

河北张家口金矿床中 黄铁矿的电子顺磁共振谱研究

史红云 银剑钊

(中国地质大学,北京)

提 要 本文对张家口金矿床中的黄铁矿进行了电子顺磁共振谱(EPR谱)研究。结果表明:(1)含 Au 黄铁矿吸收峰比不含 Au 黄铁矿多一个峰宽极窄高斯(G)线型吸收峰(Ⅱ),此峰的 g 因子值接近于自由电子的 g_e 因子值($g_e = 2.0023$),这是黄铁矿中存在的 Au^+ 离子置换晶格中的 Fe^{2+} 离子所产生的顺磁中从而引起的共振吸收;(2)黄铁矿含 Au 量与 EPR 谱图中吸收峰Ⅱ的强度呈正相关关系;(3)黄铁矿中可存在 Au^+ 离子形式的晶格金。

关键词 张家口金矿床 黄铁矿 EPR 谱晶格金

电子顺磁共振(EPR)或称电子自旋共振(ESR)现象是前苏联物理学家 E. K. завойский 于 1944 年发现的。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,EPR 在 50 年代末被应用于矿物学领域,由于它所研究的矿物中顺磁离子或电子-空穴心(两者统称为顺磁中心)的浓度范围为 0.1%~0.001%(含量过低,EPR 检测不到;过高时,由于顺磁离子间的相互作用使谱线变宽而无法分辨),故 EPR 是研究矿物中杂质元素在上述含量范围内的一种理想工具。

为了查明张家口金矿床中黄铁矿是否含有离子形式的 Au 以及黄铁矿的 EPR 谱特征与其 Au 含量之间的关系,本文精心挑选了不同形态、不同粒度特征的九个含 Au 黄铁矿单矿物样品和采用一个不含 Au 的黄铁矿的比较样,在西德 BRUKER 公司产的 ER200D 型 EPR 谱仪上进行了粉末样品的测试。

1 测试结果

本文所测张家口金矿床中九个黄铁矿样品及一个不含 Au 黄铁矿比较样的 EPR 谱图如图 1 所示。在此基础上又计算了黄铁矿的 EPR 谱参数,包括吸收峰的数目、峰幅(ZY)、峰宽

(ΔH_{pp}) 峰幅与峰宽之比 ($ZY / \Delta H_{pp}$) 以及强度 (包括面积强度 I 和归一化强度 $I_{归一}$) 和 g 因子值, 同时对每个吸收峰利用微分线斜率法进行了线型判断, 结果列于表 1。从图 1 和表 1 中可以发现:

