

沅江矿——一种金和锡的新矿物

陈立昌 唐翠青 张建洪

(湖南省地质矿产局413队,常德 415133) (中国地质大学,北京 100083)

刘振云

(湖南省地质矿产局测试中心,长沙 410007)

主题词 沅江矿 新矿物 湖南沅陵 红砷镍矿型结构

提要 沅江矿是迄今在自然界中发现的唯一的一种Au和Sn的新矿物,已于1993年8月被国际矿物学协会新矿物与矿物命名专业委员会批准。它发现于湖南中西部沅江中游沅陵县境内。产于沅江Ⅲ阶地中更新世冰碛冰水沉积的砂砾层中(2.5—2.6Ma)。呈细小(<5 μ)粒状集合体;外观似瘤状—假葡萄状;银白色,易氧化为灰白色至黑色;微具延展性;不透明;金属光泽;条痕黑色; $D_{\text{H}} = 11.78$, $D_{\text{S}} = 11.7-11.9$; $VHN_{25} = 172-274$ 。光片中可见到沅江矿与砂金紧密连生,二者界限不规则,晶粒间充填自然铅等矿物,呈砂岩状结构。反射色为白色略带黄。非均质性清楚。易溶于王水,在盐酸及硝酸中缓慢溶解。电子探针分析:含Au 60.529%—64.580%,Sn 35.305%—38.807%,此外还有少量的杂质Ag和Pb,其化学式为AuSn。X射线粉晶衍射数据中强线为:3.726 (34), 3.087 (38), 2.218 (100), 2.159 (57), 1.546(31), 1.257(25), 1.162 (18);为红砷镍矿型结构,空间群 $P6_3/mmc$, $Z = 2$,修正后的晶胞参数为: $a = 4.316 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 5.510 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $V = 88.88 \pm 0.005 \text{ \AA}^3$, $c/a = 1.277$ 。伴生矿物有砂金、锡石、黄铁矿、辰砂、自然铅及自然锡等40余种。

沅江矿是迄今在自然界中所发现的唯一的一种Au和Sn的新矿物,已于1993年8月被国际矿物学协会新矿物与矿物命名专业委员会批准。该新矿物以产地命名,标本现存放在中国地质博物馆和中国地质大学博物馆。

1 产状与伴生矿物

沅江矿的产地位于湖南中西部、穿过沅(陵)麻(阳)红盆地的沅江中游(图1)。区内广泛分布着中—一晚元古代冷家溪群、板溪群地层,是一套巨厚(数千米)的、沉积韵律发育的浅变质海底火山喷发沉积,是含金石英脉的专属地层;在许多构造有利部位,有大量含金(还有其它金属硫化物等共生)石英脉产出,金的平均丰度往往高出克拉克值数倍至近10倍,最高达 700×10^{-9} ,形成许多金矿。这种地质背景致使除整个沅江第四纪沉积物中盛产砂金外,还在白垩纪等地层中发现了古砂金矿床^[1]。

沅江矿产于沅江大河Ⅲ阶地中,沉积物属中更新世冰碛冰水沉积(距今约2.5—2.6Ma)。

该沉积层具二元结构 (图 2): 上部为橙黄色至褐红色蠕虫状粘土 (往上逐步向砂质粘土过渡), 厚约 5—10m; 下部为黄色砂砾层, 一般厚 4—6m, 基岩低凹处可达 7—10m。该沉积物分布范围广, 采样点封闭良好, 无任何波及砂砾层的人为干扰痕迹。砂砾层中砾石块度悬殊, 一般直径 2—5cm, 少数达 50cm 或更大; 含泥 10% 左右, 砂砾层固结较紧。砾石成分以硅质板岩、燧石、石英岩及脉石英为主, 此外尚有灰岩、石英砂岩等, 偶见辉长岩和辉绿岩砾石。

