

湘西金矿黄铁矿的谱学研究 及其意义探讨

王学明

(中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所)

陈梦熊

(中南工业大学地质系)

摘 要 对含金性不同之黄铁矿进行了电子顺磁共振谱(EPR谱)及远红外吸收光谱的研究表明, 含金性不同的黄铁矿, 它们的谱学特征也各异。黄铁矿的含金量与其EPR谱的峰数及强度有关, 与其远红外吸收光谱的光密度值(D)成密切的负相关关系, 据此可评价黄铁矿的含金性, 以指导金矿床的找寻。

关键词 湘西金矿 黄铁矿 谱学

随着找矿难度的日益增加, 迫切需要我们用新理论、新技术、新方法作指导。成因矿物学在找矿中的应用——现代找矿矿物学越来越得到人们的重视, 近代矿物物理学与谱学相结合而形成的矿物谱学找金法已成为现代找矿矿物学的重要组成部分。鉴于目前我国在这方面的探讨尚很少, 故笔者试图作一尝试, 以期起到抛砖引玉之作用。

1 含金黄铁矿电子顺磁共振谱(EPR谱)的研究

1.1 测试条件

仪器型号: JES—FEIXG EPR谱仪

温度: 299K

扫描时间: 16分钟

扫场范围: $2500 \pm 2500\text{G}$ ($1\text{G} \approx 10^{-4}\text{T}$)

频率: 9.449—9.450GHz

1.2 测试结果

从图1及表1可以看出以下几点特征:

a. 含金黄铁矿比不含金黄铁矿吸收峰的个数多, 前者多于一个吸收峰, 后者仅有一个宽缓的吸收峰。

b. 含金黄铁矿都具有一个线宽很窄的吸收峰(I), 峰幅与峰宽的比值 $ZY/\Delta H_{pp}$ 都大于2, 且其强度随含金量的增大而增大, 而不含金黄铁矿则没有线宽很窄的吸收峰。

1.3 谱带归属及机理分析

我们知道, EPR谱的本质是顺磁离子(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, 故EPR谱是用来研究具有自旋磁矩的体系的, 自旋磁矩与外磁场作用使自旋简并的能级产生分裂, 这分裂随外磁场而变化, 当满足共振吸收条件 $h\nu = g\beta H$ 时, 即有EPR吸收信息产生^[1]。上式中各符号的涵义是: h 是普朗克常数;

表 1 黄铁矿的EPR谱参数计算表

Table 1 The EPR parameters of pyrite from Wuxi gold deposit

| 样号 | 吸收峰 | | 黄铁矿的EPR谱参数 | | | | | |
|------------------------|-----|----|------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------|---------------|
| | 个数 | 标号 | 峰幅ZY | 峰宽 ΔH_{pp} | $ZY/\Delta H_{pp}$ (10^{-3}) | 强度I | g值 | 线型 |
| LY-1 | 1 | I | 4.6 | 662.5 | 6.94 | 1010000 | 2.0206 | L |
| V _g -24-14A | 2 | I | 4.6 | 725 | 6.34 | 1210000 | 2.3665 | L |
| | | I | 0.7 | 12.5 | 56 | 54.6875 | 2.0021 | G |
| | | I | 1.2 | 525 | 2.29 | 165000 | 2.0361 | L |
| V _g W-21-5 | 3 | I | 0.85 | 18.75 | 45.33 | 149 | 2.0058 | G |
| | | II | 0.5 | 300 | 1.67 | 22500 | 2.5213 | G |
| V _g W-23-13 | 2 | I | 3.2 | 550 | 5.82 | 485000 | 2.0004 | L |
| | | I | 1.6 | 18.75 | 85.33 | 281 | 2.0019 | G |
| 备注 | | | 单位: cm | 单位 10^{-4} T | 单位 10^{-3} | $I = ZY \cdot \Delta H_{pp}$ | | L洛伦兹型 G高斯型 |