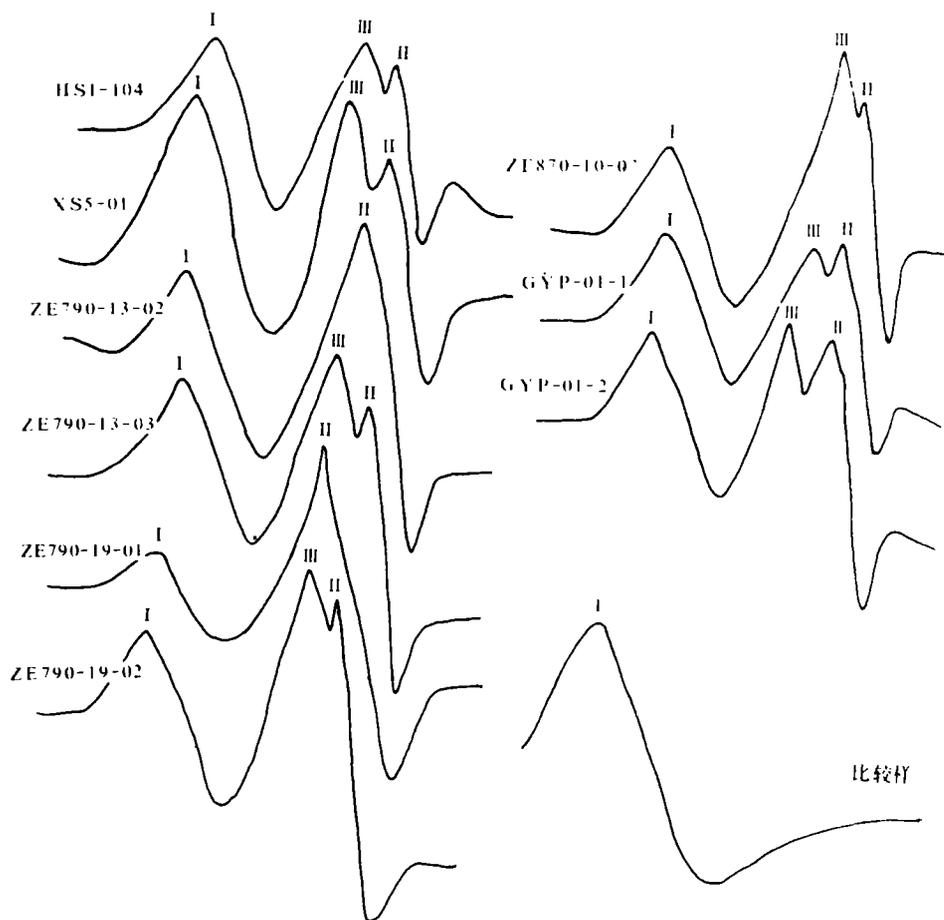


图1 $T = 295K$ 时, 黄铁矿的 EPR 谱图

Fig. 1 The EPR spectra configuration of pyrite at $T = 295K$

(1) 含 Au 黄铁矿比不含 Au 黄铁矿的吸收峰个数要多。不含 Au 黄铁矿仅有一个宽缓的 L (Lorentz) 线型吸收峰 (I), 而含 Au 黄铁矿除有一个较宽缓的 L 线型或 G-L (Gauss-Lorentz) 混合线型吸收峰 (I) 外, 还有一或二个峰宽较窄的 G (Gauss) 线型吸收峰 (II, III)。

(2) 所有含 Au 黄铁矿均有一个标号为 II 的峰宽较窄的吸收峰存在, 其 $ZY / \Delta H_{pp}$ 值、归一化强度 $I_{归一}$ 均大于其它两个吸收峰相对应的值, 并且吸收峰 (II) 的 g 因子值变化范围为 1.987351~2.004253, 且大多集中在自由电子的 g_e 因子值附近 ($g_e = 2.0023$), 由此可见吸收峰 (II) 表征着黄铁矿的 Au 含量。

(3)从表1可以看出,吸收峰(Ⅱ)的强度与黄铁矿含 Au 量之间存在着正相关关系。

表1 张家口金矿中黄铁矿的 EPR 谱参数表

Table 1 The EPR parameters of pyrite from Zhangjiakou gold deposit

序号	样号	黄铁矿形态特征	黄铁矿的 EPR 谱参数							线型	含 Au 量 (g/t)	
			吸收峰个数	样号	峰幅 ZY / (cm)	峰宽 ΔH_{pp} (G)	ZY / ΔH_{pp} (10^{-3})	强度 I	归一化强度 $I_{归}$ ($\times 10^{-5}$)			g 因子值
1	HS1-04	细粒立方体	3	I	8.48	480	17.67	1953792	1.06	2.870871	G-L	33.71
				II	9.14	265	34.49	641856	1.14	2.001973	G	
				III	2.32	125	18.56	36250	0.29	2.148737	G	
2	XS5-01	细粒立方体	3	I	11.74	652.5	17.99	4998378	1.47	2.745370	G-L	15.11
				II	10.67	333	31.85	1197440	1.33	2.002333	G	
				III	4.56	120	38.00	65664	0.57	2.243007	G	
3	ZE790-13-02	细粒立方体	2	I	9.30	507.5	18.32	2395273	1.16	2.868804	G-L	5.57
				II	15.50	360	43.06	2008800	1.94	2.002357	G	
4	ZE790-13-03	细粒五角十二面体	3	I	8.54	475	17.98	1926837	2.14	2.865569	G-L	8.65
				II	15.27	337.5	45.24	1739348	3.82	2.004253	G	
				III	3.17	100	31.7	31700	0.80	2.175960	G	
4	ZE790-19-01	细粒立方体	2	I	4.5	490	9.18	1080450	1.12	2.912782	L	
				II	18.2	512.5	35.51	4780343	4.55	2.002407	G	
6	ZE790-19-02	细粒五角十二面体	3	I	9.47	540	17.54	2761452	1.18	2.881076	G-L	5.43
				II	24.14	390	61.90	3671694	3.02	2.001894	G	
				III	3.04	45	67.56	6155	0.38	2.169755	G	
7	ZW870-10-07	细粒立方体	3	I	8.15	482.8	16.89	1897370	1.02	2.877668	G-L	29.25
				II	12.62	232.5	54.28	682189	1.58	1.987351	G	
				III	2.71	87.5	3.10	20748	0.34	2.097759	G	
8	GYP-01-1	细粒立方体	3	I	7.51	465	16.15	1623849	0.94	2.886409	G-L	
				II	10.84	290	37.39	911644	1.36	2.004335	G	
				III	2.23	75	29.73	12544	0.28	2.189689	G	
9	GYP-01-2	细粒立方体	3	I	8.45	450	18.78	1711125	1.05	2.880988	G-L	
				II	13.55	300	45.17	1219500	1.69	2.001832	G	
				III	3.54	85	41.65	25576	0.44	2.232075	G	
10	比较样	立方体	1	I	20.8	1450	14.34	43732000	65	4.6529	L	不含金