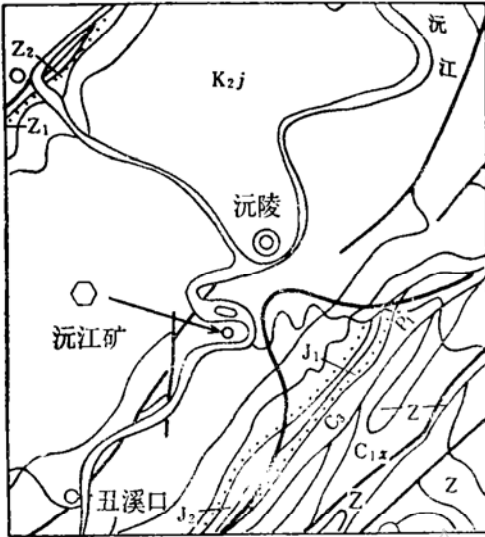


图 1 沅江矿产地平面示意图

Fig. 1 Schematic map showing locality of yuanjiangite

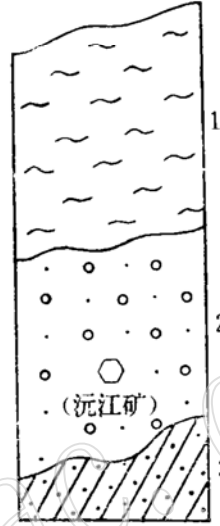


图 2 沅江矿产出层位示意图

Fig. 2 Schematic section showing horizon of yuanjiangite

1—中更新统粘土层 (冰水沉积); 2—中更新统砂砾层 (冰水沉积); 3—白垩系下统砂砾岩

砂金在沉积层分布十分普遍, 且垂直向下越靠近基岩越富, 一般含量每立方米几十至数百毫克, 粒度多小于 1 mm, 少数大于 1 mm。沅江矿主要与砂金成连生体出现, 绝大多数在砂金片上的局部形成, 个别情况下可见完全取代砂金片, 使沅江矿集合体具有砂金片的假像。沅江矿与砂金的接触面不规则 (参差状), 结合亦不牢, 遇机械作用力, 沅江矿较易从砂金片上脱落, 在金片上留下粗糙的接触面。有的砂金片局部完全被沅江矿点状取代, 沅江矿脱落后使金片上出现空洞; 若沅江矿取代金片的边缘, 则其脱落后, 使金片留下锯齿状边缘 (图版 I-1, I-2, I-3)。

与沅江矿伴生的矿物, 除砂金外, 数量较多的有锆石、白钛石、钛铁矿、金红石、赤铁矿、褐铁矿、锡石、电气石等, 数量少但常见的有辰砂、雄黄、毒砂、黄铁矿、自然锡、自然铅、方铅矿、金刚石及铂族元素矿物等 40 余种。

2 物理性质

沅江矿呈晶质粒状集合体产出, 晶粒极细, 绝大多数小于 5 μm, 只有在电子显微镜下见

到个别集合体的晶洞中发育有少量较大的六方柱与六方双锥组成的聚形晶(图版 I-4)。集合体较大,一般为0.1—0.5mm,最大可达2mm。双目镜下观察,集合体外观似瘤状—假葡萄状—草莓状(图版 I-5)。新鲜者呈银白色,较易氧化为灰白色、暗棕色乃至黑色。不透明,金属光泽,条痕黑色,微具延展性。根据成分和晶胞参数,计算比重为11.78,实测比重(集合体,其中杂有少量自然铅)为11.7—11.9(显微比重法)。沅江矿因粒度极细小,无法测得单晶的硬度,对集合体采用莱兹显微硬度仪测得7个点的压入硬度 $VHN_{25}=172, 274, 270, 272, 274, 206, 215\text{kg/mm}^2$, 变化范围为172—274 kg/mm^2 , 用比较法测得摩氏硬度为3.5—4.0。

反光显微镜下,沅江矿与自然金紧密连生,二者接触界线清楚但不规则,沅江矿似交代自然金而形成(图版 I-6),有的自然金几乎完全被沅江矿所取代。沅江矿呈细小集合体产出,晶体呈等轴粒状,边界比较光滑,晶体大小基本一致,在沅江矿晶粒之间充填有自然铅等矿物,自然铅把沅江矿晶粒胶结在一起,形成貌似砂岩的结构。也有少量沅江矿晶体呈长柱状,其集合体呈放射状扇形排列。光片不透明,反射色略带黄,双反射较弱(可能与细小集合体状态有关),反射多色性不明显。非均质性清楚。偏光色为淡黄色、黄色带棕色色调。其反射率及颜色指数结果见表1(因是集合体测定结果,故其双反射率等可能有所偏低)。

