

黄铁矿电子—空穴心在金矿找矿勘探中的应用

胡大千

(长春地质学院)

黄铁矿系半导体矿物, 当其受热扰动时, 则产生电子心或空穴心。与岩浆活动有关的金矿床, 黄铁矿为混合型导电, 以 P 型为主, 这种黄铁矿所占比例愈多, 矿床规模愈大; 产于变质地体中与韧性剪切作用有关的金矿床, 为 N 型导电。利用黄铁矿热电性特征, 可以划分成矿阶段, 判断矿体剥蚀深度, 圈定矿体。

关键词 黄铁矿 电子心 空穴心 金矿



找矿工作

黄铁矿是金矿床中一种常见的金的载体矿物和蚀变矿物。随着金矿找矿勘探工作的不断深入, 研究金矿床中黄铁矿电子—空穴心的特征, 及其在找矿勘探过程中的作用和意义, 越来越受到人们的关注。近年来, 笔者较系统地研究了我国北方十几个主要金矿床中黄铁矿电子—空穴心产出特征。这些矿床虽然产出的大地构造环境不同, 矿床成因及成矿物质来源各异, 除具有某些共有的特征外, 还存在一些特有的指导找矿评价的信息, 但总的趋势基本一致。

黄铁矿的电子—空穴心

矿物系地质作用的产物, 当矿物晶体的质点对理想晶体周期性排列有任何偏差时, 则产生晶体缺陷。矿物晶格的任何缺陷都将导致局部电中性的破坏^[1]。因此, 每个缺陷实质都是矿物中“心”的前身。

1. 黄铁矿的电子心

当黄铁矿晶体中局部缺少阴电荷而引起阳电荷过剩时, 这些过剩的阳电荷就需捕获阴电荷, 使晶体内达到电中性平衡, 所捕获

的电子称为电子心。通常造成黄铁矿晶格中阳电荷过剩或阴电荷缺少的原因有:

(1) 阴离子空位 在黄铁矿形成时, 由于某些原因引起阴离子亏损, 形成了非化学计量比缺陷, 或由热缺陷而产生的阴离子空位。

(2) 阳离子不等价类质同象代替 当黄铁矿中有高电价阳离子代替晶格中低电价阳离子时, 便可以产生阳电荷过剩。

(3) 阴离子的不等价类质同象替换 当黄铁矿晶体中存在有低电价阴离子代替高电价阴离子时, 可造成晶体内阳电荷过剩。

2. 黄铁矿的空穴心

由于黄铁矿晶格中局部缺少阳电荷, 使其阴电荷过剩, 为达到电中性的平衡必然要捕获阳电荷 (也称捕获空穴) 形成空穴心。造成黄铁矿晶体中阴电荷过剩的主要原因有:

(1) 黄铁矿晶体中阳离子出现空位 这时可形成非化学计量比的缺陷等。

(2) 阳离子的不等价类质同象替换 低电价阳离子代替高电价阳离子, 代替后可使晶格中缺少阳电荷, 相对阴电荷过剩。

(3) 阴离子的不等价类质同象置换 当

本文 1992 年 6 月收到, 12 月改回, 范若芬编辑。

晶体内有高电价阴离子代替低电价阴离子时,使晶格中产生了多余的阴电荷。

影响黄铁矿电子—空穴心因素

黄铁矿是半导体矿物,其电子—空穴心的类型及浓度可通过热电图谱仪测量其热电动势表现出来。空穴心型导电(也称P型),热电动势记为“+”;电子心型导电(N型),热电动势记为“-”。热电动势数值的大小反映黄铁矿中电子—空穴心的浓度。

