

谱学找金矿的新方法

张振儒 朱恩静 陈伟

(中南工业大学地质系)

提 要 本文重点介绍了电子顺磁共振谱、拉曼光谱、穆斯堡尔谱、红外光谱、热发光光谱、X 射线荧光光谱对石英、黄铁矿、毒砂的含金与不含金的谱学特征进行了分析,从而为寻找金矿床和评价金矿床提供了信息。

关键词 谱学特征 金矿床找矿评价

一、前 言

随着四化建设的发展,金的用途愈来愈广,金由于有美丽的金黄色,强的金属光泽,化学稳定性强,易于保存,一直起着货币的作用,保持昂贵的价格,在国际贸易中作为重要的支付手段,称谓“硬通货”,一个国家经济力量的强弱,往往用国库中黄金储备的多少来衡量。由于镀金及合金技术的发展,金与银、铜合金,用于制造高级仪器、仪表中的零件;金的盐类(氯化物)作照像的调色剂和玻璃的染色剂,在国防上用于喷气发动机、核反应堆、火箭等的零件,由于金对黄光的反射率高(94.4%),军事用作防御导弹及热源的辐射;金镀在电子管、晶体管及检波器的表面和包在绝缘体上(如压电石英、玻璃、塑料等)用作导电膜或导电层,金由于对紫外线、红外线有效的反射,起着滤光器的作用;在医疗上,由于金抗腐蚀性强,易铸造、加工等,在口腔上用作镶牙,金的同位素(Au^{198})用于治疗癌症,此外在陶瓷工业、钟表、钢笔、化学工业、超导材料、装饰品等无不用到金,因此金的需求量日益递增,成为世界各国寻找和开发的重要矿产资源。

谱学找金矿床的新方法,是随着近代矿物物理学和谱学相结合起来的一种新颖找矿方法,就目前而论,国内外常用的方法有电子顺磁共振谱法、穆斯堡尔谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、热发光光谱法及 X 射线荧光光谱法等,尽管这些方法使用还很不成熟,处于探索阶段,但取得了明显的效果,同时说明了找金矿床的方法,由宏观标志进入微观标志,有了一个飞跃和新的突破,值得地质工作者的重视和研究,现将近年来利用这些方法找金矿床的国内外最新成果综合如下,供同行参考。

二、谱学找金矿床的新方法

1. 电子顺磁共振谱法

电子顺磁共振谱 (Electron paramagnetic Resonance)

简称 E·P·R, 其本质是顺磁离子 (或具有顺磁状态的电子—空穴心) 的未偶电子的自旋亚能级间的跃迁。苏联 M·Я 谢尔巴柯娃研究表明, 石英中存在两种顺磁中心, 即 E 中心和由 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 形成的 $O^-(Al)$ 中心, 含金石英的 E·P·R 谱, 具有明显的超精细分裂结构的四重谱线和各向异性的 $O^-(Al)$ 中心谱线, 不含金的石英无此谱线 (图 1), 因为含金石英中 $O^-(Al)$ 中心谱线强度与含金量成正比。例如苏联某金矿床中三个钻孔的石英 $O^-(Al)$ 中心谱线强度与含金量的关系 (图 2), $O^-(Al)$ 中心谱线强度大, 其含金量高, 反之, $O^-(Al)$ 中心谱线强度小, 含金量低。由此, 石英的 E·P·R 谱可作为寻找和评价含金石英与不含金石英的谱学标志。笔者对湖南桃源沃溪金、锑、钨矿床中的黄铁矿及平江黄金洞金矿床中的毒砂, 亦进行了电子顺磁共振谱的研究, 结果表明, 含金黄铁矿 ($Au=151g/t$), 及含金毒砂 ($Au=333g/t$) 中, 因存在顺磁中心 (即 Au^{+1} 替代 Fe^{+2} 形成的电子空穴中心, 反映在 E·P·R 谱图上有一明显的吸收峰, 其强度与含金量成正比; 不含金的黄铁矿及毒砂, 因无 Au^{+1} 替代 Fe^{+2} 的顺磁空穴, 故在 E·P·R 谱图上无明显的吸收峰 (图 3); 由此, 利用黄铁矿和毒砂的 E·P·R 谱特征, 亦可为寻找和评价金矿床的谱学标志。

