

石英的电子顺磁共振波谱 在金矿评价中的应用

党 杰

(广东省地质科学研究所)

主题词: 石英; 顺磁共振; 河北金矿

提 要: 本文研究的是普遍存在于石英样品中的 O^- -Al空穴心和E心。根据石英中 O^- -Al心和E心的电子顺磁共振波谱随石英脉形成温度变化的特征, 可间接地推测主成矿阶段。石英的 O^- -Al心强度与矿石含金量呈正相关关系, 相关系数 $\gamma=0.61$ ($\alpha=0.01$)。在4个钻孔中, 石英的 O^- -Al心强度与含金量具有相同的变化趋势。石英的 O^- -Al心强度与含金量的这种正相关关系可作为金矿床成矿预测及找矿评价的标志之一。

电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, 即EPR)或称电子自旋共振(Electron Spin Resonance, 即ESR)现象是苏联物理学家И. И. Завойский在1944年发现的^[1]。它所研究的对象具有未偶(不成对)电子的物质。EPR在矿物学中应用的两个基本领域是由天然晶体中存在的两类顺磁中心(即顺磁性杂质离子和电子-空穴心)决定的。

本文研究的是普遍存在于石英样品中的 O^- -Al空穴心、E心及其找矿意义。

一、地质概况

工作区位于河北省太行山东麓。土一石金矿区位于华北地台山西台背斜太行山隆起的次级构造单元——阜平隆起区内。区内分布着上太古界阜平群团泊口组中、下段变质岩系, 主要出露岩石为一套中深变质和混合岩化的各种片麻岩、斜长角闪岩、角闪石岩及浅粒岩等。

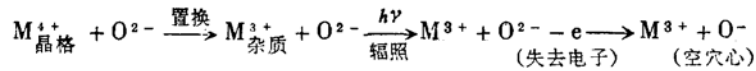
石英构成了矿脉的主体, 是本区分布最广的矿物。石英脉受近南北向张性-压扭性复合断裂所控制, 一般与主断裂带分布一致, 多呈NNE或NNW向展布。所有含金石英脉均赋存在一些遭受过多次活动的断裂破碎带中。石英脉可分为早、中、晚三期, 其中, 中期石英脉(多金属硫化物石英脉)与金矿关系最密切。

二、石英中的E心、 O^- -Al空穴心及其超精细结构谱线

当用 ^{60}Co γ 射线照射石英样品时, 石英构造中的 AlO_4 四面体中的某一个氧失去电子, 转入顺磁状态 O^- (O^- -Al心), SiO_4 基中捕获了一个氧空位的电子(为E心)。本文主要讨论这两个心: (1) 杂质空穴心—— O^- -Al心; (2) 含氧空位的电子心——E心。

1. 杂质空穴心—— O^- -Al心

石英中的阳离子杂质不等价地取代 Si^{4+} 的 Al^{3+} ，当因辐射而失去电子时，捕获的空穴不是定域在 Al^{3+} 阳离子上，而主要是定域在最邻近的 O^{2-} 离子上。因此， O^{2-} (2P^6) 变成 O^- (2P^5)，表示如下：



O^- -Al 或 AlO_4^- 是具有全部特征的空穴心变态，由于 O^- 的未偶电子与缺陷四面体中的 ^{27}Al 核 ($I = 5/2$, 100%) 相互作用，产生超精细结构，从而形成由六条超精细结构谱线组成的EPR谱。图1为石英中的 O^- -Al (AlO_4^-)心。

2. 含氧空位的心——E心

它是 SiO_4^- 基中捕获了一个氧空位的电子，这个电子分布在整个余下的基上。石英的结构是架状的、聚合的，因而每个氧都是桥氧，即同时属于两个 SiO_4 四面体。E心与碱离子或质子在孔道中存在与否以及它们的不同位置有关。在天然石英中很少见到E心，但经中子或 γ 射线辐照过的石英样品中，常大量出现这种心。

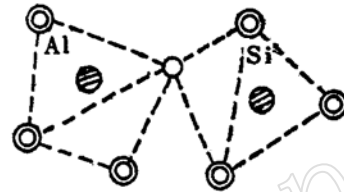


图 1 石英中的 O^- -Al (AlO_4^-)心

Fig. 1. O^- -Al (AlO_4^-) center in quartz

三、实验条件

首先，取石英单矿物粉末 (40—60目) 样品100—500mg 放入玻璃管中 (不必抽真空) 封闭好，用相同强度的 ^{60}Co γ 射线照射各样品，辐射剂量为 10^5 戈[瑞] (Gy) (时间为198s)。照射后，将样品装入用于EPR研究的石英玻璃管中，用波谱仪ER200D-SRC进行测试，条件为低温、液氮 (100°K)。

