

石英的电子-空穴心在金矿评价中的意义*

胡大千

(长春地质学院, 长春 130061)

主题词 石英 电子-空穴心 金矿

提 要 石英的电子-空穴心在金矿找矿勘探中具有重要意义。阳离子不等价类质同象造成的晶体缺陷, 是使其具有电子-空穴心的内在因素。石英中常见的空穴心有 $Al-O^-$ 、 $Ti-O^-$ 、 $Fe-O^-$, 电子心有 $Al^{3+} + M$ 、 $Fe^{3+} + M$ 、 $Ti^{3+} + M$ 等。电子顺磁共振波谱和热发光是检测石英中电子-空穴心的有效方法。在金矿床中, 石英 $Al-O^-$ 顺磁空穴心浓度较大者, 其含金量也比较高。石英热发光曲线的发光峰的数量和强度与金成矿阶段有着明显的关系: 早期成矿阶段结晶的基本不含金石英, 热发光曲线常为近对称的单峰型, 发光强度较大; 主成矿阶段形成的含金石英, 热发光曲线为多峰型, 常具最大的发光强度; 晚期成矿阶段生成的含金性较差的石英, 热发光曲线呈单峰-双峰型, 发光强度亦较大。石英热发光性与金矿体的空间展布表现出一定的联系: 在矿体横向上, 矿体中石英热发光曲线多为双峰-多峰型, 围岩中石英热发光曲线多呈单峰型; 在矿体垂向上, 随矿体埋深的增加, 石英热发光强度有逐渐增大的趋势。含金石英通常具有多个热发光温度, 曲线形态为多峰型, 且主热发光峰多位于相对较低的温度区间; 不含金石英常仅有一个热发光温度, 曲线形态为不对称的较平缓的单峰型, 或为一平缓的曲线, 发光强度较弱。

石英系金矿床中最常见的一种载金矿物。利用其电子-空穴心的特征指导金矿床的找矿和勘探, 已有过报道^[1,2]。本文以我国北方数个金矿床为例, 综合研究及评价了石英电子-空穴心在金矿找矿勘探过程中的作用及意义。

1 石英的电子-空穴心

石英是自然界中一种比较稳定的矿物, 当其晶格内质点偏离理想晶体严格的周期性占位时, 晶体产生缺陷, 使晶体局部电中性遭到破坏。由于晶体内局部阳电荷或阴电荷过剩, 将促使晶体捕获异电荷使其达到稳定态。如晶体内局部阳电荷过剩, 捕获阴电荷, 则产生电子心; 反之, 晶体内局部阴电荷过剩, 捕获阳电荷, 则产生空穴心。

2 金矿床中石英电子-空穴心

造成金矿床中石英晶体缺陷的原因很多, 主要是其晶体内不等价类质同象引起的。

* 国家自然科学基金资助项目
本文于1992年6月4日收到, 1993年7月8日改回。

2.1 石英中的类质同象与电子-空穴心

石英的主要化学组成为 SiO_2 , 由于氧在地质作用过程中非常稳定, 因此, 石英的类质同象替代主要发生在阳离子上。即石英的电子-空穴心主要与阳离子的类质同象置换有关。石英中普遍含有 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Au^+ 等晶格杂质^[3,4], 由于 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 等与 Si^{4+} 的不等价类质同象代替, 使石英晶格中出现了过剩的阴电荷, 需捕获阳电荷, 从而形成了空穴心。在石英中 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 已是众所周知的事实。而 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Au^+ 离子电子组态分别是 $3d^14s^0$ 、 $3d^54s^0$ 、 $5d^{10}6s^0$, 与石英中 Si-O 构成的 SP^3 杂化键具有类似的电子构型, 因而也可以与氧形成 SP^3 杂化键从而进入晶格。石英的电子表面化学分析(ESCA)证实了石英晶格中确有 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子的存在^①; 同时, 石英电子显微镜研究也提供了石英中可能存在 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Au^+ 等离子的证据^[5]。显然, 由于石英中 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 等代替 Si^{4+} 进入晶格后, 使晶体产生了 Al-O^- 、 Ti-O^- 、 Fe-O^- 等空穴心。

石英的电子心则可能是由于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 等代替 Si^{4+} 后, 与其邻近的混入晶格的大半径阳离子 2K^+ 、 2Na^+ 、 Ca^{2+} 等共同作用, 造成局部阳电荷过剩, 捕获阴电荷而引起的, 或是由晶体内局部O空位, 使局部阳电荷过剩, 从而捕获阴电荷形成的。因此, 石英中的电子心则可能为 $\text{Al}^{3+} + \text{M}$ 、 $\text{Fe}^{3+} + \text{M}$ 、 $\text{Ti}^{3+} + \text{M}$ 等。