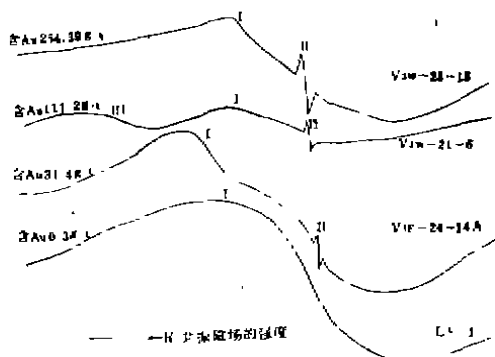


图 1 在 $T=299K$ 时, 黄铁矿的EPR谱图

Fig.1 The EPR spectra configuration of pyrite when $T=299K$

测试者: 中南工业大学测试中心EPR谱室汪凤珍、刘国根

着缺少负电荷, 这个结构位置显示正电, 成为电子的陷阱, 若阴离子空位捕获一个电子, 就形成电子心(F心), 从而恢复了电中性。另一类电子心是具有异常价态的阳离子, 它们是在比被置换阳离子具有较多的正电荷的阳离子进入结构时形成的, 例如 A^+ 晶体 (置换) $\rightarrow M^{2+}$ 杂质 $\xrightarrow{h\nu}$ $M^{2+} + e^- \rightarrow M^+$ (捕获电子)。在阳离子空位, 即正电荷空位的情况下, 或在比被置换阳离子具有较少的正电荷的阳离子进入结构时, 出现了正电荷不足的情况, 结构中的这个位置显示负电, 因而成为正空穴的陷阱, 若阳离子捕获一个空穴, 就形成空穴心(V心) [2]。这类体系的EPR谱特征为谱线极窄, g因子值接近于自由电子的 g_e 值, 往往只有一个精细结构线。

通过对比分析, 各样品谱图中的 I 号吸收峰线宽很宽, 为525—725 ($10^{-4}T$), g因

γ 是频率; g是光谱分裂因子, 它考虑轨道矩和自旋矩对原子状态的贡献, β 是玻尔磁子, H是共振磁场强度。

EPR潜在矿物中主要研究对象是两类:

(1) 过渡金属离子和稀土金属离子及其化合物, 这类体系EPR谱的特点是线宽很宽, g因子值偏离 g_e 值2.0013较大, 当d壳层小于半充满时 $g < g_e$, d壳层大于半充满时 $g > g_e$; 当它正好等于半充满时 $g \approx g_e$ 。

(2) 晶体中某些局部缺陷而形成的各类心, 如F心和V心。阴离子空位就意味着

子值为2.0004—2.3665, 较为接近 g_e , 故可能系d壳层较为接近半充满的过渡金属离子所致。样V_{3W-21-8}谱图中的Ⅱ号吸收峰线宽较宽, 为 $300 \times 10^{-4} \text{T}$, g 因子值为2.5213, 故可能是d壳层大于半充满, 且偏离之较大的过渡金属离子所致。各样品Ⅲ号吸收峰线宽很窄, 为 1.25×10^{-4} — $18.75 \times 10^{-4} \text{T}$, g 因子值为2.0019—2.0058, 很接近 g_e 值, 故可能为电子空穴心所致。

由于EPR谱测试中顺磁性离子的合适浓度是10—1000ppm, 室温下能给出谱图的离子有 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Gd^{3+} [2], 本次黄铁矿的穆斯堡尔谱实验表明, 沃溪矿床的黄铁矿其谱图均为对称的双线谱, 即不含 Fe^{3+} 。又同一套黄铁矿样品的化学成分分析表明, 上述各样品中均含Ni为89—250ppm, 故各样品中的Ⅰ号吸收峰可能系 Ni^{2+} 引起, 至于各 g 因子值有差异, 可能是黄铁矿中的共价性质所致, 因共价性将使 g 值减少 [1][2]。样V_{3W-21-8}谱图中的Ⅱ号吸收峰可能系 Cu^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Cd^{3+} 等引起, 因黄铁矿中许多微量元素没有测定, 故难以充分肯定是由何者引起。