四、石英的电子顺磁共振波谱特征

石英中 O^- -Al心的EPR参数具有如下特征：由于 O^{2-} 失去了一个电子 (受放射线辐照) 而成 O^- ，它具有一条谱线，故电子自旋 $S = \frac{1}{2}$ ；又因为石英属轴对称晶场的晶体，故 $g_z = g_{//}$ ， $g_x = g_y = g_{\perp}$ ；超精细结构参数 $A_z = A$ ， $A_x = A_y = B$ 。石英的 ^{27}Al 核产生六条超精细结构线，故 $2I + 1 = 6$ ，所以核自旋 $I = 5/2$ 。石英中 O^- -Al心的EPR参数为： g 因子主值 $g_3 = 2.059$ ， $g_2 = g_1 = 2.0045$ ； $A_1 = 5.0$ ， $A_2 = A_3 = 6.3$ (A的单位为GS)^[2]。

1. 石英的 O^- (Al)心强度与含金性的相关关系

利用含已知顺磁中心数的标准样品 (含 $\text{Mn} 0.0n\%$ 的标准样谱线作为内标) 和被测试样品进行比较。首先，测量曲线中石英的 O^- -Al心的幅值 $J_{[\text{O}^-(\text{Al})]}$ 、 $J_{(\text{E})}$ (E心曲线的幅值) 和 Mn^{2+} 标样 (内标) 谱线的幅值 $J_{\text{标样}}$ ，然后用下列公式计算得出相对积分强度：

$$J_{\text{相对} [\text{O}^-(\text{Al})]} = \frac{J_{[\text{O}^-(\text{Al})]}}{J_{\text{标样}} \cdot P}$$

P 为样品重量。

表 1 石英中O⁻(Al)心相对积分强度Table 1. Relative integral intensity of O⁻-Al center in quartz

顺序号	样号	样品名称	标高(m)	J _{相对} [O ⁻ (Al)]	Au(ppm)*
1	Szk4-11	黄铁绢英岩	367.5	1.72	0.118
2	Tzk3-10	石英脉	370.5	6.09	1.259
3	Tzk3-8	黄铁矿石英脉	380.5	15.7	3.296
4	Tzk3-7	黄铁绢英岩	383.0	2.61	0.613
5	Tzk3-12	黄铁矿石英脉	450.1	6.42	0.965
6	Szk16-17	多金属硫化物石英脉	460.0	1.45	0.743
7	Szk16-16	"	462.0	2.38	1.474
8	Szk16-15	黄铁矿石英脉	471.0	1.38	4.011
9	Szk16-13	多金属硫化物石英脉	472.0	2.28	0.556
10	Szk1-17	石英脉	476.0	2.22	0.204
11	Szk16-9	多金属硫化物石英脉	477.5	1.47	0.094
12	Szk16-7	"	480.0	2.58	4.682
13	Szk16-6	"	481.0	1.83	0.256
14	Szk16-5	"	482.0	4.46	3.111
15	Szk1-12	黄铁绢英岩	495.5	2.18	0.100
16	Szk1-11	石英脉	499.0	1.69	0.0467
17	Tzk3-4	黄铁矿石英脉	502.6	8.57	4.89
18	Szk1-5	黄铁绢英岩	514.0	1.49	0.011
19	Szk1-4	"	518.5	3.49	0.050
20	Tzk11-10	黄铁矿石英脉	529.5	5.54	1.259
21	Tzk30-8	"	557.5	4.71	0.384
22	Tzk25-6	"	571.0	2.12	0.259
23	Tzk25-5	石英脉	594.0	1.70	0.0195
24	SYD ₁ CW ₂ -8	"	610.0	1.83	0.091
25	Szk10-3	"	611.0	1.71	0.0664
26	Szk10-2	黄铁绢英岩	614.0	2.14	0.1714
27	Szk40-1	黄铁矿石英脉	616.0	2.23	0.321
28	S21-4	石英脉	670.0	1.01	0.0008
29	S8-5	"	710.0	1.01	0.0008
30	S9-3	硅化石英脉	725.0	1.79	7.039
31	S9-4	石英脉	725.0	1.20	1.909
32	T1-4	黄铁矿石英脉	735.0	5.10	5.374
33	T3-3	黄铁绢英岩	738.8	3.94	0.830
34	T3-4	多金属硫化物石英脉	438.8	23.26	44.237
35	T3-5	黄铁绢英岩	738.8	7.41	3.281
36	T3-6	"	738.8	4.81	0.453
37	TN107B ₁	石英脉	748.0	1.11	0.0016
38	TYD ₃ -1	"	752.0	2.87	0.144
39	TYD ₃ -4	黄铁矿石英脉	752.0	1.92	0.0009
40	TN108B ₂	石英脉	760.0	1.48	0.0008
41	S5-3	硅化石英脉	760.0	1.48	0.0008
42	SYD3-1	黄铁矿石英脉	765.0	3.05	5.315
43	S ₃ -5	石英脉	788.0	2.03	0.0016
44	TN106B ₃	"	792.0	9.78	0.0711
45	TYD ₄ -1	"	794.0	23.43	2.759
46	TYD ₄ -2	多金属硫化物石英脉	794.0	11.00	2.701
47	TN115B ₃	黄铁矿石英脉	890.0	7.83	1.933

