

**GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS**  
**Malmiosasto**  
**M 40/-97/1**  
**Kari A. Kinnunen**  
**16.6.1998 (korjattu versio)**

# **Metallisen luonnonkullan kemiallisesta koostumuksesta**

**Geologian tutkimuskeskus**  
**Espoo 1998**

## Johdanto

Nykyaikainen lohkare-etsintä sai alkunsa kultahippujen jäljityksestä. Georgius Agricolan keskiaikaisissa teoksissa on kullanselostuksen menetelmistä jo laajat selostukset. Teoreettisia tutkimuksia kultahippujen käytöstä malminetsinnässä on kuitenkin vähän. Näistä voi mainita seuraavat yhteenvedot: Antweiler & Campbell (1977), Boyle (1979), Grant ym. (1991), Knight (1992), Leake ym. (1993) ja Loen (1995). Niissä käsitellään pääasiallisesti kultahippujen morfologisia piirteitä ja vähemmän kemismiiä. Tähän raporttiin on koottu yhteenveto lähinnä GeoRef:in avulla etsityistä tutkimuksista kullanselostuksesta. Kultahippujen antavat tietoa myös muista mineralisaatiotyypeistä kuin varsinaisista kultamalmeista ja raportti pyrkii antamaan tietoa kultahippujen kemiallisten analyysien tulkintaan. Kattavaa kansainvälistä yhteenvetoa kultahippujen selostuksesta ja mineralogiasta ei kuitenkaan löytynyt. Tämä on yllättävää, sillä esim. platina-ryhmän mineraaleista (PGM) on vastikään julkaistu kattava maailmanlaajuinen yhteenveto hippujen mineralogiasta ja kemiallisesta koostumuksesta (Cabri ym. 1996).

Natiivin kullanselostuksesta ja kemiallisesta koostumuksesta on julkaistu kolme uudempaa yhteenvetoa. Jones ja Fleischer (1969) ovat koonneet tietoja vanhoista analyyseistä, jotka on tehty ennen mikroanalyysejä käyttööntuloa. Vanhoissa analyyseissä tulkintaa vaikeuttavat kullanselostuksen epäpuhtaudet, joiden vaikutusta analyysin tulokseen ei kyetä luotettavasti arvioimaan. Chisholm (1979) on koonnut siihen astisen lähinnä mikroanalyyseillä kerätyn tiedon natiivin kullanselostuksesta ja esittää mikroanalyysejä Australian kullasta. Shikazono ja Shimizu (1988) ovat selvittäneet metallisen kullanselostuksen riippuvuutta syntyolosuhteista ja esittävät runsaasti mikroanalyysejä Japanin, Korean ja Taiwanin kultamalmin metallisesta kullasta.

Metallisen kullanselostusta ei ole tyhjentävästi vielä selvitetty. Kullanselostusmineraaleja (pääasiallisesti Ag, Pb, Sb, Cu, Te, S yhdisteinä) on nimettyjä ja IMA:n hyväksymiä yhteensä 30 kpl. Näiden lisäksi tunnetaan vielä nimeämättömiä kullanselostusmineraaleja, joista ei ole saatu tarvittavia rakennetietoja röntgenmäärityksinä. Tällaisia on muutamia myös Suomesta. Itse metallisesta kullasta tunnetaan tällä hetkellä vain kaksi nimettyä mineraalia: natiivi kulta, Au, ja kulta-amalgaami, (Au,Ag)Hg. Elektroni ei ole nykyään hyväksytty mineraalilaji (spesies), vaikka se nimityksenä onkin yleisessä käytössä jopa tieteellisissä raporteissa.

Tässä raportista tarkastellaan aiheesta tehtyjä tutkimuksia ja verrataan niiden pohjalta tehtäviä mahdollisia luokitteluja kotimaisista ja ulkomaisista malmeista julkaistuihin metallisen kullanselostuksen kemiallisiin analyyseihin. Tarkoituksena on laatia malminetsintätarkoituksiin soveltuva kultahippujen analyysitulosten tulkintajärjestelmä.

## Metallisen kullanselostuksen selostuksen taustaa

Yksittäisen kulta-atomin ydin koostuu 118 neutronista ja 79 positiivisesti varautuneesta protonista, joita tasapainottaa 79 negatiivisesti varautunutta elektronia. Elektronit ovat ryhmittyneet kuuteen kerrokseen, kuoreen. Uloimmalla elektronikuorella sijaitsee vain yksi elektroni. Se on varsin "vapaa" liikkumaan ja sitoutumaan muihin atomeihin. Vapaat elektronit ovat kultakappaleissa yhteisiä kaikille atomeille. Ne muodostavat tavallaan elektronikaasun, jonka liikkuvuus ja eräät muut ominaisuudet tekevät kullasta helposti taottavan, sähköä ja lämpöä hyvin johtavan ja osaltaan aiheuttavat kullalle sen luonteenomaisen hohdon. Kullanselostus selittyy valon ja irrallisen elektronin vuorovaikutuksesta. Valon osuessa elektroniin se absorboi energiaa ja hyppää korkeammalle, nopeammalle orbitaalille/kiertoradalle. Kun elektroni palaa takaisin alkuperäiselle paikalleen sen saama lisäenergia säteilee ulospäin valona. Taottavuuden selityksenä puolestaan ovat lukuisat

liukupinnat, jotka ovat tiettyjen kidepintojen suuntaisia.