2. 穆斯堡尔谱法

穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectrum) 效应是无反冲核 γ 共振散射和吸收的荧光现象。在实验中, 能否察见晶体中原子核的这一效应, 主要决定于发射与吸收 γ 射线的无反冲分数 f 的大小, 而 f 的大小又取决于原子核的性质及环境, 因此通过穆斯堡尔谱的研究, 可反应矿物中原子核环境的变化, 而环境的变化和差异又与矿物的形成条件有密切关系, 因此, 通过穆斯堡尔谱的研究, 可间接地反映成矿条件及环境。笔者通过河台金矿床中黄铁矿的穆斯堡尔谱研究, 与其含金性有密切的关系; 含金黄铁矿的穆斯堡尔谱图出现了 Fe^{3+} 的超精细结构, 不含金的黄铁矿则无 (图 4), 含金黄铁矿穆斯堡尔参数线宽 ($Tn=0.95$ 厘米), 同质异能位移 ($\delta=0.315$

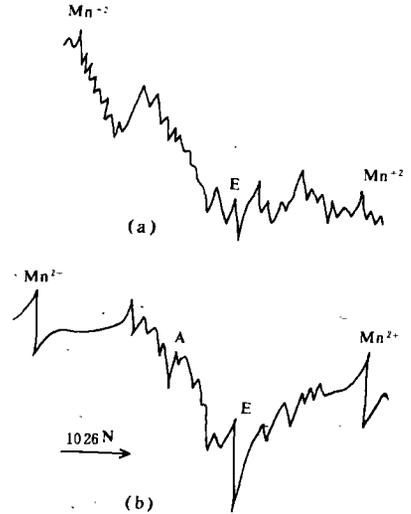


图 1 苏联某金矿床中石英 E·P·R 谱
(a) — 不含金的; (b) — 含金的 A —
 $O^-(Al)$ 中心谱线
E — E 中心谱线 Mn^{+2} — 标样谱线
Fig. 1. E. P. R. spectra for quartz from a
certain gold deposit in USSR