* 金含量由长春地质学院化学分析室测试

计算结果列于表1。由表得知, 含金量 (ppm) 与 $J_{\text{相对}}[\text{O}^-(\text{Al})]$ 呈正相关 ($\alpha = 0.01$), 相关系数 $\gamma = 0.61$ ($n = 47$)。石英的 $\text{O}^-(\text{Al})$ 心相对积分强度与四个钻孔中矿石的含金量具有同消长关系 (图2)。

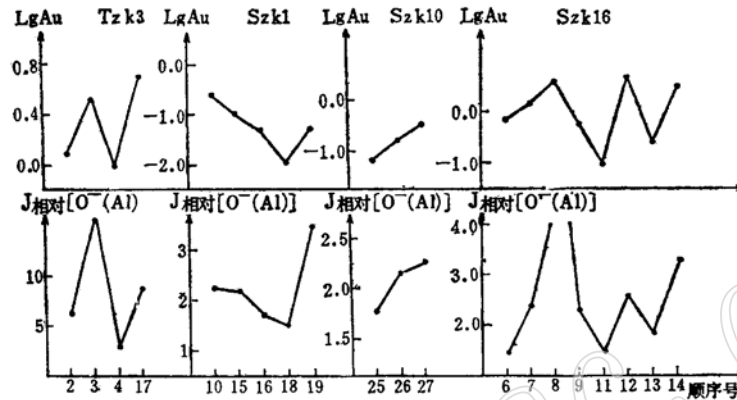


图 2 四个钻孔中石英 $\text{O}^-(\text{Al})$ 心相对积分强度与含 Au 量关系图解
 Fig. 2. Correlogram of relative integral intensity of $\text{O}^-(\text{Al})$ center of quartz from 4 drill holes with its gold content (serial number arranged in order of ascending elevation)
 (序号按标高增大顺序排列)

本区金矿床中石英的 $\text{O}^-(\text{Al})$ 心强度与含金量呈正相关, 可用于该类金矿床成矿预测和找矿评价^①。尤其是按一定网度及钻孔深度采样时, 这种正的相关关系是找矿工作中极有用的信息。作为本地区的相应模式, $\text{O}^-(\text{Al})$ 心强度即可作为衡量金矿化的标志。

2. E 心曲线幅值与形成温度的关系

测量的石英 E 心曲线幅值 $J(E)$ 列于表 2。从表中可以看到, 不同期次石英脉中的石英, 其

表 2 石英的 $J(E)$ $J_{\text{相对}}[\text{O}^-(\text{Al})]$ 与形成温度的关系

Table 2. Relation of $J(E)$ and $J_{\text{相对}}[\text{O}^-(\text{Al})]$ of quartz to its formation temperature

顺序号	样号	Au(ppm)	石英脉类型	$J(E)$	均值	$J_{\text{相对}}[\text{O}^-(\text{Al})]$	均值	形成温度($^{\circ}\text{C}$) [*]
1	TN108B ₂	0.0008	早期石英脉	2.7	3.3	1.48	1.6	320—330
2	Szk1-17	0.204		3.1		2.22		345—350
3	Sz1-4	0.0008		2.7		1.01		340—345
4	SYD ₁ CW ₂ -8	0.091		4.6		1.83		330—340
5	SYD ₃ -1	5.315	中期多金属硫化物石英脉	1.5	2.2	3.05	8.3	195—230
6	T ₄ -4	44.237		2.2		23.26		190—230
7	TYD ₃ -4	0.0009		1.9		1.92		210—260
8	T ₁ -4	5.374		3.0		5.095		280—290
9	TYD ₃ -1	0.144	晚期石英脉	6.5	5.5	2.87	2.2	140—170
10	S5-3	0.0008		4.5		1.48		155—170