2.2 石英电子-空穴心的检测

目前常采用电子顺磁共振波谱和热发光方法检测石英中的电子-空穴心。石英的顺磁共振可直接检测出石英中电子-空穴心的种类及其浓度, 但由于某些客观原因, 尚有些图谱不能获得令人满意的解析。金矿床中石英顺磁共振研究表明, 石英中有多种电子心和空穴心。如 Al-O^- 、 Fe-O^- 等空穴心, $\text{Al}^{3+} + \text{M}$ 、 $\text{Ti}^{3+} + \text{M}$ 等电子心。这些电子-空穴心受热后发出电子或空穴, 使晶格产生热发光, 同时, 电子-空穴心消失。

热发光法的主要理论模型是应用矿物电子-空穴心理论, 热发光曲线表示在匀速升温下, 矿物在不同温度下发出蓝光的强度。热发光是发光的激发方法之一。加热并不直接激起发光, 而是以其能量赋予活化, 使电子或空穴从捕获的中心释出。所以, 引起热发光峰的是捕获电子或空穴的中心, 即电子心或空穴心。通过对金矿床中石英热发光曲线研究表明, 在 100°C — 400°C 温度区间内, 石英可有一个或数个热发光峰, 其中: 120°C 左右的发光可能与 Fe-O^- 心有关; 230°C 左右的发光相当于 Al-O^- 心; 290°C 左右的发光可能与 Ti^{3+} 、 Ge^{3+} 等电子有关; 350°C 左右的发光与E中心或 Ti^{3+} 杂质有关^[2,3]

3 石英电子-空穴心在金矿找矿勘探中的作用与意义

如前所述, 金矿床中石英电子-空穴心的类型主要体现在其顺磁心的浓度及热发光的温度和强度上, 不同成矿阶段形成的石英以及含Au石英、不含Au石英均表现出不同特征。因此, 石英的顺磁共振和热发光特征, 可以表征Au的成矿作用和Au的矿化作用过程。

3.1 石英中 Al-O^- 顺磁空穴心与Au矿化

金矿床中石英 Al-O^- 顺磁空穴心的浓度可以反映其Au矿化特征。吉林闹枝金矿由顺磁共

① 李高山等, 矿物中的电子心-空穴心及其在找矿勘探中的应用, 国家自然科学基金研究报告, 1991.

振测得的Al-O⁻空穴心浓度与Au矿化特征列于表1。表1中NB417为金矿外围花岗细晶岩中的石英,其余皆为金矿脉中的石英。显然,金矿脉中石英Al-O⁻心的浓度都大于 5×10^{13} ,而金矿外围石英中Al-O⁻心浓度较低。石英中Al-O⁻心的浓度大者,其Au的含量亦较高,但它们之间的线性关系不十分明显。

表1 石英中 Al-O⁻心浓度 EPR测定结果Table 1 The concentration of Al-O⁻ centers in quartz

样品号	NB ₈	NB ₅₂	NB ₁₁₉	NB ₁₂₃	NB ₁₂₄₋₁	NB ₁₃₁	NB ₁₅₄	NB ₈₀₁	NB ₂₀₈	NB ₄₁₇
自旋浓度 $\times 10^{13}$	9.875	7.58	8.18	8.785	7.88	22.58	8.1	5.88	5.108	3.79
Al ₂ O ₃ (%)	0.44		0.83	1.09					0.18	0.18
石英中 Au 含量(ppm)	0.18		0.12	0.08	0.51				0.29	0.00

河北石湖金矿石英顺磁共振波谱Al-O⁻空穴心的研究表明^[6],石英中Au的含量与Al-O⁻心的相对浓度具有一定的相关性,15个样品的相关系数为0.4734,接近临界值($r_{0.05} = 0.5140$ $n=15$),反映石英中Al-O⁻空穴心浓度的大小,可以指示金矿化的程度。

3.2 石英热发光特征

从所研究的金矿床看,不同矿区石英所表现出的热发光温度和强度存在着一定的差异,但其规律性特征基本相同,总的趋势是一致的。此外,不同测试条件(样品重量、升温速率)所获得的热发光曲线差别很大。因此,在参考资料的应用及对比时应慎之。