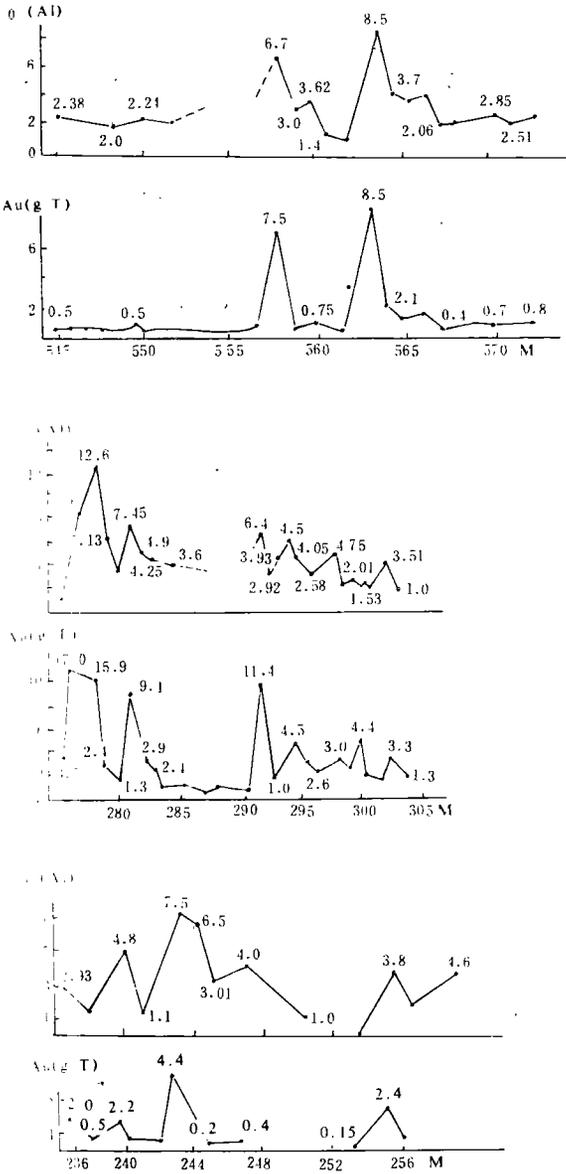


图 2 苏联某金矿床中三个钻孔中石英的 $O^-(Al)$ 中心谱线强度与含金量的关系剖面图
(a)545—570m, (b)280—305m
(c)236—256m

Fig. 2. Diagram for the relationship between $O^-(Al)$ central spectral line intensity of quartz and gold contents in three boreholes of a certain gold deposit, USSR

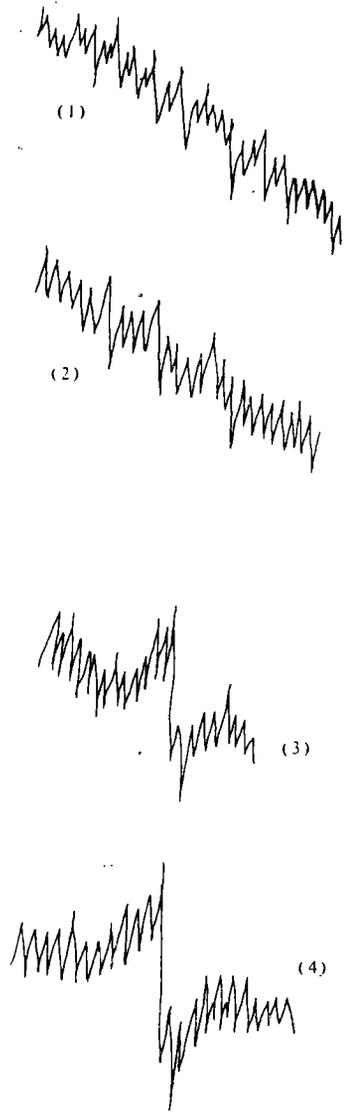


图 3 在 $T=300K$ 时, 黄铁矿和毒砂的 E·P·R 谱图
(1)不含金的黄铁矿 E·P·R 谱图
(2)不含金的毒砂 E·P·R 谱图
(3)含金黄铁矿 ($Au=151g/t$) 的 E·P·R 谱图
(4)含金毒砂 ($Au=333g/t$) 的 E·P·R 谱图
Fig. 3. E. P. R. spectra of pyrite and arsenomarcasite, $T=300K$

