

黔西南卡林型金矿中超微金的微束分析研究 *

叶先贤^① 万光权^② 孙振亚^① 刘永康^② 周玲棣^②
刘世荣^② 薛德钧^④ L. Rivers^③ K. W. Jones^④

(^① 武汉工业大学材料研究与测试中心, 武汉 430070; ^② 中国科学院广州地质新技术研究所, 广州 510640;

^③ 美国芝加哥大学地球物理系 NSLS; ^④ 美国 Brookhaven 实验室 (NBL) 同步辐射光源 (NSLS))

摘 要

应用同步辐射 X 射线荧光分析、电子探针及分析电子显微镜等微束分析技术, 成功地研究了我国西南几个卡林型金矿中超微金的赋存状态, 对所谓的“不可见”金(5—500nm)直接得到了它们的背散射电子像、透射电子像、元素特征 X 射线面分布和 X 射线强度分布曲线、特征 X 射线能谱图及电子探针定量分析结果。

关键词 超微金、赋存状态、微束分析、黔西南

卡林型金矿石的金, 由于颗粒尺寸极小, 光学显微镜已无法观察, 甚至电子探针 (EPMA)、扫描电子显微镜 (SEM) 及分析电子显微镜 (AEM) 等显微分析技术, 在常规分析条件下也是难以发现和鉴别的, 从而无法获得金矿物的形貌特征及其化学组成。因此, 对超微金的赋存状态争论甚多, 而成为世界地质难题之一。

随着微束分析技术的发展, 世界各国利用 EPMA, SEM 及 AEM 研究超微金矿物已有不少报道^[1,2] 但绝大多数研究工作均未能给出令人信服的结果。Bakken 等^[3] 采取超薄切片制样, 利用 TEM 及 SAM (扫描俄歇显微分析) 方法, 观察到 20—100nm 的金颗粒, 但未给出金的能谱图。目前, 不少学者利用探测极限极高的扫描质子探针、质子激发 X 射线荧光分析 (PIXE) 和同步辐射 X 射线荧光分析 (SXRF) 来研究金矿石^[4,5], 但由于它们的空间分辨本领所限, 无法获得金矿物的形貌特征, 以至难以有效地解决金的赋存状态这个难题。

近年来, 我们将多种微束分析技术互相配合使用, 对中国西南几个卡林型金矿进行了超微金的赋存状态研究, 获得了突破性进展^[6,7]。该方法概括为: 首先利用 SXRF 确定含金样品或金的存在区域。在此基础上, 利用 EPMA 或 SEM, 采用一些新的制样方法和特殊的试验条件, 得到 20—30nm 的金矿物测试结果。在 EPMA 分析的基础上, 对同一样品再进行碳萃取复型, 利用 AEM 分析方法, 可获得小至 5nm 的金矿物测试结果。通过该方法的分析研究, 对所谓的“不可见”金矿物, 可直接得到它们的形貌特征照片、金元素能谱图和电子探针定量分析结果。为此, 对金矿的成矿作用、成矿条件的研究都具有重要意义。利用上述方法, 研究了

1993-02-23 收稿, 1993-05-20 收修改稿。

* 国家黄金局资助项目。

我国西南的几个卡林型金矿床,从丫他、戈塘、板其和东北寨、拉日玛金矿床中超微金研究结果看出,它们的地质产状和母岩、矿石特征并不相同,各矿都有自身的特点。

1 矿床地质背景和矿石特征

黔西南微细粒金矿带位于扬子准地台西南与华南加里东褶皱系的过渡带上,该区古生代后,构造活动频繁,断裂发育,各地层厚度大,岩石组合复杂,与美国西部卡林型金矿带相似。矿带受区域性大断裂控制,矿体受矿区断层控制的现象明显(如丫他)。有些矿床具有层控矿床的特征(如戈塘),各矿区的具体地质背景如下:

丫他金矿位于印马复式褶皱的背斜翼与断裂交叉部的断裂破碎带,主要矿体均延展受大断裂侧的次级高角度逆断层控制,断裂破碎愈发育,含金品位愈高。含矿岩层是中三叠系中统许满组或新苑组近下部,主要由细砂岩、粉砂岩和粘土岩互层,具类复里斯构造。

板其金矿位于东西向纳板穹隆南翼,受近东西向压扭性走向断层控制,含金层为下三叠统紫云组上段含碳角砾状粘土岩,含碳粘土质粉砂岩至细砂岩层。

戈塘金矿产于戈塘穹隆上二叠统龙潭组底部与茅口组之间侵蚀平面上,矿体就是硅化粘土质角砾岩及灰岩质角砾岩。

矿石和矿化特征如下:

丫他金矿原生矿除了有一些轻微蚀变,如硅化、黄铁矿、雌黄、雄黄和辰砂局部出现外,与围岩无大差别。因而矿体是根据化学分析圈定的人为界线,矿石就是岩石。据研究,丫他金矿各种含金岩石中,凡是含金高于 2g/t 者皆为砂岩和泥质砂岩,而以泥砂岩为主。因此,以泥砂岩为例,将含矿母岩特征描述如下:

灰色、深灰色岩石主要组分为:石英碎屑(65%—75%)和粘土(25%—35%),含少量碳质和不透明矿物。石英碎屑由棱角状、椭圆形晶粒和玉髓质微晶石英结合团粒所组成。石英多数呈均匀消光,少数在断裂带附近者,具波状消光,并有糜棱岩的再生边等特征。胶结物为粘土矿物、主要为绢云母和高岭石。绢云母呈细晶鳞片状集合体。在砂粒之间充填胶结。

由于丫他金矿只在地表很浅部位和沿裂隙发育一些半氧化矿,故氧化矿石不发育,半氧化矿的特征是出现一些褐铁矿化,但矿石中仍大量存在原生的硫化物。

板其金矿矿体控制在层间断层以下,其原生矿石特征与丫他砂石基本相同,而含矿的角砾状粘土岩和局部地段氧化矿石发育较强,又与戈塘金矿相似。

戈塘金矿氧化矿发育,含矿层以似层状硅化灰岩质角砾岩或硅化粘土岩质角砾岩为主体,呈透镜状、似层状矿体。这些角砾岩多为卡斯特溶结角砾岩,以褐铁矿化、矾化和硅化强者含金量高。这些氧化矿物,包括各类氢氧化铁、针铁矿、水针铁矿、黄钾铁矾和锑华等,因此角砾五颜六色,这是富矿石的指示色。此外,红色粘土质金矿石等居次要地位。

2 实验方法和样品制备

经过三年的探索研究,我们获得了研究超微金赋存状态最有效的微束分析方法。其实验方法程序由图 1 表示。

岩石样品先经 SXRF 检验,以确定含金样品。SXRF 为美国 Brookhaven 国家实验室的同步辐射光源。实验条件为:加速电压为 2528MeV,束电流为 76.07—94.52mA,束流稳定度

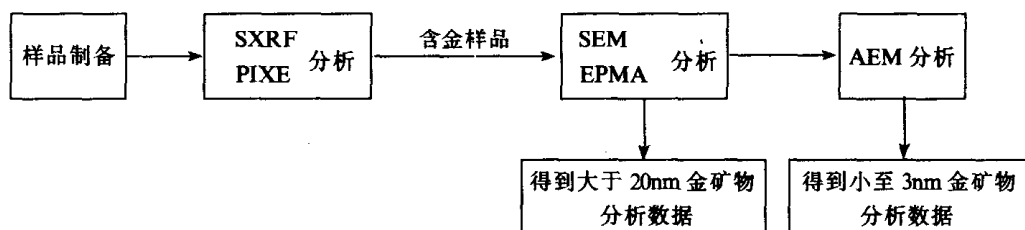


图1 研究超微金的微束分析程序

-0.61—0, 能谱测量的死时间为 6%—32%。样品制成两面光片贴在超纯石英玻璃片上, 或直接选取粒状或片状试样沾在透明胶纸上, 置于 SXRF 光学显微系统中观察测量。虽然 SXRF 不能进行定量分析, 但其分析灵敏度高, 相对灵敏度为 10^{-6} — 10^{-8} , 穿透深度大, 束斑直径为 $100 \times 50 \mu\text{m}$ 。作为含金样品的筛选和光导检验, 是十分有效的手段。如图 2(a) 所示, 是丫他矿床砂岩矿石中含砷黄铁矿的 SXRF 分析谱, 图中除显示主元素 Fe 和 As 的特征 X 射线谱外, 还出现微量元素 Mn, Ni, Zn, Rb 和 Sr 等, 并分析到明显的 Au-L α 峰。对同一样品进行了 11 个点测量, 结果有 7 个点发现存在金, 而 4 个点则没有金 (图 2(b))。这表明金在黄铁矿中是不均匀分布的, 而未进入黄铁矿晶格中。