黄铁矿属复硫化物,除含有Fe和S外,还含有一定量的Co、Ni、As、Sb等元素。一般认为Co和Ni与Fe发生类质同象替换,As、Sb与S进行类质同象置换。从化学键理论可知,黄铁矿中 Fe^{2+} 为 $3d^6$ 电子的低自旋态, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 代替 Fe^{2+} 时,晶体内不产生多余的阳电荷,不能使黄铁矿显示出电子—空穴心导电特征。而 Co^{3+} 和 Ni^{4+} 与 Fe^{2+} 一样,均可形成低自旋态的 d^2sp^3 杂化键与硫离子成六配位的共价键。显然,若晶体内有 Co^{3+} 和 Ni^{4+} 代替 Fe^{2+} 时,晶体中出现过剩的阳电荷,可以使黄铁矿产生电子心。 $[\text{S}_2]^{2-}$ 是2个S以共价键形成的络阴离子团。S的外层电子为 $3s^23p^4$,而As的外层电子为 $4s^24p^3$ 、Sb为 $5s^25p^3$ 。当 As^{5+} 和 Sb^{5+} 代替 S^{6+} 时(它们都可以形成 sp^3 或 d^3s 杂化键^{〔2〕}),形成 $[\text{AsS}]^{3-}$ 及 $[\text{SbS}]^{3-}$,致使黄铁矿晶体中阴电荷过剩,可以引起黄铁矿产生空穴心。黄铁矿中存在有 As^{5+} 已由电子能谱所证实^{〔1〕},但Co、Ni的价态电子能谱尚未能给予验证,这可能是由于某些图谱目前还不能给予合理解析造成的。但在所研究的金矿床中,均存在有黄铁矿中Co和Ni的含量与其电子心型导电关系密切这一事实。如河北土岭—石湖金矿中,黄铁矿补偿热电动势与Co、Ni含量呈反消长关系。具体表现为 V_{NP} (补偿热电动

势) $=4.35+2.27\text{Sb}-0.0104\text{Co}-0.137\text{Ni}(F=3,n=16)$ 。并且 V_{NP} 与Co的相关系数为 $-0.4894(n=16, \gamma_{0.05}=0.468)$; V_{NP} 与Ni的相关系数为 $-0.4919(n=19, \gamma_{0.05}=0.433)$ 。许虹(1987)^{〔3〕}曾合成了纯净黄铁矿和分别含Co和As的黄铁矿,对合成样品所进行的热电性测试结果表明(表1),纯黄铁矿即有N型又有P型导电,其中以P型导电为主(70%) $V_{\text{NP}}=4.26(\text{mV})$;含Co黄铁矿皆为N型导电, $V_{\text{NP}}=-12.30(\text{mV})$;含As黄铁矿以P型导电为主(70%),N型次之, $V_{\text{NP}}=12.25(\text{mV})$ 。反映出黄铁矿中Co和As的含量对其热电性质的影响。即Co可使黄铁矿产生电子心;As可造成黄铁矿具有空穴心。

表1 合成黄铁矿热电动势及 $V_{\text{NP}}(\text{mV})$

矿物	E 值		
	纯黄铁矿	含 Co 黄铁矿	含 As 黄铁矿
热 电 动 势	+5.8	-12.4 -12.6	-17.2
	-10.3	-18.9 -13.3	-12.1
	+6.0	-14.3 -7.3	+19.6
	+22.9	-18.9 -5.8	+17.6
	+11.1	-12.5 -7.0	+17.6
	+5.7	-11.1 -11.9	+20.5
	-6.8	-9.1 -11.4	+20.9
	-1.9	-13.5 -15.3	+18.9
	+5.7	-11.2 -10.5	+17.9
	+4.0	-17.4 -12.1	-10.1
补偿电动势 V_{NP}	+4.26	-12.32	+10.25

长春地院成岩成矿实验室合成。

除上述影响黄铁矿产生电子—空穴心的因素之外,由于使用热电图谱仪的活化温度不同、电极材料的差异以及黄铁矿样品本身的形态、粒度、结晶方向的不同均可造成样品的热电动势(或热电系数)数值的不同。但这些影响因素一般都使热电动势或热电系数值改变在 $10\%\sim 20\%\pm$,个别情况可达50%。因此,在整理数据和进行不同矿区的样品对比时应慎之。