Mineraalina metallisella kullalla on holoedrinen kiderakenne eli kuutiollinen ns. tiivein pakkaus. Kullan hilarakenne on pintakeskinen kuutiollinen (face-centered cubic) ja koordinaatioluku on 12 eli kutakin kulta-atomia ympäröi 12 muuta kulta-atomia. Niiden voi kuvitella sijoittuneen kuution kärkiin ja kuution sivujen keskipisteisiin. Avaruusryhmä on Fm3m. Tähän on syynä metallinen sidos, jossa sidosvoima vaikuttaa pallonmuotoisessa kehässä. Atomit pakkautuvat tästä syystä mahdollisimman lähelle toisiaan. Näin syntyy kullan ns. tiivein pakkaus. Näistä syistä kulta muodostaa metallisia kiteitä, joissa positiiviset kultaionit ovat tavallaan negatiivisten elektronien muodostaman "kaasun" ympäröimiä.

Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä kulta kuuluu hopean ja kuparin kanssa 1b ryhmään. Sitä luonnehtii yksinäinen s elektroni täydellisen d elektronikuoren ulkopuolella. Hopeasta ja kuparista, jotka ovat kalkofiilisiä alkuaineita, kulta eroaa siinä että se on voimakkaasti siderofiilinen ja vain vähäisessä määrin kalkofiilinen.

Metalliseoksena eli lejeerinkinä kullalla ei ole tarkoin määrättyä kemiallista kaavaa sen kaikissa seossuhteissa esim. hopean kanssa. Avaruusrakenteen ja koostumuksen määräävät ensi sijassa atomien koon suhteet ja elektronien lukumääräsuhteet. Tämä tapahtuu hyvin monimutkaisella tavalla ja eräiden metallien kanssa kulta muodostaa myös metallisia yhdisteitä. Kullan ja hopean metallinen ionisäde on käytännössä sama eli 1,44 Å. Kuparin metallinen ionisäde on sitä vastoin noin 11% pienempi eli 1,28 Å.

Kulta muodostaa lejeerinkejä monien metallien kanssa, joista tärkeimpiä ovat Ag, Cu, Bi, Pt, Pd, Rh ja Ir joskin kultaan voi sisältyä erittäin pieniä määriä monia muita elementtejä (Taulukko 1). Puhdas kulta (yli 99% Au) on luonnossa erittäin harvinainen.

Taulukko 1. Epäpuhtauksien suurin mahdollinen teoreettinen liukenevuus kultaan korkeassa lämpötilassa Allmanin (1972) mukaan määritettynä.

Alkuaine	Liukenevuus (p.%)
Ag, Cu, Ni, Pd, Pt	100
Fe	46
Cd, Cr, Hg	19-22
Zn	13
Mn, Ta, Co, In	8-11
V, Ga, Sn, Mg, Al, Ti, Ge	1-5
As, Bi, Ca, Mo, Pb, Pr, Rh, Sb, Th, Tl, U	alle 1

Epäpuhtauksista tärkein on hopea, jonka määrän perusteella perinteinen kullan hienousluku (fineness) lasketaan kaavalla  $(Au / Au + Ag) * 1000$ . Kutakin alkuainetta voi sitoutua kullan hilaan tietyissä PT olosuhteissa vain tietty maksimimäärä niin ettei kullan avaruusrakenne (Fm3m) muutu toiseksi mineraaliksi. Tähän vaikuttavat vieraiden alkuaineiden ionisäde ja kemialliset

ominaisuudet. Esimerkiksi hopeaa pystyy kultaan sitoutumaan enimmiltään 20-25% niin että kiinteä liuos säilyy rakenteeltaan samanlaisena. Metallisen kullan koostumukseen vaikuttavat hydrotermisissä esiintymisissä PT olosuhteiden lisäksi malmifluidin kemiallinen koostumus eli kuinka runsaasti vieraita alkuaineita siinä on ja minkälaisina kompleksiyhdisteinä ne esiintyvät. S:n ja Cl:n kompleksiyhdisteet ovat keskeisiä, S-yhdisteet aikaansaavat kultaan korkean Ag-pitoisuuden kun puolestaan Cl-yhdisteet aikaansaavat alhaisen Ag-pitoisuuden kultaan. Kun vierasta ainesta on enemmän kuin kullan hilaan pystyy järjestäytymättä pysyvänä kiinteänä liuoksena sitoutumaan, se alkaa muodostaa kullan kanssa uusia järjestyneitä kidealkioita. Metallisen kullan mineralogian terminologia on selkiintymättä ja vain kulta sisänsä on nykyisin IMA:n nimistökomitean hyväksymä. Kullan vanhastaan tunnetut hopeapitoiset "mineraalit" elektrumi ja küsteliitti sitä vastoin eivät ole IMA:n hyväksymiä.

Metallisen eli natiivin kullan mineralogiaa voi tarkastella ja ryhmitellä usealla tavalla. Tähän on valittu kemiallinen tarkastelutapa. Metallinen kulta on luokiteltu tärkeimpien vierasmetallien mukaisiin tyypeihin. Tämä luokittelutapa on käyttökelpoinen kun kultahipuista halutaan koota malminetsinnälle käyttökelpoista tietoa.

Hopea on tärkein lisäaine metallisessa kullassa. Sen määrä vaihtelee hivenpitoisuuksista lähes puhtaaseen, vain muutaman prosentin kulta sisältävään hopeaan. Vain pitoisuusalue 0:sta noin 20-25 Ag saakka on Au-Ag kiinteällä liuoksella pysyvä. Kun hopeapitoisuus on yli 25 painoprosenttia kultaan muodostuu kaksi faasia, joista Nekrasovin (1996) mukaan mahdollisia ovat vielä mineralogisesti tarkemmin määrittelemättömät muodot AuAg, AuAg<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>Ag ja Au<sub>3</sub>Ag. Tällaiset faasit muodostavat kultaan mikrokiteisen massan. Metallisen kullan väri on riippuvainen pääasiallisesti hopeapitoisuudesta. Aina 65 p% Ag pitoisuuteen saakka kullalla on luonteenomainen kullinväri mutta tätä hopeapitoisempi kulta on jo hopean väristä. On kuitenkin huomattava, että hipun pinta yleisesti on kultahopeahipuilla uuttunut ja koostuu hyvin puhtaasta kullasta vaikka hipun ydin olisikin melko hopeapitoista. Pinnan koostumus ja väri eivät siis kerro hipun alkuperäisestä sisäosien koostumuksesta.

