

# 黄铁矿中金赋存状态的电子 探针研究和超微粒金的发现

李 德 忍

(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

**提 要** 利用电子探针研究贵州某微细浸染型金矿床中黄铁矿,发现四颗超微粒金。本文阐述了用电子探针发现超微粒金的理论依据和应注意的技术问题,介绍了电子探针分析的检测极限计算方法与测试技术,并测定了黄铁矿中微量金的含量,提出微量金存在形式的新设想。

**键 词** 电子探针 黄铁矿 金矿床 贵州

## DISCOVERY OF ULTRAMICRO-GRAINED GOLD IN SPECIAL REFERENCE TO ELECTRON MICROPROBE STUDIES OF THE EXISTING FORMS OF GOLD IN PYRITES

Li Deren

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang, 550002)

**Key words** electron microprobe, pyrite, gold deposit, Guizhou

### Abstract

Electron microprobe analysis of pyrites from a micro-disseminated gold deposit in Guizhou has revealed four micro-grains of gold. This paper describes the theoretical grounds for electron microprobe research on micro-grained gold and the technological problems concerning the application of this approach, and also introduces the method of calculating the detect limits and measuring techniques. In addition the content of trace gold has been determined in pyrites, and the existing forms of micro gold are also presented.

黄铁矿是重要的载金矿物,在金矿床的形成过程中是金的主要携带者与富集者。目前,利用电子探针研究金的赋存状态已被普遍注意,有些人经试验后认定,要用电子束直径 $1\mu\text{m}$ 的电子探针发现粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的超微粒金(次显微金)是不可能的<sup>[1]</sup>。但是,我们通过理论剖析后得出不同的看法。本工作使用日本JCXA-733型电子探针分析仪,对贵州某微细浸染型金

矿床中一块黄铁矿进行试验，找到超微粒金，并利用电子探针分析其中所含的微量金，对黄铁矿中金的赋存状态进行较深入研究。

## 1 电子探针寻找超微粒金的理论依据与方法

电子探针的电子束直径为 $1\mu\text{m}$ 左右，能否用它辨认出粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的超微粒金，这是人们普遍关注的问题。因此，有必要对电子探针的电子束直径与图像分辨率、可检测最小粒径之间的关系加以讨论。

所谓分辨率是指辨认分离质点间微小间距的能力，当两颗间距小于分辨率的试样紧挨时，从图像中通常是无法分辨开的。但是，此处必须强调的是，假如两颗间距小于分辨率，但成分对比度又比较好的颗粒紧挨或呈包裹状态存在时，因它们所发射的背散射电子信号量相差很大，在图像中的对比度很好，完全可以被分开，由于黄铁矿的平均原子序数与金相差较大，两者在图像中反差明显，因此可以区分开。当然，若金矿物粒径比电子束直径小很多。如小于 $0.1\mu\text{m}$ ，因产生的背散射电子信号很弱，目前就较难分辨开。

电子穿入样品中要进行扩散，并激发出X射线，产生荧光效应，因此，电子束直径 $1\mu\text{m}$ 的电子探针，定量分析的最小区域一般是 $3\sim 4\mu\text{m}$ ，样品的平均原子序数越小、密度越低，可分析的最小范围就越大。因入射电子在样品内呈高斯分布。据估算， $1\mu\text{m}$ 的微粒，X射线强度大约是大块样品的70%； $0.1\mu\text{m}$ 粒子的X射线强度估计为大块样品的5%左右。因此，只要电子束的点分析位置稳定性较好，实验方法先进， $0.1\mu\text{m}$ 的超微粒金的X射线信号完全可以检测出。

此外，X射线图像是以小亮点的密集程度来表示对比度的，点子密集程度代表元素含量的高低。由于 $0.1\mu\text{m}$ 金粒的X射线强度大约为大块样品的5%左右，若采用各种增强信号/背景比的试验条件，完全可用X射线图像来显示超微粒金的元素分布，只是小亮点的密集程度较低，照像要重复拍摄两次。