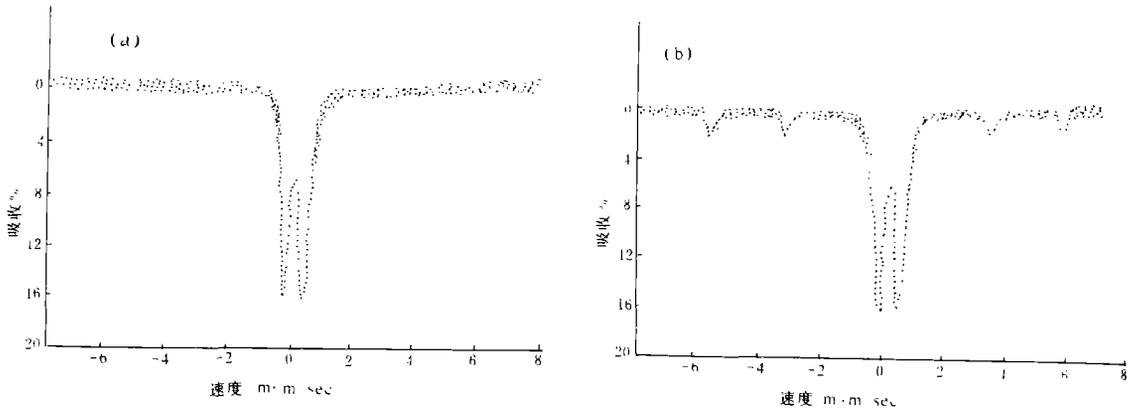


图 4 广东河台金矿床中黄铁矿的穆斯堡尔谱图

(a) 不含金的黄铁矿(样号 Py-2); (b) 含金的黄铁矿(Au=10g/t)(样号 Py-1)

Fig. 4. Mössbauer spectra for pyrite in Hetai gold deposit in Guangdong

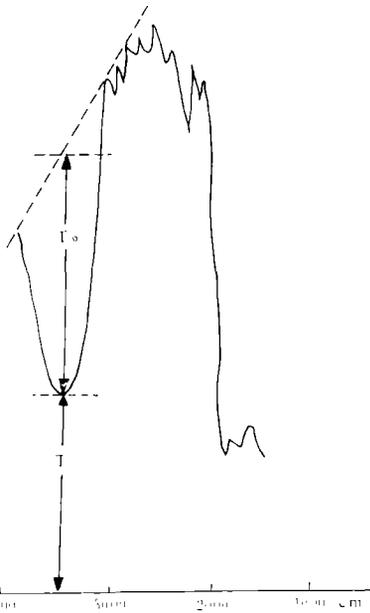


图 5 石英的 3400 cm⁻¹ 及 2350 cm⁻¹ 光密度的计算方法 (据吴尚全资料)

Fig. 5. Calculation for light density of 3400 cm⁻¹ and 2350 cm⁻¹ quartz (data from Wu Shangquan)

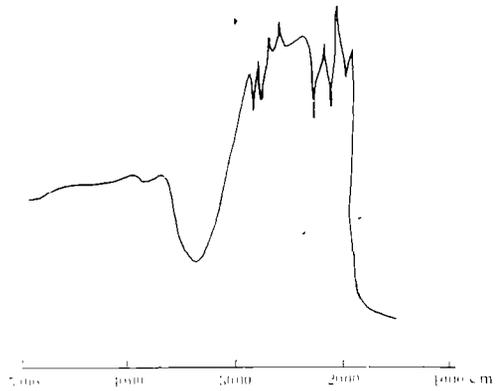


图 6. 夹皮沟金矿床中石英的红外线光谱图

(据吴尚全资料)

Fig. 6. Infrared spectrum for quartz from Jiapigou gold deposit (data from Wu Shangquan)

mm/sec) 和四级矩分裂值 ($E_2 = 0.603\text{mm/sec}$) 均较不含金的黄铁矿穆斯堡尔参数 ($T_n = 0.85\text{cm}$)、($\delta = 0.306\text{mm/sec}$)、($E_2 = 0.59\text{mm/sec}$) 值为大。综上所述, 利用穆斯堡尔谱图的特征, 可以区别含金黄铁矿与不含金的黄铁矿, 从而为指导和评价找金矿床提供信息。