表1 沅江矿反射光谱及颜色指数

Table 1 Reflection spectrum and color index of yuanjiangite

波长 (nm)	R_g' (%)	R_p' (%)	波长 (nm)	R_g' (%)	R_p' (%)	
400	55.0	55.0	680	83.4	79.8	
420	57.2	57.5	700	83.6	80.0	
440	60.2	60.6	颜色指数 (SE)	R_{vis} (%)	77.1	75.1
460	63.6	63.7		x	0.356	0.353
480	67.1	66.7		y	0.356	0.353
500	70.5	69.6		λd (nm)	578	578
520	73.5	72.0		P_c	0.316	0.110
540	76.1	74.3	P_c	0.191	0.159	
560	78.2	76.1	颜色指数 (SC)	R_{vis} (%)	77.0	75.0
580	79.9	77.4		x	0.332	0.329
600	81.1	78.4		y	0.340	0.337
620	81.9	79.0		λd (nm)	576	576
640	82.5	79.4		P_c	0.121	0.100
660	83.1	79.6	P_c	0.183	0.156	

莱兹 MPV-SP 型光电倍增管显微光度计; 以 SiC 为标准; 在同一电流与电压条件下以 400—700 nm 波长扫描测量测定者: 姜胜章等⁽²⁾

3 化学性质与化学成份

沅江矿为金和锡组成的金属互化物。易溶于王水, 在硝酸及盐酸中均缓慢溶解, 与硝酸作用时, 表面很快变为棕黑色, 在盐酸溶液中保持银白色不变。微量化学分析金、锡反应明显。

选择7个沅江矿颗粒进行电子探针化学成分分析,其金含量为60.529%—64.580%,锡为35.305%—38.807%,还含有很少量的杂质元素银和铅,各元素的面分布状态见图版I-7, I-8, I-9。其成分特点是金和锡的原子比极接近1:1。因此,沅江矿的化学式可写成AuSn。电子探针分析数据见表2。

表2 沅江矿的电子探针分析结果(wt%)

Table 2 Electron microprobe analyses of yuanjiangite(wt%)

成分	样号							平均	原子系数比	实验式(简化)
	1	2	3	4	5	6	7			
Au	61.289	61.969	60.529	63.627	62.732	64.388	64.580	62.731	1.0079	AuSn
Sn	38.660	37.639	38.807	36.348	37.180	35.497	35.305	37.062	0.9882	
Pb	0.024	0.309	0.150	0.003	0.011	0.071	0.051	0.088	0.0013	
Ag	0.026	0.080	0.490	0.001	0.010	0.019	0.009	0.091	0.0027	
总量	99.999	99.997	99.976	99.979	99.933	99.975	99.945	99.972		

日本岛津 EMX-SMT 型电子探针;以金属金和锡为标准;加速电压 20kV,样品电流 15mA;用 ZAF 法修正测试者:湖南地质测试中心 刘振云

4 X射线研究

沅江矿单晶颗粒极细 ($<5\mu\text{m}$),因而未进行单晶 X 射线研究。挑选较纯的沅江矿进行 X 射线粉晶衍射分析,其粉晶衍射数据列于表 3 (扣除自然铅的 2.852, 2.469, 1.768, 1.749, 1.742, 1.490 等杂线)。沅江矿的粉晶数据与人工合成的 AuSn 合金完全吻合(JCPDS 8-463)⁽³⁾。粉晶数据经指标化后在 IBM/PC 计算机上采用 9214 程序计算了晶胞参数,沅江矿 (AuSn) 为红砷镍矿型 (NiAs) 结构,与六方锡铂矿 (Niggliite PtSn) 是等结构的⁽⁴⁻⁶⁾。其六方晶胞参数为: $a=4.316\pm 0.001\text{ \AA}$, $c=5.510\pm 0.002\text{ \AA}$, $V=88.88\pm 0.005\text{ \AA}^3$, $c/a=1.277$, 空间群为 $P6_3/mmc$, $Z=2$ 。

5 讨论

(1) 沅江矿产于中更新统砂砾层中,沉积时间约为距今 2.5—2.6Ma,其上覆盖有同一时代的厚数米的蠕虫状粘土。产地的这种盖层封闭完好,无任何波及砂砾层的破坏痕迹,可完全排除人为干扰因素。