可见，为了用电子探针寻找超微粒金，提高图像分辨率和检测灵敏度是非常重要的，除了仪器固有性能外，操作者还应特别注意以下问题。

(1) 认真作好电子束对中，尽可能调细电子束直径。

(2) 采用各种可增强信号/背景比的方法，包括分析谱线、分光晶体、加速电压、束流、放大器增益、脉冲幅度分析器的道宽、上下阈电压等条件的选择。

(3) 设置合适的放大倍数、帧扫描速度、调节好图像的亮度和对比度，采用收缩观察区的方法以增加小亮点的密度。

通过上述的理论剖析和实际试验，我们认为用电子探针是可以发现 $0.1\mu\text{m}$ 的超微粒金。但超微粒金数量少，发现机率很小，而且能否找到还牵涉到另外两个重要问题。首先，超微粒金往往为自然金，硬度很低，粒度极细，抛光试样过程中很容易被抛掉，因此，制样技术是找到超微粒金的第一关键问题；另方面，先进的测试技术与细心耐心的工作态度也是寻找超微粒金的重要条件。

## 2 黄铁矿中超微粒金的发现

一块表面积为 $1.1\times 1.2\text{cm}^2$ 含微粒黄铁矿的暗色粉砂岩，经几位有丰富岩矿鉴定经验者

在光学显微镜下认真寻找,均未发现任何可疑的微粒金。化学分析提供的结果是五角十二面体黄铁矿含金89.5g/t,小立方体黄铁矿含金13.7g/t。我们使用电子探针对其黄铁矿进行普查,共找到4颗自然金(照片1,其中D、F分别是C、E的金分布图像,A和B的金分布图像因两次拍摄,颗粒漂移变形未附上)。从照片中测得它们的粒径分别为1.4, 1.17, 0.9~1.0, 0.56~0.86 $\mu\text{m}$ 。因电子入射到试样中要发生扩散,背散射电子是来自较深层的,所以微粒金的实际大小要比测量值小,我们认为可使用下式来计算粒度。

$$x = \sqrt{d^2 + D^2} (\mu\text{m})$$

式中 $x$ 是从图上所测粒径, $d$ 为电子束直径(1 $\mu\text{m}$ 左右), $D$ 是微粒的实际大小。计算得出,当 $x$ 小于1.41 $\mu\text{m}$ 时,实际粒度都小于1 $\mu\text{m}$ 。

从照片1看出,上述四颗金都存在于非立方体微粒黄铁矿中,呈球形或椭球形,有的略带短柱状的结晶形态被包裹在黄铁矿中,其中一粒存在于晶棱上。这些含超微粒金的黄铁矿都发育微裂隙,但这四颗金并非存在于微裂隙中。

我们利用波长分光光谱仪对Au-L $\alpha$ 和Au-M $\alpha$ 谱线同时进行检测,同时配合X射线图像观察金的面分布,排除可能的元素干扰。并对这四颗微粒金检查了常与Au化合的Te、Sb、Ag等元素,均未检出,因此认定其属于自然金。黄铁矿中常见的微小亮粒,经检查分别属于辰砂、毒砂、辉锑矿、锑英石、镍矿物和铜矿物等,它们都不会对金产生干扰,因此结果是可靠的。由于超微粒金的粒度太小,测定结果仅为百分之几,大量为Fe和S,故未提供定量分析数据。

### 3 黄铁矿中金赋存状态的研究

黄铁矿中所含的微量金,除了呈超微粒存在外,是否还存在类质同象置换,这是个有争议的问题<sup>[2~4]</sup>,我们确定试用电子探针分析其中是否有微量金。因为人们通常认为电子探针的分析灵敏度较低,很难用于分析微量元素,所以有必要简单介绍我们对微量元素分析方法和检测极限计算方法的研究成果<sup>[6~8]</sup>。