3. 红外光谱法

红外光谱 (Infra-Red Spectram) 是一种共振吸收现象, 即当光量子照射某一物质时, 引起分子中振动能级 (电偶极矩) 的跃迁而产生的一种吸收光谱。利用石英的红外光谱特征作为含金性的评价标志, 主要根据波数 3400 cm^{-1} 吸收带 (OH 伸缩振动吸收带 D_1), 2350 cm^{-1} 吸收带 (CO_2 吸收带 D_2) 和 2230 cm^{-1} (石英晶格振动吸收带 D_0) 吸收带来计算吸光度 (D_1 和 D_2) 和相对光密度 (D_1 / D_0 及 D_2 / D_0 值来实现, 因为石英中的含金量与 D_2 / D_0 比值密切相关, D_2 / D_0 比值大, 含金量高, D_2 / D_0 比值小, 含金量低 (见表 1), 如夹皮沟金矿床中石英的 CO_2 含量很高, 故其 2350 cm^{-1} 吸收带 (D_2) 较大, 相对光密度 (D_2 / D_0) 较高, 由此, 可作为石英含金性的评价标志 (图 6)。同样, 作者在湘西金矿床中研究石英的红外光谱图表明, 石英的含金性亦随着 D_2 吸光度的增大而增高, 故利用石英相对光密度 D_2 / D_0 值, 可作为石英含金性的评价标志, 用于寻找金矿床。石英相对光密度的计算, 按下列两步进行, (1) 按基线法用公式: $D = I_0 \frac{T_0}{T}$, 求 D_0 、 D_1 、 D_2 值 (图 5)。(2) 计算相对光密度 (D_1 / D_0 及 D_2 / D_0)。由此, 根据石英的相对光密度大小, 可判断石英的含金性及金矿床的成因。

夹皮沟金矿床中石英的相对光密度计算表

表 1

Table 1. Relative light density for quartz in Jiapigou gold deposit

样号	矿床	位置	石英的光密度 (D_0)	水的光密度 (D_1)	CO_2 的光密度 (D_2)	相对光密度		石英单矿物分析含金量数据 (g/t)
						D_1 / D_0	D_2 / D_0	
夹 006	三道岔	二坑	0.101	0.32	0.06	3.2	0.59	28.7
夹 55	八家子	40 米中段	0.15	0.336	0.069	2.23	0.46	8.27
010	三道岔	100 米中段	0.17	0.33	0.045	1.94	0.27	2.95
夹 15	三道岔	330 米中段	0.245	0.349	0.02	1.42	0.08	0.02

(据吴尚全资料)

1. 拉曼光谱法

利用拉曼光谱来评价石英的含金性, 这是前人未曾做过的工作。作者对广东河台金矿床中的石英及黄铁矿进行了拉曼光谱研究, 结果表明, 含金石英与不含金石英的拉曼光谱图有下列几点差别:

(1) 含金石英的拉曼光谱吸收强度 (I) 较不含金石英的拉曼吸收强度大, 前者为 $I_{vs}(si-o-si) = 74.6\%$, 后者为 $I_{vs}(si-o-si) = 37.2\%$ (图 7)。

(2) 含金石英拉曼光谱的相干度 $I \cdot P \cdot D$ ($I \cdot P \cdot D = \frac{I_{基} - I_{vs}(si-o-si)}{I_{基} - I_{vs}(T_2)}$) 较大, 为 0.8965, 而不含金的石英拉曼光的相干度较小, 为 0.32104。

(3) 含金石英晶格振动产生吸收的拉曼强度 (I_{vc}) 较不含金石英晶格振动所产生吸收的拉

曼强度为大,前者 $I_{vc}=85.9\%$,后者 $I_{vc_1}=67.4\%$ (图 7)。

(4) 含金石英的晶扰度 CPD_1 (是指晶格振动对 $[\text{SiO}_2]^{-1}$ 四面体振动拉曼光谱的干扰程度 $CPD_1 = \frac{I_{\text{基}} - I_{vc_1}}{I_{\text{基}} - I_{v_4}(T_2)}$) 较不含金石英的晶扰度 CPD_2 为大,前者 $CPD_1 (>0.3)$ 为 0.4877,后者 $CPD_2 (<0.3)$ 为 0.0759。