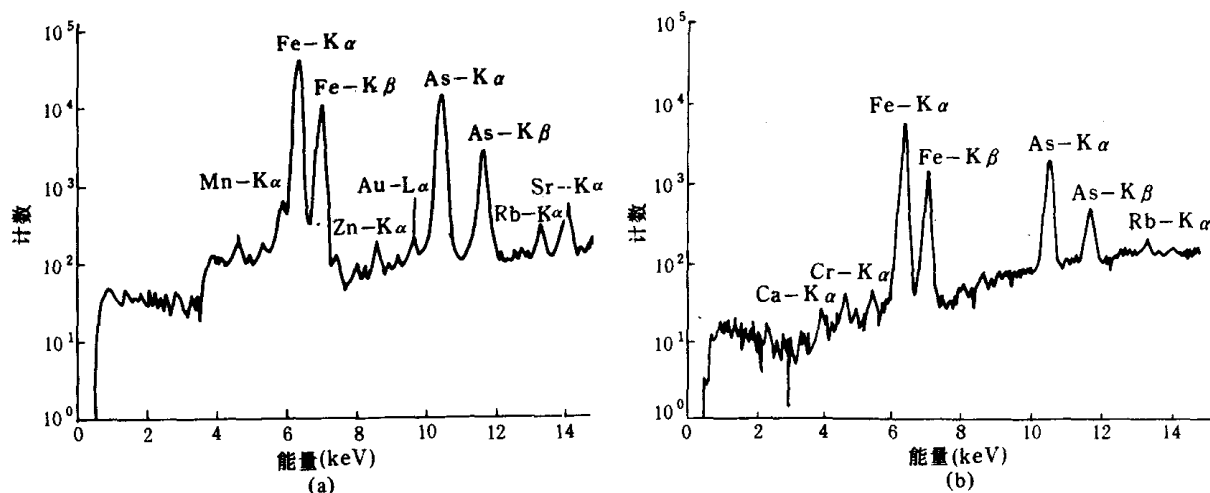


图2 含砷黄铁矿中含金区域的 SXRF 分析谱(a)和含砷黄铁矿的 SXRF 分析谱, 未检测出金(b)

经 SXRF 筛选的样品, 作电子探针分析, 对于非导电的试样, 其表面喷镀一层碳膜以消除电荷效应。仪器为 JCXA-733 电子探针仪, 观察寻找金矿物时, 加速电压取 30—35kV, 束流为 1×10^{-10} — 1×10^{-9} A, 此时电子束斑为 20—70nm, 放大倍数为 5 000—10 000 倍。定性和定量分析时, 加速电压取 20kV, 束流为 5×10^{-9} A, 此时的电子束斑约为 100nm, 放大倍数为 10 000—60 000 倍。

在上述实验条件下, 运用电子图像观察, 在屏幕上寻找金矿物, 先低倍, 后高倍, 按一定方位寻找, 定量分析时, 载金矿物与金矿物同时进行分析。金矿物的分析结果, 扣除基体干扰后进行归一化处理, 从而获得金矿物的实际成分值。

对电子探针已找到微细金的同一样品, 经适当地再喷镀一层碳膜后, 根据样品类型选择合适的脱膜剂可直接得到有微细金矿物的碳萃取复型样, 使用的分析电子显微镜为 H-600

STEM/EDAX PV9100, 工作电压为 100 kV. 由于这类样品图象的衬度机制主要是质量-厚度衬度, 重金属元素对于周围基体的衬度显得很暗, 电子显微镜观察中易于辨认. 选取合适的放大倍数观察, 发现可疑金矿物后, 利用能谱仪(EDAX)进行鉴定, 确定为金矿物后, 再分析周围萃取物, 以了解载金矿物相. 考虑到电子衍射象只能定性说明金矿物的存在, 而不能确定是何种金矿物. EDAX 方法能准确对金矿物进行定性及定量分析, 为此, 我们未进行电子衍射图象观察, 而采用 EDAX 分析, 其结果同时能和电子探针分析数据相互验证和补充. 与超薄切片和粉末分散样品相比, 用 EDAX 分析复型试样中超微金时, 大大降低了基体成分的干扰, 即使是小于 10nm 的超微金也能获得足够强的信噪比, 而易于得到金元素 $M\alpha$ 和 $L\alpha$ 线系 X 射线特征峰.