## Analyysimenetelmät

Julkaistuja metallisen kullan analyysituloksia tulkittaessa on ensin tarkkaan selvitettävä käytetyt laitteet ja menetelmät. Varhaisimmat kemialliset analyysit on tehty suurehkoista hippumääristä märkäkemiallisesti. Myöhemmin on käytetty samoin suurehkoihin näytemääriin spektrografisia menetelmiä. Näissä analyyseissä mekaaniset epäpuhtaudet hippujen pinnalla ja sulkeumina vaikeuttavat tulkintaa. Yleensä vain hopeapitoisuuksien määrittelyyn voi suhtautua luottavaisesti. Elektronimikroanalyysointilla voidaan analysoida yksittäisiä pieniäkin kultahippuja. Elektronisäde saadaan lisäksi niin pieneksi ja kohdetta voidaan samalla mikroskopoida, joten analyysit saadaan edustamaan pelkästään metallista kulta. Rajoitteena kuitenkin on vähäisten hivenainepitoisuuksien analysointi, sillä siihen mikroanalyysointin herkkyys ei riitä joskin tähän ollaan kehittämässä tietokoneohjelmia. Tulevaisuudessa on siten tärkeää selvittää myös mikroanalyysointianalyysien tekotapa kun tuloksia verrataan toisiinsa.

R.J. Watling on Australiassa kehitellyt metallisen kullan analysointiin menetelmän, jossa käytetään laserablaatiolla toimivaa ICP massakonetta (Watling ym. 1994). Pienimmillään lasersäteen polttama kraatteri on vain 10-15 µm läpimitaltaan. Alkuaineiden analysointiherkkyys on ppb luokkaa (10<sup>-9</sup>). Rutiininomaisesti menetelmällä havaitaan yli 50 kulta hivenainetta. Menetelmää ei kuitenkaan ole kyetty kalibroimaan, sillä ablaatiokuopan tilavuus ja näytteen kultapitoisuus sinänsä ovat vaikeasti hallittavia muuttujia. Menetelmä perustuu käytännössä kullasta saatavaan suhteelliseen

hivenainespektriin, hivenien pitoisuuksien suhteellisiin eroihin, joita toisiinsa vertaamalla kultatyyppien tunnistaminen etenee. Menetelmällä kyetään tunnistamaan eräissä ihannetapauksissa teollisesta kullasta useitakin kullalähteitä, joista materiaali on peräisin. Watling on markkinoinut menetelmäänsä kullan sormenjälkitutkimuksena ja sitä on menestyksellisesti sovellettu rikosoikeudenkäyntien todistusaineistoksi.

Viime vuosina kultahipuista on myös alettu määrittää niiden sisältämiä kaasuja, jotka piilevät fluidisulkeumissa tai itse kullan hilassa (Eugster ym. 1995).

## Terminologiaa ja luokittelua

Luonnossa esiintyvä metallinen kulta on tavallisimmin Au-Ag lejeerinki eli seossarja, joka sisältää vaihtelevia määriä muita metallisia epäpuhtauksia. Käytännön malmitutkimuksissa Au-Ag lejeeringin katsotaan koostuvan seuraavista tyypeistä: natiivi kulta, elektrum ja natiivi hopea. Näiden tyyppien määritelmät koostumusrajoineen kuitenkin vaihtelevat eri tutkijoilla. Shikazonon ja Shimizun (1988) yhteenvedon perusteella elektrum nimitystä on käytetty kullasta, jonka hopeapitoisuus on vähintään 20%, 25% tai 30%. Hopean enimmäismääräksi elektrumissa on yleensä asetettu 45%. Eräät tutkijat ovat kuitenkin käyttäneet elektrum nimitystä yleensä Au-Ag sarjasta puhtaasta kullasta puhtaaseen hopeaan. Tähän käytäntöön Shikazono ja Shimizu (1988) ovat itsekin päätyneet. British Museumin mineralogisessa luettelossa Clark (1993) määrittelee elektrumin kullaksi, jossa on yli 20 p% Ag. Clark (1993) luokittelee metallisen kullan tyypeiksi elektrumin ohella porpetsiitin (palladium-pitoinen kulta), rhodiitin (rhodium-pitoinen kulta), maldoniitin (vismuttipitoinen kulta), iridisen kullan (iridium-pitoinen kulta) ja platinakullan. Näistä maldoniitti on oma mineraalinsa (metallinen yhdiste, ei lejeerinki) mutta muut eivät ole hyväksytyjä mineraalispesieksiä. Luonnossa esiintyvät Au-Ag lejeeringit ovat tyyppiteltävissä seuraavasti (Taulukko 2).

### Au-Ag lejeerinki, tyyppi 1

Mahdollinen nimitys: erittäin puhdas kulta

Koostumusrajat: Au yli 99 paino%, Ag alle 1 p%.

Syntytavat: tällaisen koostumuksen hipuille voidaan esittää ainakin kolme tyyppillistä syntymallia, joita ovat supergeeninen saostuma, uuttumiskuoren tyyppinen synty tapa ja varhaisempien kultamineraalien hajoamistulokseksi tulkittavissa oleva ns. pyrometamorfinen kulta.