Ⅱ号吸收峰只在富金的黄铁矿样品上出现, 在基本不含金(含Au仅0.3g/t)、含银14.4g/t的样LY—1的谱图上则没有此峰, 说明此吸收峰与金的关系非常密切, 而与银的关系不密切。我们知道Au的电子构型为 $4f^{14}5d^{10}6s^1$, 故 Au^0 和 Au^{3+} 都有一个未配对电子, 又金的核磁矩为 $I = 3/2$, 故若是以Au或 Au^{3+} 形式进入黄铁矿的晶格(包体中浓度小于0.1%的顺磁性杂质未偶电子总数低于EPR谱仪的灵敏度)。引起的EPR谱吸收峰应产生超精细结构, 而实际的谱图上没有产生, 即使是在低温条件下也没有 [3], 故Ⅱ号吸收峰不是 Au^0 或 Au^{3+} 引起的。由于金除呈原子状态出现外, 可以 Au^{+1} 及 Au^{+3} 氧化态出现, 上述的分析排除了 Au^{3+} 、 Au^0 进入晶格产生EPR谱的可能性, 故唯一可能的是 Au^{+1} 或类似于 Au^{+1} 的结构又与金关系密切的关系(如 Ag^{+1})进入黄铁矿晶格所致。由于含Ag为14.4g/t, 含Au为0.3g/t的样品LY—1未产生EPR谱Ⅱ号吸收峰, 其他几个富金但不含银的样品其谱图上有Ⅱ号吸收峰, 故此峰的产出只能是以 Au^{+1} 取代黄铁矿中的 Fe^{2+} 电荷不平衡而产生空穴心所致。 Au^{+1} 取代黄铁矿中的 Fe^{2+} 是完全可能的, 首先是两者的地化性状相似, 均具有亲硫性, 其次是它们的共价半径(Fe^{2+} 为 1.23\AA , Au^{+1} 为 1.40\AA)相近。法国的PH. Marion等三位学者(1986)所作的毒砂和黄铁矿的金穆斯堡尔证实了这一点 [4]。体系(Au^{+1} 、 Fe^{2+}) S_2 中的 Au^{+1} 、 Fe^{2+} 都不是顺磁性的, 因为 Au^{+1} 的电子构型为 $5d^{10}$, Fe^{2+} 的电子构型为 $3d^6$ (低自旋)均没有未成对电子, 但由于 Au^{+1} 替代 Fe^{2+} 时电荷不平衡, 必然伴随着电荷补偿, 由于黄铁矿晶格具有很大程度的共价键性质, 这样在S—S键上出现空穴补偿中心即V心, 这就相当于 FeS_2 体系中获得了一个“电子”, 就是这个“电子”产生EPR谱共振吸收信息, 其特征与自由基的相似。 Au^{+1} 取代 Fe^{2+} 的量愈多, 则形成的空穴心(V心)愈多, EPR谱吸收峰的强度就愈大, 这就是本次所测富金样品中Ⅱ号吸收峰的强度随黄铁矿中含金量的增加而增大的原因。

1.4 结 论

综上所述, 可以得出以下结论:

(1) 富金黄铁矿的EPR谱吸收峰个数多于1个, 基本不含金黄铁矿仅有一个宽缓的EPR谱吸收峰。

(2) 富金黄铁矿存在一个线宽极窄的由 $V_{\text{心}}$ 引起的吸收峰, 且此峰的强度随黄铁矿含金性的增加而增强。

(3) 沃溪矿床黄铁矿中的部分金是以晶格金的形式存在的。

2 含金黄铁矿远红外吸收光谱的研究

2.1 测试条件

所用的仪器为PE783带3600数据站。狭缝程序: 3; 噪声: 1; 扫描时间: 6分钟; 全谱波数范围为 $4000-200\text{cm}^{-1}$, 实际仅取 $1400-200\text{cm}^{-1}$, 文中所附图谱取 $500-200\text{cm}^{-1}$; 平滑: 3; 扫描时具有KBr参比片, 扫描起点 4000cm^{-1} , 强度为50%T。制样时, KBr约150mg, 所有样品皆称重(见表2)。