实验条件: 温度: 295K 扫描时间: 50sosec
 微波频率: 9.774~9.779GHz 调制强度: 3.2GPP
 微波功率: 10mW 放大倍数: 5 × 10⁵
 扫描范围: ±2500G

说明:①表中 $I = ZY \cdot \Delta H_{pp}^2$, $I_{归} = ZY/n$ (n 为放大倍数), $g = \frac{h\nu}{\beta H} = 0.714487 \cdot \frac{\nu(\text{GHz})}{H(\text{kg})}$

②L: Lorentz 线型; G: Gauss 线型; G-L: 混合线型或称过渡线型

2 EPR 谱的谱带归属及其机理剖析

2.1 吸收峰 I 和吸收峰 III

由表1可以看出,黄铁矿 EPR 谱图上吸收峰 I 和吸收峰 III 的 g 因子值均大于 g_e 。

由于 g 因子是 EPR 谱参数中唯一与杂质元素特性有关的参数值,它决定了 EPR 谱线的位置。已知自由电子的 g_e 因子值为 2.0023 ± 0.001 ,这里所说的自由电子意指它仅具有自旋角动量而没有轨道角动量,一些电子-空穴心的 EPR 吸收效应即与自由电子类似。但对一些过渡型金属离子而言,其 EPR 共振吸收效应不仅有自旋角动量,而且也有轨道角动量的贡献,因此其 g 因子值就会偏离 g_e ,且给出的 EPR 吸收谱线具有峰宽较大的特点。若过渡型金属离子 d 壳层电子小于半充满数时, $g < g_e$ 如 $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$, $g = 1.9532 < g_e$;若 d 壳层电子大于半充满数时, $g > g_e$ 如 $\text{Ni}^{2+} (3d^8)$, $g = 2.25 > g_e$; $\text{Co}^{2+} (3d^7)$, $g = 4.278 > g_e$; $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$, $g = 3.43 > g_e$;而当 d 壳层电子正好等于半充满数时, $g \approx g_e$ (裘祖文,1980),如 $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$, $g = 2.0060 \approx g_e$ 。

值得说明的是,并不能单纯依据 g 因子值来判断顺磁性离子的具体种类,因为 g 因子值不但受顺磁离子轨道上电子自旋角动量和轨道角动量的影响,同时也受离子所处晶格位置及其周围晶体化学环境中各种缺陷以及配位场的影响,也就是说, g 因子值仅可以用于对顺磁性离子存在的判断。