1. Supergeenisia saostumia ovat esim. lateriiteista kuvatut kultakiteet. Kemiallisesti ne ovat erittäin puhdasta kultaa, sillä epäpuhtauksia hopea mukaan lukien niissä on ainoastaan alle 0,01 p% (Lawrance 1988).

2. Kultahippujen pinnalla esiintyy lähes aina ohuena pintasilauksena hyvin puhdasta kultaa johtuen hopean ja kuparin liukenemisesta kultalejeeringistä pois. Tällaisen kerroksen paksuus vaihtelee alle 1 µm aina 0.1 mm saakka. Väriltään silaus on ruskehtava ja se koostuu mikrokultakiteistä. Groenin ja kumppanien (1990) määritysten mukaan silauksen hopeapitoisuus vaihtelee 0:sta 3,3 p%:iin.

3. Erittäin puhdasta metamorfista kultaa syntyy kultapitoisten telluuri- ja vismuttimineraalien hajotessa niiden kumentuessa (Ivanov 1986, Nekrasov 1996). Esim. maldoniitin hajotessa syntyy vismuttia (tai vismuttimineraaleja) ja metallista kultaa, jonka hienousluku on erittäin korkea 989-999 (Nekrasov 1996, s. 97).

Esiintyminen: Ohuena kerroksena elektrumi ja Ag-pitoisten kultahippujen pinnalla Lapissa ja muualla. Supergeenisena saostumana (mikrokiteinä) lateriiteissa.

Korkiakosken (1992) julkaisemien metallisen kullan analyysien perusteella Pahtavaaran karkearakeisessa amfibolikivessä tavattu kulta (jopa 1 cm pituisina raekokoumina) on tätä tyyppiä:

Au 99,02 paino%, Ag 0,07, Cu 0,05, Bi 0,25, Te 0,03, Fe 0,01 ja Hg 0,03. Tämä Pahtavaaran erittäin puhdas kulta voi olla uudelleenrikastunutta tai se voi olla esim. maldoniitin tai kultatelluridien hajoamistulos. Osikonmäestä on myös analysoitu tällaista mahdollisesti pyrometamorfista (?) puhdaskultaa.

Taulukko 2. Kultalejeerinkien luokittelu.

<b>Au-Ag lejeerinkien luokittelu</b>	<b>Nimitys</b>	<b>Koostumus, Ag paino%</b>	<b>Syntytyapa</b>	<b>Syntylämpötila, °C</b>
Tyyppe 1	Erittäin puhdas kulta	alle 1 (Au yli 99)	Supergeeninen saostuma	alle 50
			Hydromorfinen pintauuttuma	alle 50
			Pyrometamorfinen muuttumistulos	yli 300
Tyyppi 2	Puhdas kulta	1-20	Hydroterminen (hypotermine)	300-500
Tyyppi 3	Elektrum	20-35	Hydroterminen (mesotermine)	200-300
Tyyppi 4	Küsteliitti	35-80	Hydroterminen (epitermine)	50-200
Tyyppi 5	Kultapitoinen hopea	yli 80		

### Au-Ag lejeerinki, tyyppi 2

Mahdollinen nimitys: puhdas kulta, "tyypillinen hippukulta"

Koostumusrajat: Ag 1-20 paino%.

Väri: Keltainen.

Syntytyapa: Alkuperältään yleensä kvartsijuonien kultaa esiintymän geologisesta syntytyavasta ja -ympäristöstä riippumatta. Suurten kultahippujen sisäosan kulta on säännönmukaisesti tätä tyyppiä. Mesotermine ja epitermine kullan esiintymätyppi.

Yleisyys: Lapin kullanhuhdonta-alueiden hiput ovat yleensä tätä tyyppiä.

Tyyppi 2 Au-Ag lejeerinki voidaan luokitella alaluokkiin tärkeimpien hivenaineiden perusteella. Monille näistä alaluokista on perinteisiä nimityksiä joskaan ne eivät ole hyväksytyjä mineraalinimiä.

Cu-pitoinen Au-Ag lejeerinki

Koostumusmaksimit: Au 78-98 paino%, Ag 2-20, Cu 0.02-2.

Väri: Kuparinkeltainen

Tulkinta:  $\text{Cu}^+$  korvaa isomorfisesti  $\text{Ag}^+$ . Tästä johtuen kuparipitoisuus yleensä lisääntyy hopeapitoisuuden kasvaessa.

Synty tapa: Keskisyvissä hydrotermaalisissa mineralisaatioissa kvartsikultajuonissa. Magmaattisissa kupari-nikkeliesiintymissä. Ofioliittikompleksien rodingiittiutuneissa vyöhykkeissä.

Hydrotermisten esiintymien kullassa kuparia yleensä alle 1-2 paino%. Magmaattisten kupari-nikkeliesiintymien kullassa voi kuparia olla jopa 28 paino%.

Yleisyys: Au-Ag-Cu lejeeringit yleisiä Afrikan Insizwa esiintymässä. Semi-metalliset Cu-Au yhdisteet (mm. aurikupriidi) ovat tunnettuja hippuina Borneon upaesiintymistä ja rakeina Kiinasta. Ne on paremmin luokiteltavissa epäpuhtaiksi kuparihipuiksi.

Sb-pitoinen Au-Ag lejeerinki

Koostumusmaksimit: Au 82-88 paino%, Ag 5-10, Sn 6-9, Sb 3.

Mahdollinen kaava:  $\text{Au}_7(\text{Ag}, \text{Sn}, \text{Sb})_3$

Väri: Vaaleankeltainen

Synty tapa: tinaesiintymien yhteydessä? "Karsikulta"

Yleisyys: Harvinainen. Tavattu Etiopian ja NE-Venäjän upaesiintymistä Nekrasovin (1996) mukaan.