表2 黄铁矿远红外吸收光谱参数表

Table 2 The far-infrared absorption spectra parameters of pyrites

| 参数项目 | 样号 | | | | |
|---------------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| | LY-1 | V _{3W} -21-7 | V _{2E} -24-14A | V _{3W} -21-6 | V _{3W} -23-13 |
| 样重 (mg) | 1.0213 | 1.191 | 1.180 | 1.138 | 1.192 |
| Au含量 (g/t) | 0.3 | 7.7 | 31.4 | 111.2 | 254.3 |
| 波数 (cm^{-1}) γ_i | γ_1 | 415 | 415 | 416 | 416 |
| | γ_2 | 348 | 348 | 347 | 348 |
| | γ_3 | 292 | 291 | 291 | 290 |
| | γ_4 | 272 | 273 | 273 | 274 |
| | γ_5 | 242 | 242 | 240 | 242 |
| 光密 度 计 算 | $T_0\gamma_1$ | 82.9 | 77.0 | 69.3 | 56.7 |
| | $T\gamma_1$ | 36.9 | 39.4 | 39.2 | 38.2 |
| | D_1 | 0.352 | 0.291 | 0.263 | 0.172 |
| | D_1' | 0.352 | 0.299 | 0.261 | 0.183 |
| | $T_0\gamma_2$ | 66.4 | 61.9 | 59.2 | 49.6 |
| | $T\gamma_2$ | 54.2 | 54.2 | 52.8 | 46.6 |
| | D_2 | 0.088 | 0.058 | 0.050 | 0.027 |
| | D_2' | 0.088 | 0.059 | 0.051 | 0.029 |
| | $T_0\gamma_3$ | 66 | 63.4 | 61.5 | 58.3 |
| | $T\gamma_3$ | 61.2 | 61.0 | 59.7 | 56.3 |
| | D_3 | 0.044 | 0.017 | 0.013 | 0.011 |
| | D_3' | 0.044 | 0.017 | 0.013 | 0.011 |

注: (1) γ_i 为各吸收峰, $T_0\gamma_i$ 为峰 γ_i 处的最高基线强度, $T\gamma_i$ 为峰 γ_i 处的最大吸收强度,

D_i 为峰 γ_i 处未经校正的光密度, D_i' 为峰 γ_i 处经重量校正后的光密度。

(2) 测试者: 湖南省矿产测试利用研究所岩矿室黄振恒。

2.2 测试结果

本次所测含金性不一样的黄铁矿之远红外光谱, 见图2(有关的参数见表2)。从图

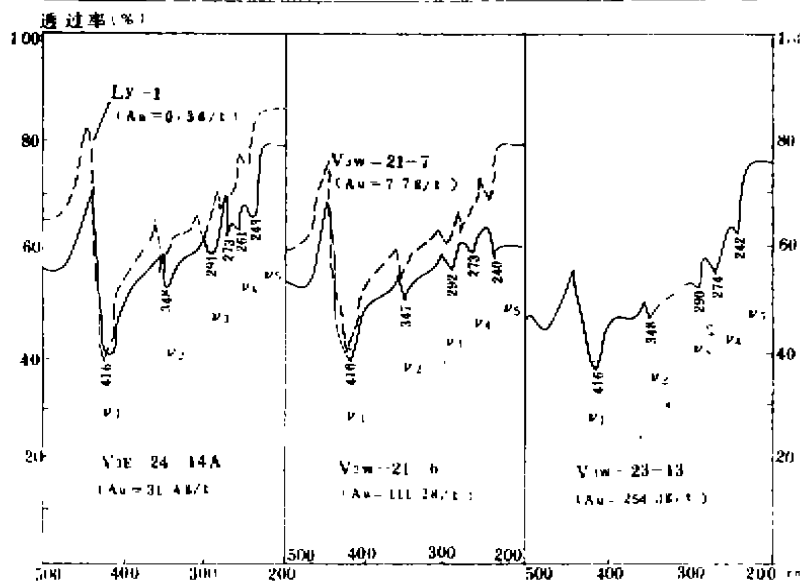


图2 不同含金量之黄铁矿的远红外吸收光谱图

Fig.2 Far-infrared absorption spectra of pyrites varying in gold content

$D = \lg \frac{T}{T_0}$ 不同, D 值跟黄铁矿的含金量成密切的负相关关系, D 值越大, 含金量越差; D 值越小, 则含金量越好。

2.3 谱带归属及机理分析

我们不妨将图2中从高波数到低波数的5个吸收峰用 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 、 γ_4 、 γ_5 表示(见表2)。 γ_1 、 γ_2 为黄铁矿中Fe—S键伸缩振动吸收谱带, γ_3 为Fe—S键的弯曲振动吸收谱带^{[5][6][7]}。 γ_4 、 γ_5 则推测为黄铁矿的晶架振动及转动吸收谱带, 由于此波段干扰因素多(如KBr等), 故不宜将它们作为应用的参数。基于上述考虑, 我们就以 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 这三个振动吸收谱带作为参数来评价黄铁矿的含金量。