综上所述,可利用含金石英与不含金石英的拉曼光谱图特征来评价石英的含金性,作为寻找金矿床的谱学标志。

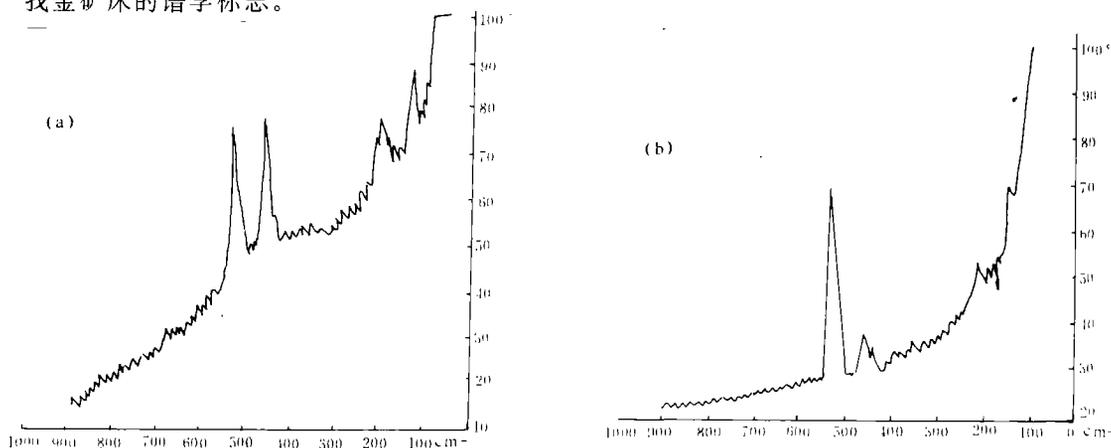


图 7 广东河台高村金矿床中石英的拉曼光谱图

(a) 含金石英 ($\text{Au}=15\text{g t}$); (b) 不含金石英。

Fig. 7. Raman spectra for quartz from Gaocuen gold deposit, Hetai, Guangdong

5. 热发光光谱法

利用石英的热发光光谱找金矿床,在国内、外做了大量工作,取得了较好效果。笔者对广东河台高村金矿床中的石英进行了热发光光谱研究,发现含金石英的热发光光谱图为双峰(或多峰),最大发光强度的温度较高(275 C),不含金的石英热发光光谱图多为单峰,最大热发光强度的温度较低(225 C左右)(图 8、9)。同样骆靖中在广西某金矿床中对含金石英和不含金石英的热发光谱特征进行了研究,亦有类似结果(图 8)。故利用石英的热发光光谱图特征,可作为金矿床的评价或找矿的谱学标志。)

石英的热发光机理主要由于石英中 Al^{+3} 取代 Si^{+4} 形成的晶体缺陷—电子空穴心 $\text{O}^- - \text{Al} - \text{Me}^+$ ($\text{Me}^+ = \text{K}, \text{Na}, \text{Au}^{+1}, \text{Ag}^{+1}$ 等) 形成局部能级(B),它能捕获导带向低能级跃迁的电子,使之之羈留在该局部能级上,构成所谓陷阱,陷阱里的电子要向低能级跃迁时,要获得一定能量使之回到导带上才能向低能级空位上转移,亦就是要吸收一定的能量跳越陷阱,才能呈现发光性,因含金石英 Al^{+3} 取代 Si^{+4} 形成的晶体缺陷—电子空穴心多,故热发光温度较高。另一方面,当石英晶体受到高能辐射时,局部能级 C 及满带 D 上的电子可以被激发到能量较高的导带 A 上去,并留下空穴,空穴一带发生,可由 C 基(或 C 激)或导带 A 上的电子来填补,前者因能量差较小,故不发光,后者因能级差的能量较大,由此产生热发光现象(图 10)。故根据石英的热发光图谱的峰数,热发光温度高低等可作为石英含金性的评价及找矿标志。

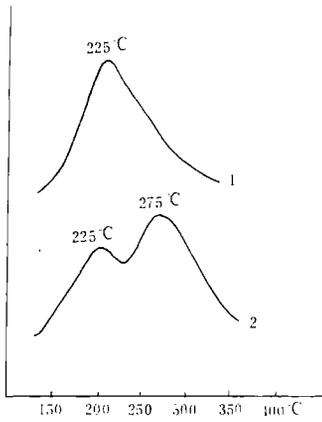


图 8 广东河台高村金矿床中石英的热发光光谱图

(1)不含石英 (2)含石英($A_n=15g/t$)。

Fig. 8. Thermoluminescence spectra for quartz from Gaocuen gold deposit, Hetai, Guangdong