Muuta: Mahdollinen soveltuvuus geotermometriksi jos fluidissa (ympäristössä) on ollut Sb:a ylimäärin.

Bi-pitoinen Au-Ag lejeerinki

Koostumusmaksimit: maksimissaan 3 % Bi.

Nimitys: maldoniitti semimetallisena mineraalina  $\text{Au}_2\text{Bi}$ .

Esiintyminen: Maldon esiintymä Australian Victoriassa. Maldoniitti yleinen Suomen kultamalmeissa. Myrmekeittiset vismutti/kulta-rakenteet on tulkittu maldoniitin hajoamistulokseksi. Maldoniittia pidetään geotermometrina, joka osoittaa syntylämpötilan olleen 373 C tai sitä alle.

Pb-pitoinen Au-Ag lejeerinki

Svekofennisellä alueella kultamalmeissa mm. Jokisivu (0,66 Pb paino%) ja Kutemajärven kullassa jopa 2,05 Pb paino% (Luukkonen 1994). Tammijärven küsteliittisessä Ag-kullassa peräti 3,56 paino% Pb (Luukkonen 1994). Tällaiset pitoisuudet ovat anomaalisia, sillä Nekrasovin (1996) mukaan Pb on lähes liukenematon kultaan.

Semi-metalliset Au-Pb yhdisteet ovat tunnettuja kimberliittiipiipuista, joista tunnetaan myös semi-metallisia Au-Ni yhdisteitä. Tässä voisi olla jopa yksi mahdollinen helposti separoitava indikaattorimineraali kimberliittien ja sitä kautta timanttien etsintään.

Hg-pitoinen Au-Ag lejeerinki

Au-Hg lejeeringit

Koostumusmaksimit: Au 60-98 paino%, Hg 1-30, Ag 1-25.

Mineraalinimi: kulta-amalgaama (spesies) kun maksimimäärä kullassa elohopeaa (mekaanisena seoksena). Elohopean varsinainen liukenevuus kultaan sitä vastoin on vähäinen,

Mahdollinen kaava:  $\text{Au}_9\text{Hg}$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$

Synty tapa: Vulkaaniset kultahopeamalmit ja teletermiset kulta-antimoni-elohopea esiintymät. Korkean lämpötilan malmit.

Yleisyys: Tyynen Valtameren alue, Välimeren seutu, Postoi NE-Venäjällä, Hemlo (Ontario, Kanada), Carbon Leader Reef (Afrikka). Suomessa Svekofennisen alueen Isoveden kultamineralisaation elektrumissa 1,28 Hg paino% (Luukkonen 1994). Tampereen Iuskejakson Järvenpään mineralisaation elektrumissa jopa 1,20-2,91 Hg paino% (Luukkonen 1994).

**Pt-Pd-(Ir-Rh)-pitoinen Au-Ag lejeerinki**

Esiintyminen: Nikkeli-kupariesiintymät (kubaniitti tai lyijyhohde-kuparikiisumalmit), Uralin tyyppiset platinaesiintymät.

Yleisyys kalliassa: Norilskin seutu, Bushveld, Stillwater.

Yleisyys upamalmeissa: Kalimantan, Sumatra, Kolumbia, Brasilia (Minas Gerais, Serra Pelada, Para),

**Pd-pitoinen Au-Ag lejeerinki (porpetsiitti)**

Koostumusmaksimit: Au 50-98 paino%, Pd 0,1-50, Ag 1-5.

Väri: Vaaleankeltainen, valkoinen

Syntytapa:

Yleisyys: Brasiliassa Minas Geraes ja Goyaz alueilla Porpez, Taguaril jne. esiintymissä. Löydetty harvinaisena myös Lapista Lemmenjoen (?) alueen kultasorista (Törnroos ym. 1996).

**Pt-pitoinen Au-Ag lejeerinki**

Koostumusmaksimit: Au 63-95 paino%, Pt 1-13, Ag 1-26.

Mahdollinen kaava:  $Au_3Pt$

Väri: Vaaleankeltainen

Syntytapa: Emäksiset kivet

Yleisyys:

**Rh-pitoinen Au-Ag lejeerinki (rhodiitti)**

Koostumusmaksimit: Rh 34-43 paino%.

Yleisyys: Kolumbia ja Meksiko.

**Au-Ag lejeerinki, tyyppi 3**

Mahdollinen nimitys: elektrum, keskipitoinen kulta

Mahdollinen kaava: AuAg

Koostumusrajat: Ag 20-35 paino%. Yleensä peräisin monimetallisista esiintymistä. Väriltään vaaleankeltainen. Ns. Metamorfinen kulta.

**Au-Ag lejeerinki, tyyppi 4**

Mahdollinen nimitys: küsteliitti, hopearikas kulta

Koostumusrajat: Ag 35-80 paino%.

Mahdollinen kaava:  $Ag_3Au$

Väri: Kermanvalkoinen.

Syntytapa: Tyypillinen kultahopeamalmeissa.

Yleisyys:

**Au-Ag lejeerinki, tyyppi 5**

Mahdollinen nimitys: kultapitoinen hopea.

Koostumusrajat: Ag 80 paino%.

Teolliset kultalejeeringit voidaan tyyпитellä kahteen pääluokkaan: korukultaan ja harkkokultaan.

Mikroelektronikassa käytettävät kultapinnoitteet kuten myös teolliset kolikkokulta ja hammaskulta ovat omat tyyppinsä mutta niitä ei tässä yhteydessä tarkemmin käsitellä.



