅矿/闪锌矿+碲金矿

碲金矿通常呈方铅矿的出溶包裹体或共生矿物赋存在黄铁矿晶隙、边缘或石英裂隙, 为硫化物石英脉型矿石中碲金矿的典型产状 (照片 4)。本类产状碲金矿的次生产物包括 Pb、Zn 的亚碲酸盐、多碲酸盐或它们的混合物, 以及少量微米级次生自然金分布在碲的含氧盐表面。根据碲含氧盐、次生金的相对出露面积, 说明本产状的碲金矿氧化产物与寄主矿物密切相关^②: 与闪锌矿共生的碲金矿, 其氧化产物为 $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ 和表面残留的微米自然界颗粒, 显示碲就地沉淀, 金有部分迁出; 而与方铅矿共生的碲金矿, 其氧化产物包括铅的亚碲酸盐、自然金, 两者分离程度小。

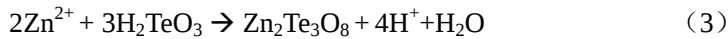
导致碲金矿分解与金迁移的因素可能是闪锌矿的“非氧化溶解 (Williams, 1990)”产生的中间产物

①张佩华, 2000. 东坪式金矿床碲的元素地球化学. 中科院广州地球化学研究所博士论文.

$S_nO_6^{2-}$ 、 $S_nO_6^{2-}$ ($n=4, 5, 6$, $pH=2-9$)。这些氧化性的配合剂可以缔合碲金矿氧化 (反应 1) 产生的金, 形成金的配合物迁移:



与此同时, 反应 (1) 产生的亚碲酸, 则被溶解态的大量锌“固化”, 形成; 微区成分与结构基团显示, 该化合物是碲锰锌石 (Mandarino et al, 1962) 的新端员。



4 结 论

(1) 碲金矿是东坪式金矿主要金矿物与碲矿物, 与自然金构成了本区具有稳定 $Te-Au$ 组合的原生矿石。

(2) 碲金矿的局部减少与其它类型碲化物的相对增多, 可以导致矿石 Te/Au 比值的异常增大; 对矿石碲金矿的次生变化观察, 结合硫化物及其氧化产物对金、碲分配的计算, 我们认为矿石次生变化产生的大量芥末金、次生自然金, 并导致个别矿石的 Te/Au 比值异常减小;

(3) 碲金矿主要包裹于黄铁矿, 也有少量包裹在方铅矿、闪锌矿内, 它的次生变化受寄主矿物的影响明显: 包裹在黄铁矿内的碲金矿, 其氧化溶解主要包括碲的溶解迁移、流失, 金残余富集形成多孔状、蜂窝状的次生自然金以及部分“芥末金”。而与方铅矿、闪锌矿共生的碲金矿的氧化溶解行为相反, 碲、金有一定程度的分离, 但对本区矿石 Te/Au 比值的影响较小。寄主矿物对碲金矿次生变化的影响, 与硫化物氧化溶解造成的介质 $Eh-pH$ 场、配位离子差异有关。

(4) “芥末金”既可以是碲金矿氧化溶解过程的次生残留物, 也可以由金、铁胶体迁移、混合而成。其主成分的变化范围与 Te 、 Ag 等微量元素含量之间的差异, 既是“芥末金”的成因特征, 也可以作为矿石氧化与碲、金分离程度的标志。

主 要 参 考 文 献

- 蔡长军, 陆荣军, 宋湘荣. 1994. 中国金矿志. 北京: 冶金工业出版社: 175~180.
- 李九玲, Makovicky E, Rose-Hansen J, 等. 2001. 东坪金矿芥末金及其类型. 现代地质, 15(2): 189~195.
- 聂凤军, 张辉旭. 1997. 碱性火山岩为主岩金矿床研究新进展. 国外矿床地质, (3): 1~36.
- 张佩华, 赵振华, 包志伟, 等. 2000. $H_2Pb_2Fe_4[(Te, SO_4)]9.7-12H_2O$ —东坪金矿一个未名碲酸盐相的初步研究. 矿物岩石地球化学通报, 19(6): 97~100.
- 张佩华, 赵振华, 包志伟, 等. 2001. 东坪式金矿碲、金分布与相关性. 地质与勘探, 37(3): 24~28.
- 中国人民武装警察部队黄金指挥部主编. 1996. 河北省东坪碱性杂岩金矿地质. 北京: 地震出版社. 79~90.
- Boyle R W. 1979. The geochemistry of gold and its deposits. Bulletin of Geological Survey of Canada 220. Ma W J, Wang L W, Luo Y G, et al., translated. 1984. Beijing: Geol. Pub. House.
- Mandarino J A, Williams S J and Mitchell R S. 1962. Spiroffite, a new tellurite mineral from Mexico. American Mineralogist, 47: 196.
- Salinas S A, Romero M A E. 1998. Electrochemical dissolution of calaverite ($AuTe_2$). J. Applied Electrochemistry, 28(1): 417~422.
- Williams P A. 1990. Oxide Zone Geochemistry. Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry. 44~46.
- Zhang Z C, Mao J W. 1995. Geology and geochemistry of the Dongping gold telluride deposit, Hebei Province, North China. International Geol. Rev., 37: 1094~1108.