3.2.1 石英热发光与成矿阶段

石英热发光峰的数量和强度与成矿阶段有着明显的关系:早期成矿阶段结晶的基本不含金的石英,热发光曲线为近对称的单峰型,发光强度较大;主成矿阶段形成的含金石英,热发光曲线为多峰型,常具最大的发光强度;晚期成矿阶段生成的含金较差的石英,热发光曲线呈单峰—双峰型,发光强度亦较大。在闹枝金矿,当升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 时,第I成矿阶段的基本不含金石英热发光曲线为单峰型,发光峰位在 280°C 左右,第II成矿阶段(主成矿阶段)的含金石英,热发光曲线为三峰型,发光峰位分别在 $240-260^\circ\text{C}$ 、 $340-350^\circ\text{C}$ 、 $370-380^\circ\text{C}$;第III成矿阶段(成矿晚期)的含金较少的石英,热发光曲线为双峰型,发光温度为 $250-270^\circ\text{C}$ 、 390°C (图1)。在三个成矿阶段中,以主成矿阶段石英的热发光强度为最大。在黑龙江平顶山金矿,第I成矿阶段的石英,热发光曲线为单峰型,发光温度为 $230-260^\circ\text{C}$;第II成矿阶段的石英,热发光曲线为双峰型,主发光温度在 $230-240^\circ\text{C}$, $300-310^\circ\text{C}$ 的发光峰较弱;第III成矿阶段(主成矿阶段)的石英,热发光曲线为三峰型,主要发光峰位于 $220-230^\circ\text{C}$ 、 $270-300^\circ\text{C}$,而 $330-360^\circ\text{C}$ 的发光峰较弱;第IV成矿阶段的石英,热发光曲线为一平缓的单峰型^[7]。在山东三山岛金矿,石英主要热发光峰出现的温度及强度随成矿阶段的演化依次增大^[1],即第II成矿阶段出现的主要热发光峰的温度为 250°C ,第III成矿阶段为 260°C ,第IV成矿阶段为 $280-300^\circ\text{C}$ 。

3.2.2 石英热发光与矿体空间展布

石英热发光特征与矿体的空间展布表现出一定的联系。石湖金矿在矿体横向上,矿体中

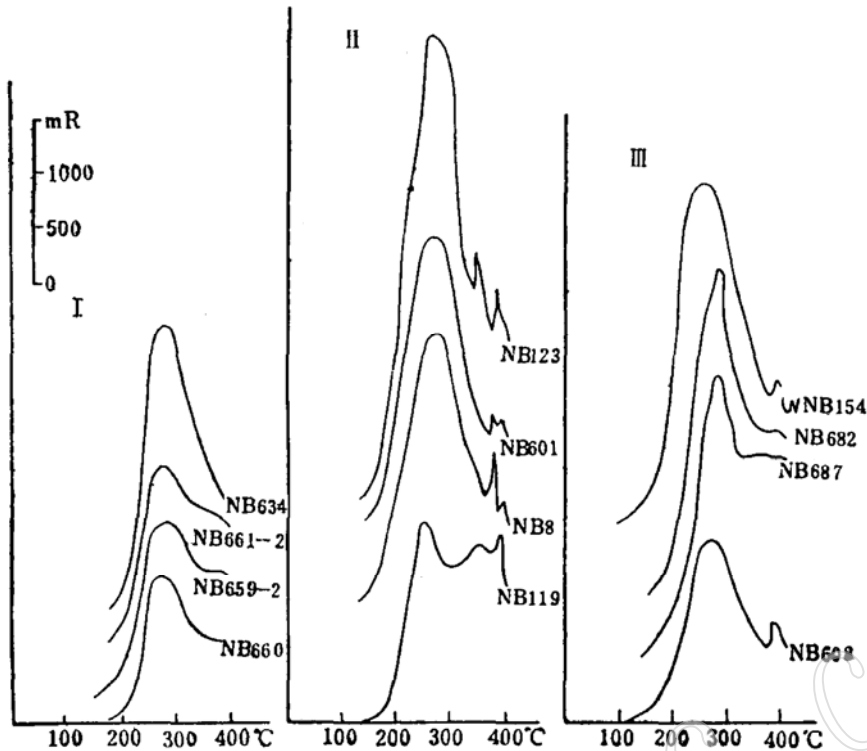


图 1 不同成矿阶段石英热发光曲线

Fig. 1 The thermoluminescent curves of quartz in different gold mineralization stages