### Korukullan lejeeringit

Au-(Ag)-Cu-Zn-(Ni) korukulta (ns. karaattikulta)

Koruissa käytetty kulta on yleensä koostumukseltaan vakioitu karaattiarvoihin, mikä helpottaa sen tunnistamista kemiallisten analyysien perusteella. Karaattiluku ilmaisee hienokullan painon osuuden suhteessa muihin metalleihin 24/24 jakoisella asteikolla. Huom. kullan karaattiluku on eri asia kuin timanttien karaattiluku, joka on puhdas painomitta (1 karaatti = 0,200 g). Lisäksi tunnistamista helpottaa koostumus, sillä keltaisessa korukullassa on Zn 0,5-10 paino% ja valkoisessa korukullassa (ns. valkokulta) lisäksi Ni 11-17 paino% eikä lainkaan Ag. Korukullan tavallisimmat tyypit ovat keltainen korukulta ja valkokulta. Keltainen tavanomainen korukulta on Au-Ag-Cu-Zn lejeerinki ja sen koruissa käytettävät pitoisuudet ovat 24k, 22k, 18k (yleisin tyyppi), 14k, 10k ja 8k. Valkoinen korukulta (ns. valkokulta) puolestaan on Au-Cu-Zn-Ni lejeerinki ja sen koruissa käytettävät pitoisuudet ovat 14k ja 10k. Karaattipitoisuudet vastaavat standardikullassa seuraavia kultapitoisuuksia: 24k - Au 99,99 paino%, 22k - 91,55, 18k - 75,00, 14k - 58,50, 10k - 41,70, 8k - 33,40 (Mercer 1992).

### Harkkokulta

Harkkokulta (bullion gold) on elektrolyyttisesti puhdistettua kultaa ja se tunnetaan myös nimillä sijoituskulta ja paikallisesti Suomessa nimellä "Outokummun kulta". Kansainvälisessä kielenkäytössä on yleistynyt nimitys "five-niner" gold, joka tulee sen puhtaudesta (99.999%). R.J. Watlingin hivenainemäärityksissä on selvinnyt, että harkkokullasta kyetään päättelemään sen valmistamiseen käytetyn kullan alkuperämaa ja eräissä tapauksissa kaivos epäpuhtauksien perusteella. Harkkokulta on kuitenkin vain harvoin vain yhdestä lähteestä peräisin mikä hankaloittaa alkuperäselvitysten tekemistä.

### **Suomen metallisen kullan koostumuksesta**

Yhteenvetoa Suomen mineralisaatioiden metallisesta kullasta ei vielä ole koottu. Seuraavassa esitetään joitakin tyypillisiksi katsottuja analyysinä kirjallisuudesta. Esitystavaksi on valittu 5 tärkeintä elementtiä (suluissa niiden painoprosentit) paljousjärjestyksessä. Watlingin tarkastelutavalla ne voi ymmärtää kunkin esiintymän kullan tunnusomaisiksi piirteiksi, sen sormenjäljiksi.

Lapin irtokulta:

Aleksi: Au(93,7 p%)-Ag(6,11)-Bi(0,47)-Hg(0,12)-Cu(0,07); Kinnunen ym. (1997)

Iivari: Au(95,2 p%)-Ag(4,34)-Bi(0,77)-Hg(0,75)-S(0,55); Kinnunen ym. (1997)

Backlund: Au(86,7 p%)-Ag(9,84)-Bi(0,61)-Fe(0,23)-Hg(0,10); Kinnunen ym. (1997)

Kalliokulta:

Lapin vihreäkivijakso:

Pahtavaara: Au(99,0 p%)-Bi(0,25)-Ag(0,07)-Cu(0,05)-Hg(0,03); Korkiakoski (1992)

Arkeinen kulta: Bi-Hg tyyppi

Ilomantsi, Wardin malmi: Au(93,0 p%)-Ag(6,42)-Fe(0,51)-Bi(0,39)-Hg(0,36); Kojonen ym. (1993)

Svekofenninen kulta: Pb-Hg tyyppi

Osikonmäki: Au(91,1 p%)-Ag(6,02)-Pb(0,92)-Fe(0,89)-Se(0,80); Kontoniemi (1991)

Au(98,0 p%)-Pb(0,67)-Se(0,57)-Hg(0,35)-Fe(0,17); Kontoniemi (1991)  
muuttumistuloksena syntynyt kulta?

Kutemajärvi: Au(94,9 p%)-Ag(2,44)-Pb(2,05)-Hg(0,21)-Bi(0,04); Luukkonen (1994)

Jokisivu: Au(89,2 p%)-Ag(9,30)-Pb(0,66)-Hg(0,22)-Bi(0,18); Luukkonen (1994)

Tammijärvi: Ag(66,3 p%)-Au(27,25)-Pb(3,56)-Sb(2,24)-Hg(0,67); Luukkonen (1994)

## Yhteenveto ja johtopäätökset

Maailman perinteisiltä kullanhuuhdonta-alueilta löytyvät kookkaat kultahiput (ns. isomukset) ovat yleensä peräisin kvartsi(-karbonaatti)juonista malmityypistä riippumatta. Niiden käyttökelpoisuus etsinnän indikaattorina lienee tästä syystä rajoitettua. Pienet kultahiput (ns. hengettömät ja basillit kullankaivajien terminologiassa) sitä vastoin voivat antaa viitteitä muistakin mineralisaatioista kuin itse kullasta ja ne voivat ilmentää tarkemmin varsinaisten kultamineralisaatioiden luonnetta.