所谓检测极限是指能以一定置信度检测出的元素最低百分含量。我们通过对比各种计算式,并结合许多实测数据,提出一种更好的综合计算式<sup>[5]</sup>。

$$C_{D.L.} = \frac{2.33\sqrt{N_B} \cdot C_s \cdot \alpha}{(N_{SP} - N_{SB}) \cdot \sqrt{n}} \times 100\%$$

式中2.33常数代表分析结果的置信度为90%~95%; $C_s$ 为标样中待测元素的含量,用纯元素作标样时 $C_s = 1$ ; $\alpha$ 是基体效应修正因子(ZAF)值; $N_{SP}$ 和 $N_{SB}$ 分别为标样的峰值和背景计数,测量时间选用10s; $n$ 是测量次数,它表明检测极限与测量次数成 $1/\sqrt{n}$ 关系,测量次数越多,求得检测极限值越低。到底 $n$ 取值多大目前尚无依据,因而影响了检测极限的确定。我们提出通过测定仪器的稳定度因子决定 $n$ 值的新设想。从所作的检测极限与测量次数的关系曲线看出,当测量次数达数十次,再增加测量次数,检测极限值的减小已极缓慢,加上仪器性能的波动,因此实际意义已经不大。根据平常分析时仪器稳定度因子的测定结果,我们认为一般测量次数以10次为宜,共测100s。为什么采用测10次,每次10s,而不用一次连续测

100s。我们考虑到100s期限内灯丝电流会发生较大漂移,不便及时纠偏,会严重影响微量元素定量分析精度。另外,由于微量元素分布往往不均匀,测10点比测一点更具有代表性。据我们的体会,当尽可能采用各种提高分析灵敏度和仪器稳定度的情况下,黄铁矿中微量金的检测极限可达0.005%,而不是人们估计的0.05%<sup>[6]</sup>。

分析微量元素,峰值减去背景值后的净计数很低,峰值和背景值的测量方法与精度都十分重要。常量分析采用在峰值两侧测背景值的平均值插入法是不适用的。公认较理想的方法是使用不含待测元素的类相标样,如用不含金的黄铁矿来测背景值<sup>[4][5]</sup>,但是,应该注意到,试样的背景值随原子序数的增大而增高。由于含微量金的黄铁矿往往含砷较高,砷的原子序数比硫大17号。也就是说,使用不含金、砷的黄铁矿作标样来测背景值,所测结果要比含砷、金黄铁矿试样的背景值低,求得金的净峰值也就增高,即含金量的分析结果偏高了,而且微粒黄铁矿中砷的分布很不均匀,就会导致所测各点含金量的变化。为解决此问题,我们提出一种通过制作背景曲线求背景值的新方法,即直接在被分析的试样上,在峰位两侧各测2~3点背景值,然后绘制成背景曲线,就可在峰位上读出背景值<sup>[6]</sup>。

对数十粒非立方体、小立方体,含有超微粒金和不含超微粒金、晶体内核与外带分别测定金、砷含量,平均结果见表1。

表1 黄铁矿中金、砷含量

Table 1. Contents of Au and As in pyrites

分 析 区	Au	As
含超微粒金	0.0069	2.96
不含超微粒金	0.0065	2.97
小立方体	<0.005	2.94
颗粒内核	<0.005	0.25
颗粒外带	0.0068	2.99

分析结果说明,含超微粒金与不含超微粒金的黄铁矿,金、砷的平均含量差别不大,小立方体和晶体内核含金量低于检测极限,晶体外带含砷、金比内核高。不同类型平均含砷量差别不大,但不同颗粒与不同部位却变化很大,有时高砷带局限于颗粒表层,也有少数颗粒内部含砷高,外带含砷低。根据分析结果,我们认为黄铁矿中除了含超微粒金外,还有微量金呈其他形式存在。表2给出黄铁矿主要化学组成的电子探针分析结果,从中可见,黄铁