沅江矿与砂金连生,有的集合体局部彻底取代砂金,脱落后使片状的砂金出现空洞,甚至有个别砂金片的大部分已被沅江矿取代,使集合体具有砂金片的假象。沅江矿与砂金的接触界线清晰且呈参差状。这些特点表明沅江矿无疑是在自然条件下交代砂金形成的。

沅江矿呈瘤状—假葡萄状—草莓状集合体粘连在砂金片上,它的硬度不大,牢固度亦小,但无搬运磨损迹象(砂金片上有明显的压痕、擦痕并挠曲),不像由原生矿经长距离搬运而来,应是表生条件下就地形成的。

表 3 沅江矿的 X 射线衍射数据
Table 3 X-ray diffraction data of yuanjiangite

沅江矿 (湖南沅陵)				AuSn (人工合成) JCPDS 8-463	
<i>l</i>	<i>d</i> _实	<i>d</i> _计	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
34	3.726	3.737	100	50	3.740
38	3.087	3.093	101	45	3.090
100	2.218	2.218	102	100	2.222
57	2.159	2.158	110	65	2.161
12	1.869	1.869	200	8	1.870
11	1.768	1.769	201	10	1.772
5	1.699	1.699	112	5	1.702
12	1.648	1.648	103	10	1.652
31	1.546	1.546	202	25	1.549
7	1.412	1.413	210	10	1.414
13	1.378	1.378	004	8	1.3705
8	1.310	1.310	203	4	1.312
12	1.293	1.293	104	4	1.295
25	1.257	1.257	212	20	1.259
15	1.247	1.246	300	8	1.2475
18	1.162	1.162	114	14	1.1637
10	1.108	1.109	204	4	1.109
5	1.079	1.079	220	4	1.0808
4	1.038	1.037	310	1	1.0382
4	1.022	1.019	311	2	1.020
<i>a</i> (Å)		4.316			4.323
<i>c</i> (Å)		5.510			5.517
<i>c/a</i>		1.277			1.304
<i>V</i> (Å ³)		88.88			89.29

日本理学 RC X 射线粉晶衍射仪; 石墨单色器, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$, 50 kV, 180 mA, 扫描范围 2θ $3^\circ - 100^\circ$, 扫描速度为 2θ $4^\circ/\text{min}$.

测试者: 中国地质大学 张建洪

(2) 沅江矿在自然界的发现是金、锡两种元素的地球化学性质所决定的。众所周知, 金是一种稳定元素, 但近代研究结果表明, 它又是一种活泼元素, 在表生条件下具有高的水迁移系数⁽⁷⁾, 当在风化带中有氧化剂 (如游离氧、 MnO_2 、氯化物和有机酸等) 存在的偏酸性条件下, 可呈 Au^0 、 Au^+ 、 Au^{3+} 等价态进入溶液中而活化, 又能在还原及中性条件下沉淀出金及金与其它元素组成的矿物。到目前为止, 已发现了多种金与铅的金属互化物, 如: AuPb_2 (阿纽依矿)、 Au_2Pb (琿春矿)、 AuPb_3 等⁽⁸⁾, 这些矿物的特点之一是全都在第四纪沉积物中发现; 特点之二是都形成在砂金片 (颗粒) 上, 呈细小的集合体出现。沅江矿的产状与上述矿物完全一样, 这些事实充分说明在表生条件下, 金完全可以活化而与某些金属元素结合, 成为新的矿物。

金在元素周期表中属第六周期 I B 族, 锡虽然属第五周期 IV A 族, 但均处于同一个金属元素互化区中, 它们的人工合成物早已制得, 而且有多个亚种。沅江矿则是首次发现的、也是目前唯一的一种天然金锡矿物, 它的发现比合成物的问世要晚许多, 其原因可能有二: 其一

是与人们长期以来认为金是稳定元素,特别是与在表生条件下很稳定的概念有关,而未给予注意;其二是金在地壳中的克拉克值极低,一般情况下与锡结合成为金属互化物的几率很小,即使结合,也因颗粒细小、分散、数量少而不易被发现。但在有砂金存在的表生环境下,特别是在砂金矿床中,则与上述情况有很大不同,在砂金片(颗粒)的周围,有高浓度的金离子及金原子存在,遇到锡元素时,只要条件适宜(如pH值等),这两种元素将按照质量作用定律快速、大量结合,距离砂金颗粒越近,就越多地生成金锡互化物,它们沉积在砂金片的周围及砂金片上,乃至形成较大的集合体。在沅江矿产出的砂砾层中,不但有丰富的砂金存在(已形成砂金矿床),而且有自然锡、自然铅等与之伴生,并封闭在孔隙度小的粘土盖层之下,这些情况显然为沅江矿的形成创造了条件。在上述反应场中,在Au、Sn、Pb的高浓度区内,其形成物除了AuSn外,可能还有多种其它有关的金属互化物及单质元素存在(特别是金铅互化物),尚待进一步深入研究。