〔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。

黄铁矿电子—空穴心 作用与意义

黄铁矿是金矿床中普遍存在的一种矿物，其热电性质与金的成矿作用关系密切，具有良好的指示成矿和找矿意义。

1. 黄铁矿的导电类型与金矿成因

表2列出了我国北方部分金矿床黄铁矿的热电性特征。从表2可以看出，黄铁矿的热电性质与金矿床所处的大地构造环境没有必然的联系。但黄铁矿的热电性质与金矿床的成因显示出相关性。与岩浆活动有关的金矿床，包括岩浆期后热液型、蚀变岩型、火

山热液—蚀变岩型金矿，黄铁矿为混合型导电，以P型导电为主。这些矿区有：土岭—石湖、五龙、齐求I⁽⁵⁾、三山岛、玲珑、香炉碗子金矿等；产于变质地体中与韧性剪切作用有关的金矿床，黄铁矿则全部为N型导电，如金厂峪、暖泉子金矿（矿化区）等。同时，黄铁矿的导电类型，可以较好地反映与岩浆活动有关的金矿床的规模，P型导电黄铁矿所占比例愈多，矿床规模则愈大。如三山岛、玲珑东山、玲珑西山、齐求I、五龙等大型、特大型金矿床，黄铁矿主要以空穴心导电为主。在上述矿区中，P型导电黄铁矿出现的频率均在80%以上。

表2 不同成因金矿床中黄铁矿热电性特征

矿 区	大地构造环境	成 因 特 点	热电系数($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)	P 型 (%)	产 地
土岭—石湖	地 台	岩浆期后热液石英脉	-320.7~327.1	23.0	河 北
五 龙	地 台	岩浆期后热液石英脉	-182.9~401.4	91.8	辽 宁
齐 求 I	地 槽	岩浆期后热液石英脉	-166.6~475.5	82.6	新 疆
玲珑东山	地 台	岩浆期后热液石英脉	-433.0~585.0	87.1	山 东
玲珑西山	地 台	岩浆期后热液石英脉	-400.0~-350.0	78.2	山 东
峪 耳 崖	地 台	岩浆期后热液石英脉	-196.0~205.0	65.0	河 北
平 顶 山	地 槽	岩浆期后热液蚀变	-93.1~473.2	99.0	黑龙江
三 山 岛	地 台	蚀变岩型	39.4~408.4	100	山 东
夏 甸	地 台	蚀变岩型	-283.6~567.4	35.0	山 东
香 炉 碗 子	槽台过渡带靠台	火山热液蚀变岩	-160.7~406.4	95.2	吉 林
闹 枝	地 槽	次火山热液	-217.6~290.5	43.6	山 东
金 厂 峪	地 台	变质热液	-78.9~-144.7	0	河 北
暖 泉 子	地 台	与韧性剪切作用有关	-70.1~-240.2	0	辽 宁

山东金矿数据据陈光远等 (1989)⁽⁴⁾。

2. 黄铁矿热电性与成矿阶段

不同成矿阶段形成的黄铁矿，具有不同的热电性特征。因此，利用黄铁矿热电性特征可以划分成矿阶段。闹枝金矿第I成矿阶段形成的黄铁矿，属N型半导体；第II成矿阶段为NP混合型；第III成矿阶段属P型半导体。这在矿区黄铁矿补偿热电动势直方图（见图）可以明显看出。图中共出现4个峰：第一个峰，黄铁矿补偿热电动势值变化范围为-33~-10mV，众值是-18mV，为第I成矿阶段产物；第二个峰的数值变化为-10~-1.5mV，众值-7.5mV；第三个峰的

数值变化于-1.5~10mV，众值1.5mV，对应于第II成矿阶段；第四个峰数值变化范围为10~39mV，众值16.5mV，对应于第III成矿阶段。山东金矿（玲珑、夏甸、三山岛等）规律为，由成矿初期→成矿后期，热电系数的离散性由大变小， α （热电系数）平均值由大→小，导型组合总趋势为NP型→单一N型或P型。