据此可以推测,在 EPR 谱图(图1)中 $g > g_e$ 的吸收峰 I 和 III 应为 d 壳层电子大于半充满数的过渡型金属离子所致。

由于 EPR 谱所研究过渡型金属离子的最佳浓度范围为 $0.001\% \sim 0.1\%$,室温下黄铁矿中能够给出谱图的离子有 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 。从我们对张家口金矿床中黄铁矿的化学成分分析结果表明,所测黄铁矿中普遍含有 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 。对 Mn^{2+} 离子而言,由于其特征的等间距的六根吸收谱线极易同其它的谱线相区分,在所测黄铁矿中,普遍含有 Mn^{2+} 离子的特征谱线,只是这一谱线叠加在吸收峰 II 的谱线上而已(图2),因此可以断定 Mn^{2+} 离子不是引起吸收峰 I、III 的物质;又由于 Cr^{3+} 其 d 电子壳层电子小于半充满数,故 $g < g_e$,与所测结果矛盾,又可将 Cr^{3+} 离子排除掉。这样一来,吸收峰 I、III 只能是由 Cu^{2+} 和(或) Ni^{2+} 离子的吸收而引起,至于具体是何种离子,由于前述原因而无法确定。

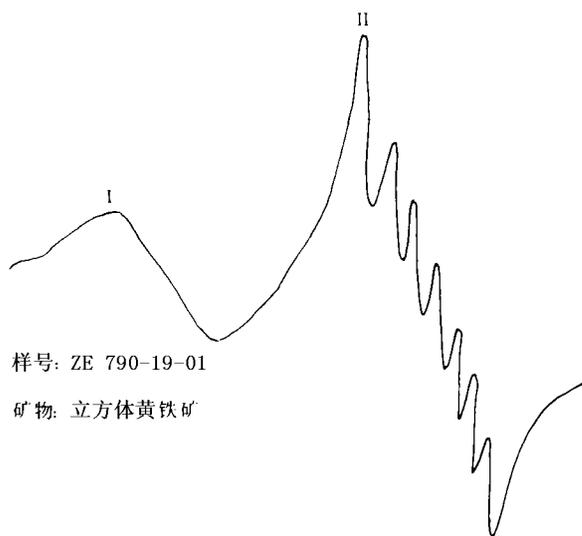
2.2 吸收峰 II

由图1及表1可知,含 Au 黄铁矿中普遍存在一个峰宽极窄的吸收峰 II,且该吸收峰的 g 因子值接近于自由电子的 g_e 因子值。

EPR 谱仪研究的一个主要对象就是由存在于矿物晶体内的各种局部缺陷而形成的电子-空穴心。

众所周知,当晶体空间群所表征的对称性遭到破坏时,意味着在晶体中出现了各种缺陷。如阴离子或阳离子的空缺,不同电价离子的类质同像置换、填隙的杂质离子及无序分布的离子等均可造成晶体中的点缺陷。每种缺陷都会导致晶体内部电荷平衡的局部破坏,从而形成各种心。如阴离子空位或某阳离子被电价高的阳离子取代时,该结构位置由于缺少负电荷而显正

电、成为电子的陷阱,若此位置捕获一个或几个电子,则形成电子心;若阳离子空位或某阳离子被电价低的阳离子取代时,则此结构位置由于缺少正电荷而呈现负电荷,成为正电子的陷阱,此时,该结构位置最邻近的负离子便会失去过剩的电子而形成空穴心。



样号: ZE 790-19-01

矿物: 立方体黄铁矿

图2 叠加在吸收峰 I 之上的 Mn^{2+} 离子的六根等距、等强度的吸收谱线

Fig. 2 The peculiar Mn^{2+} EPR spectra which piled up on specular I

由电子-空穴心的共振吸收而形成的 EPR 谱线特征为峰宽极窄、其 g 因子值接近于自由电子的 g_e 值(裘祖文,1980),且只有一根精细结构线。将图1黄铁矿 EPR 谱图中吸收峰 II 与此对比,可知吸收峰 II 是由于黄铁矿中的电子-空穴心而引起的。但由于吸收峰 II 的出现与黄铁矿含 Au 这一特性密切相关(不含 Au 黄铁矿无此吸收峰),由此可判定这种电子-空穴心是由于 Au 进入黄铁矿结构中而形成的。

我们知道,Au 的常见稳定化学态为 Au^0 、 Au^+ 和 Au^{3+} ,并且成矿热液中存在 Au^+ 或 Au^{3+} 离子的 Cl^- 、 S^{2-} 或 CN^- 的络合物,同时 Au 又具有明显的亲硫、亲铁性(Boyer, 1979; 1991)。但 Au 以 Au^0 、 Au^+ 、 Au^{3+} 中的哪一种化学态进入黄铁矿晶格将是我们要讨论的问题。