Mielenkiintoinen ja selvittämätön kysymys on pyrometamorfisen kullan esiintyminen Suomessa. Kulta- ja hopea telluridien ja vismuttimineraalien hajoamistulos lämmön vaikutuksesta on metallinen hyvin puhdas kulta. Tästä seuraa tärkeitä johtopäätöksiä kultamineralisaatioiden geologiseen syntyhistoriaan Suomessa. Kullan alkuperäinen syntylämpötila voi siten olla korkeampi kuin useimmissa töissä on oletettu. Ilomantsin kullan genesis ja todellinen syntylämpötila ovat tästä esimerkkinä. Pyrokullan tunto-merkkinä on usein sen vermikulaarinen (mikronauhamainen) rakenne ja muiden metallien kuten vismutin esiintyminen natiivina samoissa mikroskooppisissa raeryhmissä.

Eri maiden erilaisten kultamalmityyppien kultarakeille ja -hipuille on luonteenomaista tiettyjen tyyppillisten alkuaineiden esiintyminen epäpuhtauksina kullan hilassa (Taulukko 3). Tietoa on liian vähän kullan koostumuksen vaihteluista saman löytöpaikan sisällä ja tietyn suuralueen näytteissä, jotta kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä uskallettaisiin tehdä. Taulukko 3 kuitenkin osoittaa että lisää tietoa kannattaa kerätä kullan analyysistä. Tiedot ovat käyttökelpoisia malminetsinnän ohella kultametallien tyyppittelyssä ja tunnistamisessa. Yhdistettynä pintarakennehavaintoihin (Kinnunen 1997) ja fysikaalisten ominaisuuksien määrittelyyn (Kinnunen ym. 1997) saataisiin tällä tavalla ehkä luoduksi käyttökelpoinen kultanäytteiden luokittelu menetelmä. Suomen arkeeisten ja svekofennisten alueiden metallisten kultarakeiden koostumuksen erot vaikuttavat selviltä (Taulukko 3) mutta analyysien määrä kalliokullasta on yhä riittämätön tämän havainnon tulkinallisen merkityksen arvioimiseksi.

Syntylämpötilalla ja kullan kemiallisella koostumuksella on osoitettavissa jonkinlainen riippuvaisuus (ks. Taulukko 2). Tämä seikka on havaittu useissa tutkimuksissa, mutta luotettavat yhteenvedot puuttuvat. Nekrasovin (1996) ja Antweiler ja Campbellin (1977) ja Chisholmin (1979) esittämistä arvioista voi tehdä seuraavan yhteenvedon hydrotermisen metallisen kullan tyyppien kemiallisesta koostumuksesta. Epitermisen metallisen kullan syntylämpötila oli 50-200 °C, sen hienousaste on 500-700 ja sen Cu-pitoisuus on alhainen mutta Pb ja Sb pitoisuudet korkeat. Mesotermisen metallisen kullan syntylämpötila on 200-300 °C, sen hienousaste on 700-900 ja sen Pb, Bi ja Sb pitoisuudet ovat korkeat mutta Cu pitoisuus vain keskimääräistä luokkaa. Hypotermisen metallisen kullan syntylämpötila on 300-500 °C, sen hienousaste nousee yli 900 ja sen Cu, Bi, Pb, As ja Ni pitoisuudet ovat korkeat. Hydrotermiseen kultaan verrattuna supergeeninen kulta (syntylämpötila alle 50 °C) on äärimmäisen puhdasta (Au yli 99 p%) ja raekooltaan mikrokiteistä. Pyrometamorfinen kulta on samoin erittäin puhdasta (Au yli 99 p%) mutta voinee

sisältää edeltäneiden vismutti- ja/tai tellurimineraalien jäämiä.

Taulukko 3. Metallisen kullan tyyppilliset epäpuhtaudet eri löytöpaikoissa.

<b>Tärkeimmät epäpuhtaudet</b>	<b>Esiintyminen</b>	<b>Viite</b>
Ag	Yleinen kaikissa esiintymissä	Boyle 1979
Cu	Afrikka (Insizwa), Borneo, Kiina	Nekrasov 1996
Hg	Tyynen Valtameren alue, Välimeren seutu, NE-Venäjä (Postoi), Kanada (Hemlo), Afrikka (Carbon Leader Reef)	Nekrasov 1996
Pd, Pt	Kalimantan, Sumatra, Kolumbia, Brasilia (Minas Gerais, Serra Pelada, Para)	Nekrasov 1996
Sb	Etiopia, NE-Venäjä	Nekrasov 1996
Pd, Rh, Pt, Os, Ir	Etelä-Afrikka	Watling ym. 1995
Zn, Pd, Cd	Australia (Itäiset kultakentät)	Watling ym. 1995
Sn, Ba, REE, W, Hg, U, Th	Australia (Murchisonin kultakenttä)	Watling ym. 1995
Bi, Hg	Suomi (Lapin kullanhuuhdonta-alueiden hippukulta)	Kinnunen ym. 1997
Bi, Hg	Suomi (Kuola-Karjalan domaini: Pahtavaara)	Korkiakoski 1992
Pb, Hg	Suomi (svekofenninen domaini: Kutemajärvi, Jokisivu, Tammijärvi)	Luukkonen 1994
Pb, Ni	Siperia (kimberliittihiput)	Nekrasov 1996
Fe, Ni, Pt	Kondriittiset meteoriiitit	Rubin 1997
Ag, Si	Hydrotermisesti syntetisoidut kultakiteet	Gammons 1996

Metallisen kullan kemismien ymmärtäminen on tärkeää myös mahdollisten kultahippuväärennösten paljastamisessa. Kallisarvoisia isomushippuja voi periaatteessa väärentää myllyttäen romukullasta tai muusta teollisesta kullasta. Kultatyyppien kemismien tunteminen mahdollistaa näiden väärennösten paljastamisen kuten myös pintarakenteiden selvittäminen auttaa tässä.