矿中砷主要呈负三价取代硫,随含砷量的增加,含铁量略有降低,但变化不大,比较As+S与Fe的原子比,说明该黄铁矿中As+S略为过剩。尽管可能还有微量Co、Ni、Cu等取代Fe,但不会明显改变其比值,可见该黄铁矿是形成于硫浓度较高的环境。还有,含金高的黄铁矿往往含砷(锑)较高,有时As、Sb在黄铁矿中呈明显的环带状分布,并看到辉砷锑矿呈包体存在。

根据Au、As和Sb的地球化学性质可知,随S、O浓度在各地球化学过程中的顺序增高,As、Sb有规律地由负价变为正价,在低温热液条件下有Sb<sup>3+</sup>(如Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)和As<sup>3+</sup>(如As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)存在<sup>[1]</sup>,在美国卡林金矿和贵州微细粒浸染型金矿床中还发现红砷矿(TlAsS<sub>2</sub>)和硫砷汞砷矿(TlHgAsS<sub>3</sub>)等含As<sup>3+</sup>的砷矿物。

根据以上事实,我们推测含金、砷的黄铁矿中,砷除了主要呈负三价置换硫外,还可能少量砷呈正三价存在,从而构成: (Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>) + (As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>) → Fe<sup>2+</sup>, 并达

1) 元素地球化学讲义(下册),北京地质学院地球化学教研室编,189~210页(1964)。

表2 铁矿主要成分

Table 2. The major components of pyrites

As	S	Fe	合 计	原子比 (Fe为1)		
				As	S	As + S
0.438	53.370	45.980	99.788	0.0072	2.0219	2.0291
1.068	53.093	45.700	99.860	0.0174	2.0233	2.0407
1.997	52.140	45.625	99.762	0.0327	1.9900	2.0229
3.357	51.184	45.431	99.967	0.0551	1.9821	2.0172
4.399	50.887	44.908	100.113	0.0730	1.9740	2.0470
5.417	49.650	44.927	99.893	0.0899	1.9213	2.0114