* 为均一法测温结果, 由吉林冶金地质勘探公司包裹体组测试完成。

① M. Я. 谢尔巴柯娃, 1976, 利用石英的电子顺磁共振谱评价含矿性的问题, 金矿参考资料汇编, 第四集。

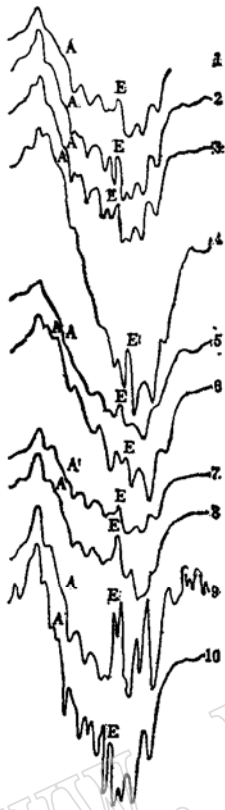


图3 石英的电子顺磁共振波谱随形成温度的变化

Fig. 3. Variation in EPR spectra of quartz with its formation temperature
(图中样品序号同表2)

(主成矿阶段)的 $J(E)$ 最小, $J_{\text{相对}[O^-(Al)]}$ 最大, 因此, 这两个参数可作为判别主成矿阶段的标志之一, 结合本矿床实际, 石英的 $J(E)$ (均值) < 3 , $J_{\text{相对}[O^-(Al)]}$ (均值) > 8 , 则该石英脉应属于主成矿阶段的石英脉, 从而帮助判别主成矿阶段。

本文是笔者研究生论文的一部分, 得到李高山和李鸿超两位导师及教研室其他老师的帮助, 谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 徐广智编著, 1978, 电子顺磁共振波谱原理, 科学出版社。
- [2] A.C.马尔福宁, 1984, 矿物的谱学、发光辐射中心, 科学出版社。

$J(E)$ 值具有不同的特点。早期石英脉 (形成温度较高) 的 E 心曲线幅值较大 (平均值为 3.3); 中期石英脉 (多金属硫化物石英脉) 中的石英的 $J(E)$ 值最小 (平均值为 2.2); 晚期石英脉 (形成温度最低) 中石英的 $J(E)$ 值最大 (平均值为 5.5), 反映了石英的 E 心曲线幅值随其形成温度具有一定的变化规律, 因此, 通过测试石英的 $J(E)$ 和 $J_{\text{相对}[O^-(Al)]}$ 值, 在一定程度上可以判断主成矿阶段。

图3表示了石英的电子顺磁共振波谱随形成温度的变化特征。

五、结 论

1. 本区金矿床中石英的 $O^-(Al)$ 心强度与含金量呈正相关关系, 相关系数为 0.61。随着深度的变化, 在 4 个钻孔中石英的 $O^-(Al)$ 心强度与含金量具有相同的变化趋势, 因此, 石英的 $J_{\text{相对}[O^-(Al)]}$ 值可作为衡量金矿化强度的标志之一。如果按一定网度进行采样分析, 石英的 $J_{\text{相对}[O^-(Al)]}$ 值可进行该类金矿床的成矿预测和找矿评价。

2. 石英的电子顺磁共振波谱随温度具有规律性的变化, 其中多金属硫化物石英脉阶段

The Application of EPR Spectra of Quartz to the Evaluation of Gold Ore Deposits

Dang Jie

(Institute of Geological Sciences of Guangdong Province)

Key words: Quartz; EPR; gold deposit of Hebei

Abstract

The present paper deals with the O⁻-Al center and E center in quartz, which can be used to deduce indirectly the major ore-forming stage according to the variation in the EPR spectra of quartz with the formation temperature of quartz veins.

Calculated result using the data of EPR spectra of quartz indicates that the intensities of O⁻-Al center show a positive correlation with the corresponding gold content of quartz veins with a correlation coefficient $\gamma=0.61$ ($\alpha=0.01$). The intensities of O⁻-Al center of the quartz veins from 4 drill holes have similar variation patterns to those of corresponding gold contents.

The positive correlation of the O⁻-Al center of quartz with the gold content can be regarded as an indicator of ore-potential in ore prognosis and prospecting.