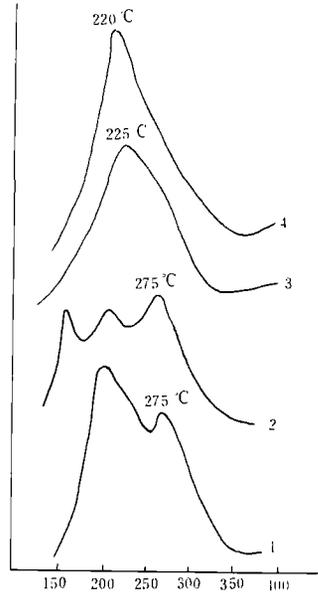


图 9 广西某金矿床中石英的热发光光谱图

(1)、(2)含石英 (3)、(4)、不含石英

Fig. 9. Thermoluminescence for quartz in a certain gold deposit, Guangxi

6. X 射线荧光法

利用核物探 X 射线荧光法,在现场快速测定金的伴生指示元素分散晕(如 As · Ag · Pb · Sb · Cu · W 等),特别是 As 元素晕,从而发现隐伏金矿体,在国内、外取得了良好地质效果。如苏联乌兹别克矿区,利用 X 射线荧光法在现场快速测定 As 的荧光强度,成功地圈定了金的矿化带。苏联哈巴夫克边区,利用 X 射线荧光法,在野外土壤(B)层中测定亲 Cu 元素总量的荧光强度,有效地揭示了隐伏金矿体。我国某金矿床,利用 X 射线荧光测量,发现金矿体上砷的荧光强度是围岩的 7 倍,利用砷的荧光强度为 250 脉冲/秒(As 含量为 300ppm)为界,圈出了金矿化异常带(图 11)。1 号异常带形成四个矿化中心,总体展布方向 NE65°,异常带长 1.25 公里,宽 10—90m,异常砷的荧光强度最高为 995 脉冲/秒(砷含量为 2850ppm),背景值稳定,峰值与背景值之比为 8,异常范围内见到金矿化数处,由此,荧光异常反映了金矿化带,这是 X 射线荧光法测量的

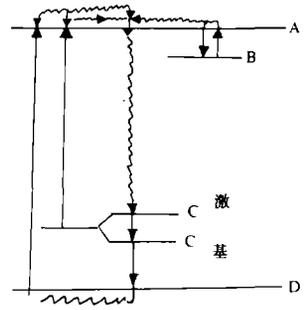


图 10 石英热发光晶体内部电子跃迁过程示意图

A: 导带; B: 局部能级(陷阱)
C: 局部能级 D: 满带

Fig. 10. Electron transition within thermoluminescence crystal of quartz

实际效果。图 11 中 II 号异常带位于 IX、X、XI 剖面线北西段，由三个 400 脉冲/秒（砷含量为 825ppb）的等值线组成，形成南北三个中心，西部尚未封闭，荧光异常峰值较强，达 1573 脉冲/秒，是寻找隐伏金矿化的标志。

X 射线荧光法的机理，是利用物理学中的莫塞莱定律： $E_x = khc(z - a_n)^2 (\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$ 式中 E_x 为特征 X 射线的能量， n_1 和 n_2 分别为壳层电子跃迁前后所处壳层的主量子数， K 为里德拜常数 $109677.6 (cm^{-1})$ ， h 为普朗克常数 6.62×10^{-27} (尔格/秒)， C 为光速 $= 3.0 \times 10^{10}$ (厘米/秒)， Z 为原子序数。 a_n 为常数，与内层电子数目有关，对 K 系壳层 $a_n = 1$ ， $n_1 = 1$ ， $n_2 = 2$ ，对 L 系壳层 $a_n = 3.5$ ， $n_1 = 2$ ， $n_2 = 3$ 。上式结果表明，特征 X 射线的能量 (E_x) 与原子序数平方 (Z^2) 成正比。因此，用放射性同位素放出的 X 射线去激发岩石、矿物或土壤中某元素所产生的特征 X 射线对；由于不同原子序数的元素放出的特征 X 射线的能量是不同的，因而可以进行定性，识别是什么元素。当岩石、矿物、或土壤中某元素的含量很高时，这元素的特征 X 射线的强度愈大，从而得知该样品中所含某元素的含量，这就是定量分析。因此，可根据测定 As 元素的特征 X 射线荧光强度，可作为判别 As 含量的高低，从而为寻找金矿床提供信息。