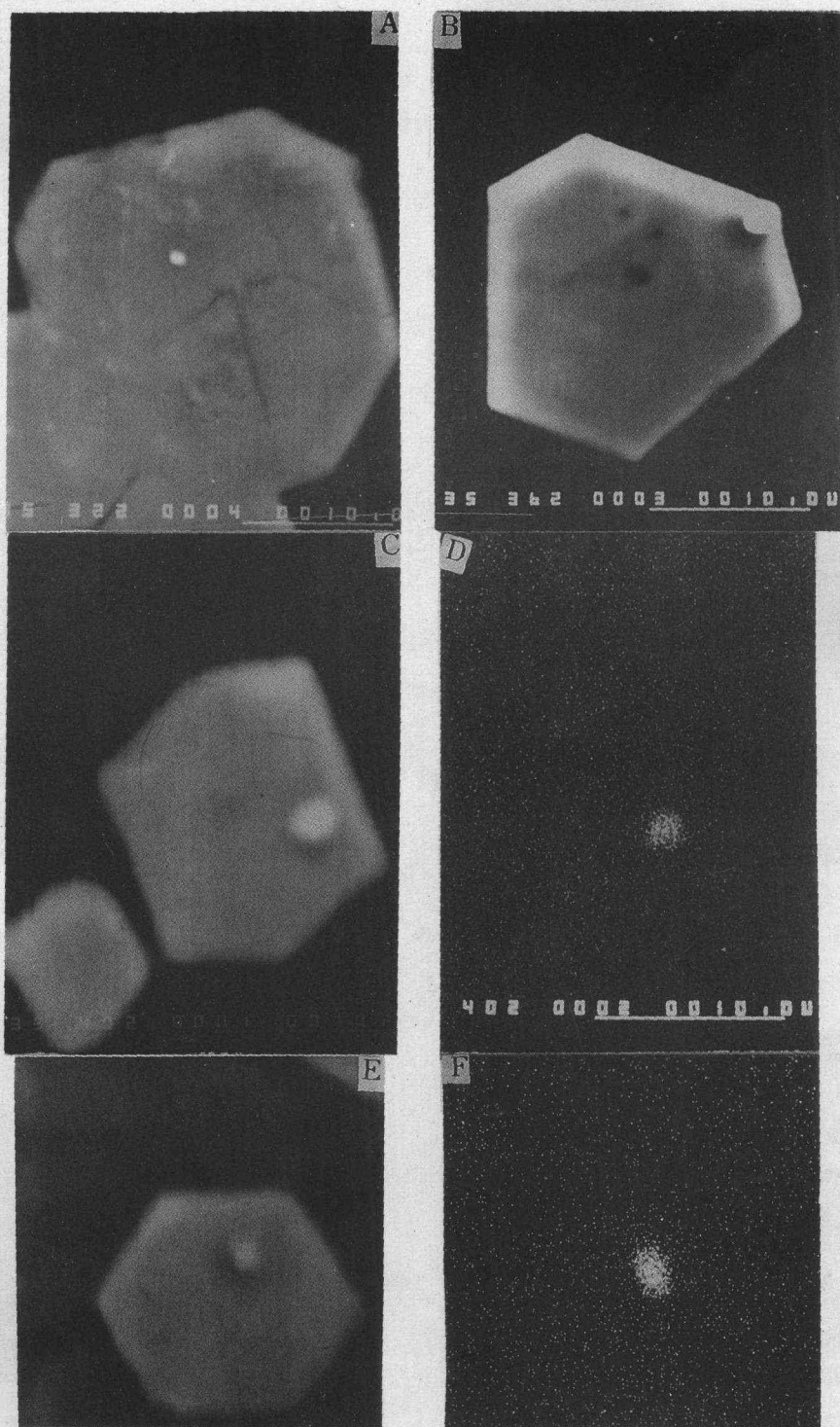
到电荷平衡。这就可解释 $Au^+$ 与 $Fe^{2+}$ 的离子半径分别为0.137和0.083nm, 电负性分别是2.3和1.7, 两者相差较大, 金很难呈类质同象取代铁进入黄铁矿晶格中的看法。本设想有待今后继续探讨。当然我们也不排除呈其他形式存在的想法。如认为由于砷取代硫, 并呈现阳离子不足, 从而导致晶格中出现缺陷空位, 这种缺陷空位可被金原子或其他原子充填, 形成一种有限的间隙性固溶体, 当外界条件改变时就能发生聚集, 以原子状态归并成超微粒金的看法<sup>1)</sup>。

综上所述, 我们利用电子探针研究贵州某微细浸染型金矿床中黄铁矿, 找到四颗超微粒金, 阐述了用电子探针寻找超微粒金的理论依据和方法, 介绍了用电子探针分析微量金的检测极限计算方法和分析技术, 提出了金呈类质同象存在的新设想。

### 参 考 文 献

- 1 刘英俊等 (1989) 湖南黄金洞金矿床中黄砂中金的存在状态研究, 《地质找矿论丛》, 1期, 42~46页。
- 2 张振儒等 (1987) 某些矿物中次显微金及晶格金的研究, 《地质找矿论丛》, 4期, 70~76页。
- 3 钱定强等 (1988) 金牙金矿床中金的存在状态研究, 《地质论评》, 4期, 361~368页。
- 4 毛水和、李广文 (1990) 不可见金的存在状态研究, 《矿物学报》, 10卷, 1期, 69~73页。
- 5 李德恩 (1987) 痕量元素的电子探针分析, 《分析仪器》, 4期, 61~66页。
- 6 李德恩 (1989) 电子探针分析的检测极限计算方法研究, 《分析仪器》, 2期, 59~61页。

1) 胡家燕 (1987) 黄铁矿的成因信息, 《贵州地质科技情报》, 2~3期, 44~51页。



照片1 超微粒金的形貌像与X射线图像。