3. 黄铁矿热电性与金矿找矿

黄铁矿热电性在矿体空间上具有明显的分带规律。在矿体横向上，由矿体到围岩，热电系数值由大到小变化的矿床有：土岭—

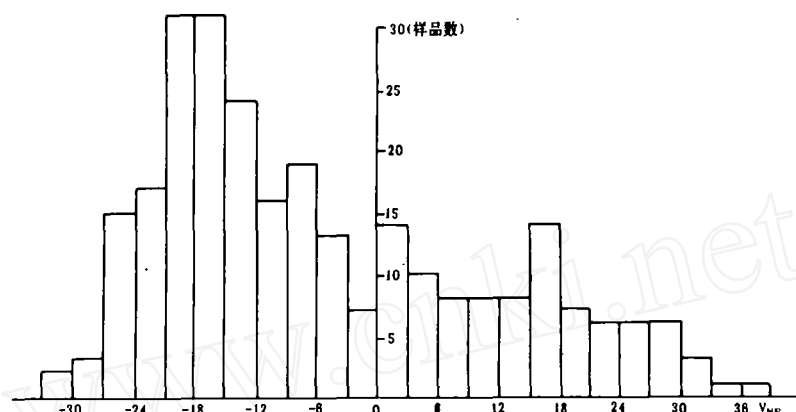


图 黄铁矿 V_{NP} 直方图

石湖、齐求 I、闹枝金矿等；热电系数值由小变大的矿床有五龙、平顶山金矿等。这主要是由于各矿区围岩中 Co、Ni 等微量元素含量、成矿热液组分及组分迁移速率不同引起的。在矿体轴向上，所研究的绝大多数金矿，从矿体上部到矿体下部，热电系数值逐渐变小，到矿体尾部，一般都出现大量电子心型导电的黄铁矿。如土岭—石湖 平顶山、峪耳崖、夏甸等金矿都有此特征。热电系数在矿体轴向上的变化规律与矿床元素的轴向分带序列（与岩浆作用有关的金矿床）对应甚好。在这类矿床中，Co 和 Ni 恰为矿体的尾晕，这也从地球化学角度证明黄铁矿的电子—空穴心与金的成矿作用存在着内在的联系，是一个可靠的自然规律。

由于黄铁矿热电性在矿体轴向上具有规律性的变化，因此，黄铁矿热电性质可以作为反映矿床剥蚀深度的标志。土岭—石湖金矿，经统计分析，建立了矿体埋深与黄铁矿补偿热电动势的关系式： $D_{埋深} = -207.9451 + 8.53V_{NP}$ 。五龙金矿建立的矿体剥蚀深度标志为：矿体头部，热电系数表现为最大，是 $272.1\mu V/^\circ C$ ；矿体中部 α 为 $206.4\mu V/^\circ C$ ；矿体尾部为 $-31.4\mu V/^\circ C$ 。并且矿体延伸规模与热电系数的变化率关系密切，其回归方程： $Y_{延伸} = 217.36 - 62.88\gamma_{变化率}$ 。夏甸金矿呈雁行式排列的矿体，每一矿体的上

部，黄铁矿为 NP 混合导电；每一矿体的下部，为单一的 N 型导电。

利用成矿阶段黄铁矿测得的热电系数求出的产矿系数，可以用来圈定矿体。齐求 I 金矿，产矿系数大于 60% 地段为工业矿体。

在某些金矿床中，黄铁矿补偿热电动势与 Au 品位之间存在着一定的关系。土岭—石湖金矿，黄铁矿的补偿热电动势与 Au 品位的关系式为： $Au_{(品位)} = 0.0752V_{NP} + 1.2045$ 。据此建立了划分矿体、强矿化体、围岩的具体 V_{NP} 值： $V_{NP} > 11mV$ 为矿体，Au 品位 $> 2g/t$ ； $V_{NP} -3 \sim 11mV$ 为强矿化体，Au 品位 $1 \sim 2g/t$ ； $V_{NP} -16 \sim -3mV$ 为弱矿化体或围岩，Au 品位 $< 1g/t$ 。