石英的热发光曲线为明显的双峰型，发光峰位为240—260℃、340—350℃；围岩中石英的热发光曲线多呈单峰型，主要发光温度为250—270℃；在矿体垂向上，随矿体埋深的增加，发光峰的强度逐渐增大（表 2、图 2）。山东玲珑东山金矿，石英热发光和积分强度随海拔高度的降低（埋深增加）而逐渐增大（图 3）。这表明，利用石英的热发光性质，可以帮助判断矿体的剥蚀深度，预测深部的含矿性。

表 2 石湖金矿101*脉4*矿体垂向石英热发光参数

Table 2 The thermoluminescent data of quartz in vertical direction of No.4 orebody within No.101 vein of the Shihu gold deposit

样品号	参数	峰位 (°C)	峰强 (mR)	半高宽 (mm)	Au 品位 (ppm)	备注
B 3—26		285; 345; 380	580; 380; 400	110; 20; 40	0.0024	矿体上端
13—10		255; 345	1780; 1500	70; 70	4.7651	矿体中部
4—8		250; 380	1720; 3020	70; 95	16.9512	矿体下端

3.2.3 含金石英热发光特征

与金成矿作用有关的含金（或含金性差）石英同与金成矿作用无关的石英在热发光曲线的形态及发光强度上表现出明显的差异。尽管不同矿区所表现出的规律不同，但总的趋势是：与金成矿作用有关的含金石英，通常具有多个热发光温度，曲线形态为多峰型，主发光峰大

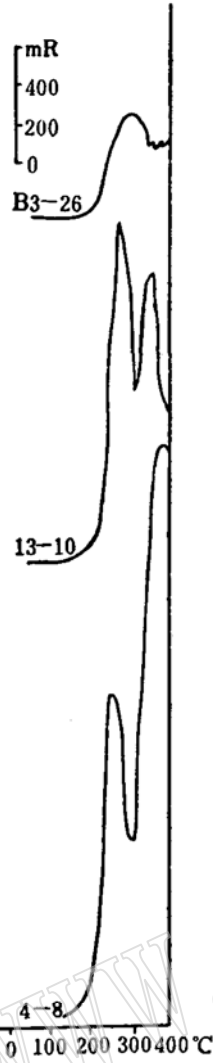


图 2 4[#]矿体垂向石英热发光曲线
Fig. 2 The thermoluminescent curves of quartz in vertical direction of No. 4 orebody

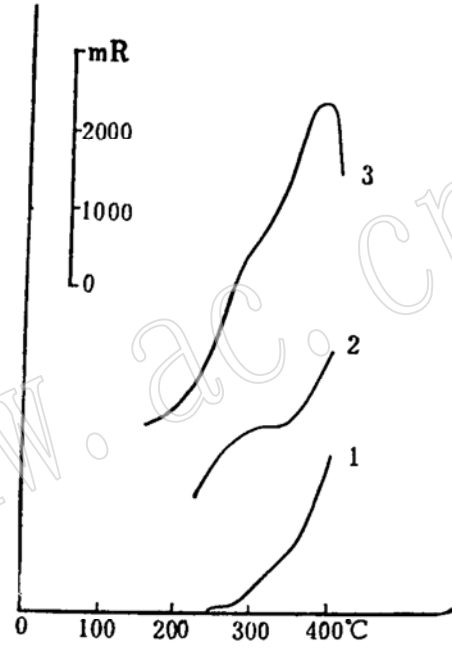


图 4 闹枝金矿不含金石英的热发光曲线
1—硅化沸石岩中的石英；2—伟晶岩中的石英；
3—成矿前的石英

Fig. 4 The thermoluminescent curves of barren quartz in the Naozhi gold deposit

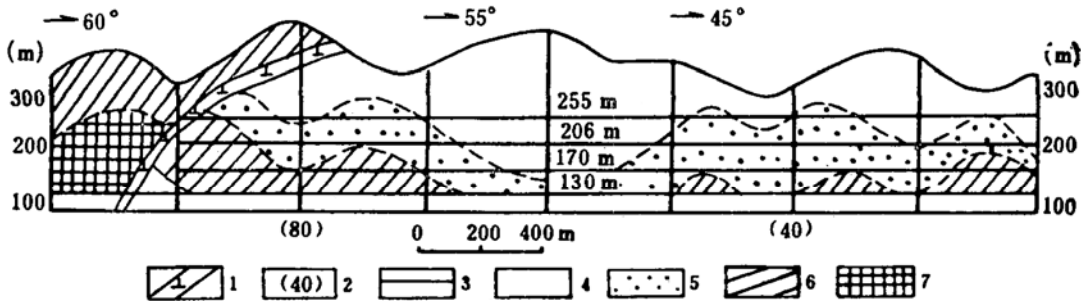


图 3 石英热发光积分强度 (100—400°C) 分带⁽¹⁾

1—闪长玢岩；2—勘探线编号；3—取样点；4—积分强度<1；5—积分强度1—2；6—积分强度2—3；
7—积分强度>3

Fig. 3 The zoning of intergral intensity of thermoluminescence of quartz (100—400°C)