Lapin hippujen alkuperästä kemismi antaa seuraavaa tietoa. Lapin isomukset ja pienet hiput ovat lähes kaikki tyyppi 2:n Au-Ag lejeerinkiä (Taulukko 2 ja Kinnunen ym. 1997). Hopeapitoisuuden lisäksi Lapin hippuja luonnehtii Bi ja Hg pitoisuus. Nämä piirteet ovat yhteiset Suomen ns. arkeeseen alueen (Kuola-Karjalan domaini) kalliokullan kanssa (Taulukko 3).

## **Kirjallisuus**

- Allman, R. (1972) Gold. Crystal chemistry. S. 79A1-79A3 teoksessa K.H. Wedepohl (toim.), Handbook of Geochemistry, II/5, Springer-Verlag, Berliini.
- Antweiler, J.C. & Campbell, W.L. (1977) Application of gold compositional analyses to mineral exploration in the United States. *Journal of Geochemical Exploration* 8, 17-29.
- Boyle, R.W. (1979) The geochemistry of gold and its deposits. Geological Survey of Canada, Bulletin 280, 584 s.
- Cabri, L.J., Harris, D.C. & Weiser, T.W. (1996) Mineralogy and distribution of platinum-group mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor. Mining Geol.* 5 (2), 73-167.
- Clark, A.M. (1993) Hey's Mineral Index. Natural History Museum Publications, Lontoo, 848 s.
- Chisholm, J.M. (1979) Composition of native gold. Gold Mineralization, Publication - Geology Department and Extension Service, University of Western Australia 3, 65-75.
- Eugster, O., Niederman, S., Thalmann, C., Frei, R., Kramers, J., Krähenbühl, Liu, Y.Z., Hofmann, B., Boer, R.H., Reimold, W.U. & Bruno, L. (1995) Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold. *Journal of Geophysical Research* 100, 24677-24689.
- Gammons, C. (1996) Hydrothermal synthesis of gold grains with apparent five-fold symmetry. *Canadian Mineralogist* 34, 1-8.
- Grant, A.H., Lavin, O.P. & Nichol, I. (1991) The morphology and chemistry of transported gold grains as an exploration tool. *Journal of Geochemical Exploration* 40, 73-94.
- Ivanov, V.V. (1986) New data of native gold in hydrothermal ore deposits. Transactions (Doklady) U.S.S.R. Academy of Sciences: Earth Science Sections 291 (6), 151-153.
- Jones, R.S. & Fleischer, M. (1969) Gold in minerals and the composition of native gold. U.S. Geological Survey Circular 612, 17 s.
- Kinnunen, K.A. (1997) Classification scheme for surface textures of gold nuggets from Finnish Lapland. *Bulletin Geological Society of Finland* 68, Part 2 (painossa).
- Kinnunen, K.A., Johanson, B., Terho, M. & Puranen, R. (1997) Nondestructive analysis of morphology, chemical composition and physical properties of large gold nuggets from Finnish Lapland. Geological Survey of Finland, Current Research 1995-1996, toim. S. Autio, Geological Survey of Finland, Special Paper 23, 29-35.
- Knight, J. (1992) The use of the characteristics of native gold as an exploration tool: an overview with emphasis on the Soviet contribution. Current Research, Part D; Geological Survey of Canada, Paper 92-1D, 67-72.
- Kojonen, K., Johanson, B., O'Brien, H. & Pakkanen, L. (1993) Mineralogy of gold occurrences in the late Archean Hattu schist belt, Ilomantsi, Eastern Finland. Geological Survey of Finland. Special Paper 17, 233-271.

- Kontoniemi, O., Johanson, B., Kojonen, K. & Pakkanen, L. (1991) Ore mineralogy of the Osikonmäki gold deposit, Rantasalmi, southeastern Finland. Current Research 1989-1990, toim. S. Autio, Geological Survey of Finland, Special Paper 12, 81-89.
- Korhonen, E.A. (1992) Geology and geochemistry of the metakomatiite-hosted Pahtavaara gold deposit in Sodankylä, northern Finland, with emphasis on hydrothermal alteration.
- Lawrance, L.M. (1988) Behaviour of gold within the weathering profile in the Yilgarn block, western Australia. Geology Department & University Extension, The University of Western Australia, Publication No. 12, 335-351.
- Leake, R.C., Bland, D.J. & Cooper, C. (1993) Source characterization of alluvial gold from mineral inclusions and internal compositional variation. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.) 102, B65-B82.
- Loen, J.S. (1995) Use of placer gold characteristics to locate bedrock gold mineralization. Explor. Mining Geol. 4, 335-339.
- Luukkonen, A. (1994) Main geological features, metallogeny and hydrothermal alteration phenomena of certain gold and gold-tin-tungsten prospects in southern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 377, 153 p.
- Mercer, M.E. (1992) Methods for determining the gold content of jewellery metals. Gems & Gemology 28 (4), 222-233.
- Nekrasov, I.Ya. (1996) Geochemistry, Mineralogy and Genesis of Gold Deposits. A.A. Balkema, Rotterdam, 329 s.
- Rubin, A.E. (1997) Mineralogy of meteorite groups. Meteoritics & Planetary Science 32, 231-247.
- Shikazono, N. & Shimizu, M. (1988) Electrum: Chemical composition, mode of occurrence, and depositional environment. University Museum, University of Tokyo, Bulletin 32, 81 s.
- Törnroos, R., Johanson, B. & Kojonen, K. (1996) Alluvial nuggets of platinum-group minerals and alloys from Finnish Lapland. Abstract, IGCP Project 336 Symposium, University of Turku, Division of Geology and Mineralogy, Publication 33, Poster 85 (ei sivunumeroita).
- Watling, R.J., Herbert, H.K., Delev, D. & Abell, I.D. (1994) Gold fingerprinting by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta 49B, 205-219.