(3) Au通常与Cu、Hg及Bi、Sb成金属互化物,与Sn成金属互化物较少见,从Au-Sn的二元相图看,它们主要有表4所列的几种相^[9-11]。

表4 Au-Sn金属互化物的几种相

Table 4 Several phases of Au-Sn intermetallic compound

相	化学式	晶体结构	晶胞参数	结构型与符号
β	AuSn ₅	面心斜方	$a = 6.44 \text{ \AA}, b = 6.48 \text{ \AA}, c = 11.60 \text{ \AA}$	PtSn ₅ D1
γ	AuSn ₂	斜方	$a = 6.85 \text{ \AA}, b = 7.00 \text{ \AA}, c = 11.87 \text{ \AA}$	—
δ	AuSn	密排六方	$a = 4.423 \text{ \AA}, c = 5.523 \text{ \AA}, c/a = 1.278$	NiA ₄ B8 ₁
ζ	ζ -Au-Sn	密排六方	$a = 2.92 \text{ \AA}, c = 4.77 \text{ \AA}, c/a = 1.63$	Mg A3

沅江矿是目前在自然界中发现的唯一的Au-Sn系列的中间矿物,具红砷镍矿(NiAs)型结构,结构中原子半径较大的Sn作六方最紧密堆积,Au位于八面体空隙(配位数为6),Sn位于Au组成的三方柱中心,配位数也为6。

(4) 沅江矿具红砷镍矿(NiAs)型结构,具这种典型结构的化合物约有40多种(天然矿物约10多种)^[5,6],其中锡化合物有NiSn、FeSn、CuSn、PtSn、PdSn和AuSn。在自然界中,除这次发现的沅江矿(AuSn)外,只有六方锡铂矿(PtSn)一种,可以期待有更多该构型的新矿物发现^[5,6,12]。

参 考 文 献

- 黎盛斯. 湖南金矿地质概论. 中南工业大学出版社, 1991.
- 姜胜章、罗仕徽等. 湖南金属矿物. 中南工业大学出版社, 1992.
- JCPDS 8-463卡片.
- Dannay J D H, Ondik H M. Crystal data determinative tables. Volume 24 (Third Ed.), 1978.
- Wells A F. Structural inorganic chemistry, Third Ed., 1962.
- Barrett C S, Massalski T B. Structure of metals. Third revised ed., 1980.245.
- 刘英俊、马东升. 金的地球化学. 北京: 科学出版社, 1991.
- 吴尚全. 新的金矿物系——金和铅的金属互化物. 黄金科技动态, 1991, (9).
- 陆学善. 相图与相变. 合肥: 中国科技大学出版社, 1990.
- 虞觉奇等. 二元合金状态图集. 上海科学技术出版社, 1987.
- 何纯孝等. 贵金属合金相图. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- 中国科学院地球化学研究所. 铂族元素矿物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981.

Yuanjiangite—A New Auriferous and Stanniferous Mineral

Chen Lichang, Tang Cuiqing

(No. 413 Geological Party, Hunan Bureau of Geology and Mineral
Resources, Changde 415133)

Zhang Jianhong

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Liu Zhenyun

(Test Center of Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources,
Changsha 410007)