Au 的外层电子构型为 $5d^{10}6S^1$,因此 Au^0 和 Au^{3+} 的外层电子轨道上都应有未配对电子存在,自旋磁矩 $I = 3/2$,表现在 EPR 谱图上应产生明显的超精细结构谱线,但实际的谱图上并不出现超精细结构谱线,这就排除了 Au 是以 Au^0 或 Au^{3+} 形式进入黄铁矿晶格中的可能性。这样一来,Au 进入黄铁矿中的唯一可能形式就是 Au^+ ,这是黄铁矿的 EPR 谱图中吸收峰 II 的唯一可能解释。虽然 Au^+ 的外层电子为 $5d^{10}$,为非顺磁性离子,但当 Au^+ 以类质同像替代黄铁矿中的 Fe^{2+} 时,将导致晶体结构中电荷平衡的破坏,必然也将会伴随电荷的补偿效应,由于黄铁矿结构中的价键具有很大程度的共价键性质,这样就会在 S-S 键上出现空穴补偿中心(王学明,1990)而获得了一个“电子”,正是由于这个“电子”的存在,而产生了 EPR 谱的共振吸收信息,其特征相当于一个只有自旋磁矩,而无轨道磁矩影响的自由基,当然其 g 因子值也就接近于 g_e 了。这与所得吸收峰 II 的特征完全一致。因而可以认为 Au 是以 Au^+ 形式进入黄铁矿晶格中的。同时,随着 Au^+ 进入黄铁矿晶格的数量增多,所产生的电子-空穴心的浓度也随之加大,从而 EPR 谱吸收峰的信号也就相应增强、强度相应增大。因此可以利用 EPR 谱吸收峰 II 的强度来判断黄铁矿的含 Au 性。

3 结论

通过前述对黄铁矿的 EPR 谱研究,可以得到以下几点结论:

- (1) 张家口金矿床中黄铁矿所含的 Au, 部分为晶格金, 其化学态为 Au^+ ;
- (2) 含 Au 黄铁矿 EPR 谱中吸收峰的个数较不含 Au 黄铁矿多, 不含 Au 黄铁矿仅有一个宽缓的 L 线型吸收峰, 而含 Au 黄铁矿除与不含 Au 黄铁矿有同样的一个 L 线型吸收峰外, 尚有 1~2 个峰宽较窄的 G 线型吸收峰;
- (3) 黄铁矿 EPR 谱图中的 I₁、II 号吸收峰系由其所含的微量杂质元素 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 所致;
- (4) 含 Au 黄铁矿中吸收峰 II 与 Au 之间有直接的依存关系, 且它是由于 Au 进入黄铁矿晶格之中形成的电子-空穴心而引起的自旋共振吸收;
- (5) 黄铁矿的含 Au 量与吸收峰 II 之间存在着一种正相关关系, 吸收峰 II 的强度值可以作为判断黄铁矿含 Au 性(晶格金)的一个依据。

本文完成过程中得到了中国地质大学潘兆楹教授、张建洪教授及北京大学物理系电子顺磁共振室的吴恩教授的指导, 在此表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 袁祖文. 电子顺磁共振波谱. 科学出版社, 1980
- 2 王学明, 陈梦熊. 湘金矿黄铁矿的谱学研究及其意义探讨. 湖南地质, 1990, 9(4)
- 3 Boyel R W. 金的地球化学及金矿床, 地质出版社, 1979

STUDY ON ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF PYRITE FROM ZHANGJIAKOU GOLD DEPOSIT

Shi Hongyun Yin Jianzhao

(China University of Geosciences (Beijing))

Abstract

In this paper the authors have studied the pyrites which is from Zhangjiakou gold deposit, Hebei province using the Electron Paramagnetic Resonance (EPR). The results are as follows: (1) the gold-bearing pyrite has more EPR absorption lines than non-gold-bearing pyrite. In other words, the gold-bearing pyrite not only contains a L or G-L type line, but also contains one or two G type lines whose g parameter is about 2.0023. For non-gold-bearing pyrite, it only has a L type line. (2) The line II is the result of Au^+ substituted for Fe^{2+} in pyrite and formed a type of hole center. (3) The content of gold in pyrite is related to the intensity of line II. (4) It is possible for pyrite to contain lattice gold.