本文是国家自然科学基金项目：“矿物中的电子心—空穴心及其在找矿勘探中的应用”部分科研成果。本文在撰写过程中，李高山教授给予了热情的鼓励，文中引用了靳是琴教授及我院部分研究生的研究成果，在此一并表示衷心感谢。

参考文献

- [1] 马尔富宁, A.C 著, 蔡秀成等译, 《矿物的谱学、发光和辐射中心》, 科学出版社, 1984 年, 第 183~184 页。
- [2] 王澐等, 《系统矿物学》(上册), 地质出版社, 1982 年, 第 33 页。

[3] 许虹等, 长春地质学院建院 40 周年科学研究论文集 (基础地质), 吉林科学技术出版社, 1992 年, 第 95~101 页。

[4] 陈光远等, 《胶东金矿的成因矿物学与找矿》, 重庆出

版社, 1989 年。

[5] 胡大千, 长春地质学院学报, 1989, 第 3 期, 第 293~310、346 页。

Thermal Conductivity Characteristics of Pyrite Hsing for Gold Exploration

Hu Daqian

Being a semiconductor mineral, under thermal agitation pyrite usually form electron-hole centre for electric conduction. Pyrite from the gold deposits that related to magmatism is mainly characterized by the P-type conduction. The larger the proportion occupied by such pyrite, the larger the size of the deposits. While the pyrite from the gold deposits that related to those located in metamorphic terranes or ductile shear zones is a N-type conductive material. By using such thermal conductivity of pyrite, it is possible to differentiate metallogenic epochs and denudation depth and more accurately to delineate the gold deposits.

冷冻法测定矿物包裹体盐度的应用条件

张相训

(广西地质矿产局第一地质队·临桂)

研究一些矿床的盐度发现, 冷冻法测定的盐度与利用矿物包裹体成分直接计算的盐度, 在多数情况下不一致。其原因是冷冻法测定盐度时所假设的理想溶液, 与矿物包裹体的真实溶液成分不一致。

关键词 冷冻法 矿物包裹体 盐度测定 应用条件

矿物包裹体盐度是研究成矿溶液的性质, 对比、划分矿床类型和探讨矿床成因的重要依据。当前测定盐度常用的方法是冷冻法。笔者在古怪冲锡矿床的研究中, 发现冷冻法测定的盐度, 和利用矿物包裹体成分直接计算的盐度之间存在很大差别。为了探索其原因, 笔者以冷冻法测定矿物包裹体盐度所假设的理想条件为基础, 对矿物包裹体溶液成分以及其对冷冻法测定盐度的影响进行了研究。结果表明, 冷冻法测定矿物包裹体盐度是有其一定的应用条件的。

两种方法盐度对比

下面选择 5 个既有冷冻法测得的盐度, 又有同一样品矿物包裹体成分资料的不同类

型矿床测得的盐度 (表 1)。

1. 广西灌阳县古怪冲云英岩—石英脉型锡矿床: 笔者曾对区内的花岗岩、云英岩、岩浆热液石英脉和地下热水成因的石英脉进行采样, 用冷冻法测定盐度 (以下称实测盐度), 并将同一样品的另一部分进行矿物包裹体成分分析。阳离子用吸收, 阴离子用离子色谱法分析, 分析精度 $0.02\mu\text{g/g}$, 可保证计算精度达到 0.01% 。然后利用王真光等提出的公式计算盐度⁽¹⁾ (以下称计算盐度)。结果表明, 实测盐度比计算盐度大得多, 前者是后者的 5~15.6 倍, 实测盐度与溶液的总盐度 (离子总浓度) 也不一致。

2. 河北平泉小寺沟斑岩型钼(铜)矿床: 实测盐度比计算盐度高 37 倍以上, 比溶