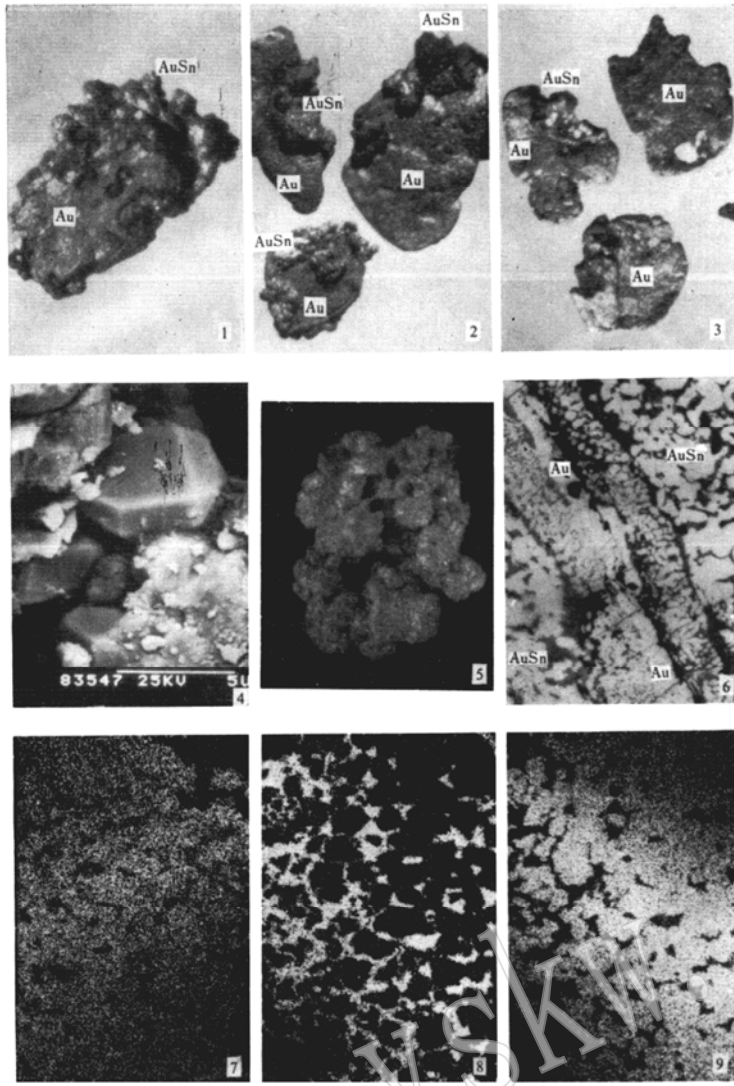
Key words: yuanjiangite (AuSn); new mineral; Yuanling; nickeline type structure

Abstract

Yuanjiangite is the only auriferous and stanniferous new mineral ever discovered in nature and was approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association in August 1993. It occurs in the sandy gravel (rich in placer gold) of Middle Pleistocene (2.6–2.5 Ma) moraine glaciofluvial deposition. Yuanjiangite occurs together with placer gold in the form of interlocking bodies, exhibiting irregular boundaries between them.

Yuanjiangite occurs as crystalline granular aggregates and appear in the nodular-pseudobotryoidal forms; its crystal grains are smaller than 5 μm , with somewhat larger hexagonal prisms and related combinations merely observed in a few drusy cavities of aggregates. Silver white in color; opaque; with metallic luster; streak black; slightly ductile; with obvious anisotropism. It is a gold-tin mutually-combined substance whose electron microprobe analytical result is Au 60.529%–64.580%, Sn 35.303%–38.807% and small amounts of Ag and Pb impurities. Its chemical formula is AuSn, with the atomic ratio close to 1:1. X-ray powder diffraction analysis shows that yuanjiangite has the structure of nickeline and the following unit cell parameters: $a=4.316\pm 0.001\text{ \AA}$, $c=5.510\pm 0.002\text{ \AA}$, $V=88.88\pm 0.005\text{ \AA}^3$, $c/a=1.27$, space group $P6_3/mmc$ and $Z=2$.

Based on the electrochemical principle combined with the mode of occurrence of yuanjiangite, it is considered that this mineral was formed by in-situ replacement of placer gold under the supergene condition.



图版说明

- 1-1 沅江矿在砂金片上的点状取代 $\times 80$
- 1-2 沅江矿与砂金的连生体 $\times 80$
- 1-3 沅江矿脱落后砂金的形貌 $\times 80$
- 1-4 沅江矿集合体晶洞中的单晶
- 1-5 沅江矿集合体 $\times 100$
- 1-6 光片中的沅江矿与砂金残留体 $\times 1000$
- 1-7 沅江矿电子图象 Au-K α 面分布
- 1-8 沅江矿晶粒间充填物自然铅电子图象 Pb-K α 面分布
- 1-9 沅江矿电子图象 Sn-K α 面分布

www.yyskw.ac.cn