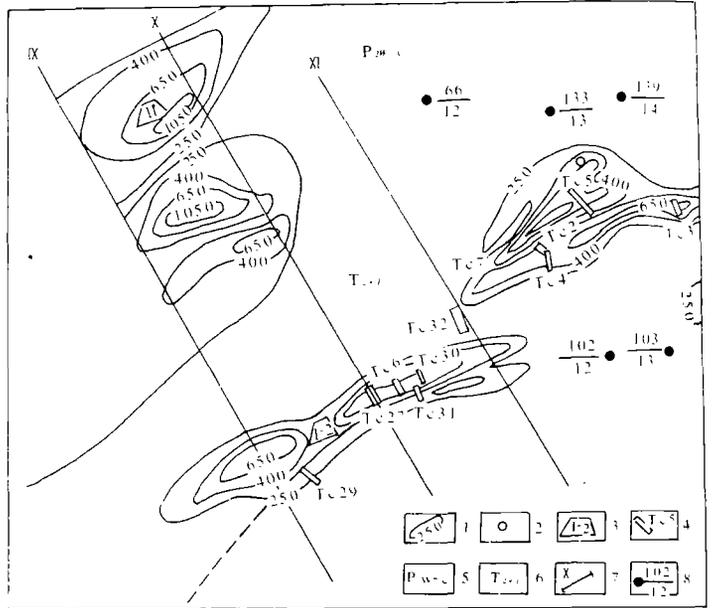


图 11 我国某金矿床用 X 射线荧光法现场测量砷的荧光强度等值线平面图

- 1、砷特征 X 射线荧光强度等值线图(脉冲/秒)。
- 2、金含量高于边界品位的土壤测量样品采集点。
- 3、荧光异常编号。
- 4、构造破碎带及槽探工程。
- 5、上二叠统吴家坪至长兴组。
- 6、中三叠统新苑组第一段。
- 7、勘探线剖面。
- 8、测线两端点点号和线号。

Fig. 11. Isogram for fluorescence intensity of arsenic measured by X-ray fluorescence in a certain gold deposit of China

三、结论

综合上述，寻找金矿床要取得理想的效果，除上述的谱学方法外，还应加强金矿床的成矿地质条件，成矿规律，成矿模式等基础地质条件的研究，使宏观与微观地质研究互相配合，方能

使找金矿床工作,取得新的突破。

参考文献

[1] А.С. Марфушин Спектроскопия, люминесценция и радиоактивное центроизмерение в минералах. Москва "НЕДРА", 1975

[2] 吴尚全:自然金化学成分的不均一性及其中杂质元素的研究.地质论评,第31卷,第3期,1985年,第253—260页

THE SPECTROSCOPY FOR GOLD EXPLORATION

Zhang Zhenru Zhu Enjing Chen Wei

(Dept. of Geology, Central South University of Technology)

Abstract

In this paper, the electron paramagnetic resonance (EPR), Raman spectroscopy (RS), infrared spectroscopy (IR), Mössbauer spectroscopy (MO), thermoluminescence spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and their applications to the exploration of gold deposits are discussed. Through the study of the differences of the spectral properties of quartz, pyrite and arsenopyrite with gold and without gold, respectively, a lot of spectral information which is very useful for the research and exploration of gold deposits are obtained.