多位于相对较低的温度区间,发光强度一般为最大;与金成矿作用有关、但含金性差的石英,常显示出1—2个热发光温度,曲线形态呈单峰-双峰型,其中,具有一个热发光峰者,热发光曲线图形近对称分布,热发光强度较大(图1);与金成矿作用无关的石英,常仅有一个热发光温度,热发光曲线形态为不对称的较平缓的单峰型,或表现为一平缓的曲线,发光强度亦相对较弱(图4)。

含金石英与不含金石英热发光曲线具有显著差异,是由于不同时代形成的石英具有不同的组份特征。在所研究的金矿床中,凡成矿阶段的石英都含有Al、K、Na、Ca、Ti、Fe、Au等晶格杂质,而与成矿作用无关的石英,成分相对较纯净,上述晶格杂质含量较低。因此,由晶格杂质所引起的石英电子-空穴心的数量在含金石英或不含金石英中存在着明显的区别,导致了石英热发光曲线在形态和发光强度上的差异。显然,金矿床中石英中的Al、Ti、Fe、K、Na、Ca等晶格杂质是产生石英电子-空穴心的重要因素,也是区别成矿阶段与非矿石英的主要依据。

本文是“矿物中的电子心-空穴心及其在找矿勘探中的应用”的部分科研成果。在撰写过程中,李高山教授给予了热情的鼓励和支持,文中引用了我室部分研究生的研究资料,在此一并表示诚挚的谢意。

参 考 文 献

- 1 陈光远等.胶东金矿的成因矿物学与找矿.重庆:重庆出版社,1989.
- 2 尤尔根松 Г. А. 脉石英的标型特征及其在找矿中的应用.刘万余译.见:地质矿产部情报研究所编译.找矿矿物学与矿物学填图.福州:福建科学技术出版社,1987.280—291.
- 3 马尔富宁 A. C. 矿物的谱学、发光和辐射中心.蔡秀成等译.北京:科学出版社,1984.204—211.
- 4 李高山.从金矿的找矿矿物学研究看量子矿物学的发展.长春地质学院学报,1988,18(3):305—309.
- 5 胡大千,贺义兴.载金石英的化学成分特征及其意义.长春地质学院学报,1992,22(1):39—43.
- 6 杨殿范,刘荣访等.石湖金矿区中石英的找矿信息研究.长春地质学院学报,1992,22(3):303—309.
- 7 刘福来.黑龙江平顶山金矿石英天然热发光特征.长春地质学院学报,1992,22(3):310—314.

The Significance of Electron and Hole Centers in the Assessment of Gold Deposits

Hu Daqian

(Changchun College of Geology, Changchun, 130061)

Key words: quartz; electron and hole center; gold deposit

Abstract

The electron and hole centers in quartz are of great significance in gold prospecting. The existence of such centers is attributed to defects in crystals resulting from isomorphism between cations of different valences. The common

hole centers in quartz include Al-O^- , Ti-O^- and Fe-O^- , while electron centers comprise $\text{Al}^{3+} + \text{M}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{M}$, $\text{Ti}^{3+} + \text{M}$ etc. Electron paramagnetic resonance and thermoluminescence are effective methods for detecting electron and hole centers. In quartz from gold deposits, the Al-O^- hole center shows positive correlation with gold concentration. The number and intensity of peaks of the thermoluminescent curves are obviously related to stages of gold mineralization; the curve of the early barren quartz shows nearly symmetric pattern; that of the major stage auriferous quartz is of multimodal type; the curve of the late quartz, low in gold, is marked by unimodal-bimodal type with rather intense luminescence.

The thermoluminescence of quartz is connected to certain extent with distribution of orebodies; the bimodal or multimodal curve commonly indicates orebodies, whereas the unimodal curve usually marks country rocks. Vertically, the intensity of thermoluminescence tends to increase with the buried depth of the orebody.

The thermoluminescence curve of auriferous quartz is usually of multimodal type, with the principal peaks generally negatively skewed. The barren quartz usually has an asymmetric, gentle and unimodal type curve with weak intensity of luminescence.