黄铁矿的EPR谱研究表明, 沃溪矿床之黄铁矿有 Au^+ 替代 Fe^{2+} 的情况存在, 而 Au^+ 替代 Fe^{2+} 的后果是使得Fe—S键的数目减少, 但 Au^+ 替代 Fe^{2+} 所形成的Au—S键由于其浓度小, 不足以在红外谱图上显示出来, 从而导致远红外光谱图上对应吸收峰的强度减弱, 因此随着黄铁矿中含金量的增加, γ_1 、 γ_2 、 γ_3 吸收峰的强度减弱。

2.4 结论

通过以上讨论得出如下结论: 沃溪矿床的黄铁矿其振动光谱的吸收强度及光密度值随黄铁矿含金量的增加而减弱, 这一探讨对黄铁矿含金性的评价具有一定的指导意义。

由于经费所限, 未能进行大量的测试、归纳、总结, 因此难以准确定量黄铁矿的含金量与谱学参数之间的关系, 但综合本文研究, 所测试的几个样品其结果有一定的规律性, 且从理论上能得到较合理的解释, 可见非偶然, 无疑本文的研究, 是具有较大的实际价值和重要的理论意义的, 笔者希望以此“砖”引来更多的“玉”。

本文的完成得到了中南工业大学测试中心汪凤珍、廖平婴、刘国根老师及湖南省矿产测试利用研究所黄振恒高级工程师的帮助, 在此表示衷心感谢!

表中可以看出:

(1) 各个黄铁矿样的远红外光谱谱图上均出现明显的5个峰(样V3E-24-14A在273 cm^{-1} 处分裂成两个小峰), 对应的吸收峰或波数基本上没有变化。

(2) 各对应吸收峰的吸收强度不同, 最高基线强度(选择与各峰相邻的位置最高即透过率最高处的强度为基线强度)与最大吸收强度本身以及它们的比值各不相同, 并由此所计算而得到的光密度值

参考文献

- 1 裘祖文.电子自旋共振波谱.北京:科学出版社,1980,254—347.
- 2 A C马尔富宁.矿物的谱学,发光和辐射中心.北京:科学出版社,1984,58—88及181—211
- 3 易闻,张振儒.晶格金的电子顺磁共振研究.湖南地质,1986,5(1)
- 4 武新.关于金在硫化物中赋存状态研究的某些新进展.地质科技情报,1988,7(2)
- 5 钟海庆.红外光谱入门.北京:化学工业出版社,1984,182—189.
- 6 V C法默.矿物的红外光谱.北京:科学出版社,1982
- 7 Lutz H D et al.Chalcides and Pnictides of Group VII transition metals, Far-infrared spectroscopic studies on compounds MX₂, MX₃ and MY₃. With Pyrite, Marcasite and Arsenopyrite Structure, Phys. Chem minerals, 1983, 9(3/4).

STUDIES ON THE SPECTROSCOPY OF PYRITE FROM WESTERN HUNAN GOLD DEPOSIT AND DISCUSSION ABOUT ITS SIGNIFICANCE

Wang Xueming

(Beijing Research Institute of Mineral Resources & Geology)

Cken Mengxiong

(Central South University of Technology)

Abstract

Studies on the characteristics of electron paramagnetic resonance (EPR) and far-infrared spectra of pyrites indicate that there are distinct differences among spectra of pyrites varying in gold content. The gold content of pyrite is related to the number and intensity of EPR absorption peaks, and a close negative correlation relationship appears between the light density value of the [far-infrared spectra and gold content of pyrite. Such results can be used to evaluate goldbearing properties of pyrite and guide the exploration for gold deposits.

Key words: Western Hunan gold deposit, Pyrite. Spectroscopy