3 金的赋存状态

3.1 其他金矿

分析测量得到的金矿物以自然金为主, 其次是银金矿—金银矿—自然银和锡银金矿. 如图版 I-1 为粘土孔隙中自然银矿物的形貌像; 图版 I-2 为含砷黄铁矿包裹的超微金背散射电子像; 图版 I-3 是相应的 $Au-L\alpha$ 特征 X 射线强度分布曲线. 大量的显微分析表明金矿物的粒度一般小于 $1\mu m$, SEM 观察到的是 $0.3—0.8\mu m$, EPMA 测得的是 $0.1—0.6\mu m$ (图 3), 而 AEM 获得的是 $7—400nm$, 由此可看出金矿物的粒度分布在 $7—1\mu m$ 之间, 且从 $0.1\mu m$ 的粒度为主体. 金矿物大多数成包裹金产于含砷黄铁矿中, 而矿区的含砷黄铁矿又以含铜为特征. 其次金矿物产于粘土之中, 部分金矿物散杂镶嵌在石英颗粒之间、粘土孔隙中以及粘土、石英和黄铁矿之间, 也就是金矿物赋存在岩石的基质之中, 这种状态的金矿物约占 25%—30%. 表 1 为部分金矿物颗粒的电子探针定量分析结果, 其中点 4 所分析的为基体砷黄铁矿, 根据分析数据, 计算出分子式为 $Fe_{1.00}(As_{0.18}S_{1.91})_{2.09}$. 其余各点均为金矿物颗粒与基体的混合成分, 排除基体干扰, 得到金矿物的成分由表 2 给出.

表 1 金矿物电子探针定量分析归一化值

序 号	Au	SiO ₂	MgO	CaO	Ag	Sn	As	S	Fe	Cu	总 计
1	12.740	1.124	0.274	0.315	0.114	12.580	2.148	32.246	18.412	20.047	100.00
2	19.814	30.229	2.575	4.351	0.373	0.000	1.497	21.559	19.511	0.091	100.00
3	0.063	55.213	11.274	16.748	0.210	0.000	1.031	9.384	6.043	0.035	100.00
4	0.054	0.172	0.000	0.082	0.000	0.000	10.727	46.397	42.465	0.103	100.00
5	1.065	2.725	1.495	1.595	1.062	15.331	1.931	38.238	35.807	0.751	100.00
6	1.640	2.542	0.934	2.287	0.925	17.898	2.673	42.011	28.132	0.928	100.00
7	0.240	0.332	0.249	0.270	0.796	7.662	8.154	43.032	37.022	1.952	100.00
8	17.307	0.388	0.363	0.259	0.403	2.422	1.705	33.653	19.370	24.130	100.00
9	12.715	85.554	0.184	0.220	0.000	0.000	0.235	0.235	0.857	0.000	100.00
10	11.578	0.357	0.019	0.080	0.406	2.205	3.889	46.909	34.013	0.544	100.00
11	13.593	0.302	0.221	0.196	0.061	0.522	5.879	41.192	37.342	0.692	100.00

3.2 板其金矿

金矿物仍以自然金为主, 多数存在于含砷黄铁矿和毒砂中, 以包裹金为主. 其次是赋存于粘土中, 也有少量的金存在于石英之中.

表 2 电子探针定量分析金矿物归一化成分、成色

序 号	矿物名称	金矿物分子式	含金矿物成分(成色 %)			Au 成色 × 1000 (Au+Ag+Sn) 成色	K
			Au	Ag	Sn		
1	银锡金矿	$\text{Sn}_3(\text{Ag}, \text{Au})_2$	50.09	0.45	49.46	501	12.02
2	银自然金	AgAu_{29}	93.15	1.85	0.00	982	23.56
3	金银矿	AuAg_6	23.08	76.92	0.00	231	5.5
4	含砷黄铁矿	—	—	—	—	—	—
5	银金自然锡	$\text{Ag}_2\text{AuSn}_{24}$	6.10	6.08	87.82	61	1.46
6	银金自然锡	AgAuSn_{10}	3.02	4.52	87.46	80	1.92
7	金银自然锡	$\text{AuAg}_6\text{Sn}_{55}$	2.76	9.15	88.09	28	0.66
8	银锡金矿	$\text{Sn}_2(\text{Ag}, \text{Au})_9$	85.96	2.01	12.03	860	20.63
9	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
10	银锡自然金	$\text{Sn}_3(\text{Ag}, \text{Au})_{10}$	81.60	2.86	15.54	816	19.59
11	银锡自然金	$\text{Sn}_3(\text{Ag}, \text{Au})_{47}$	95.88	0.43	3.69	959	23.02

氧化矿中的金矿物也是自然金, 这些金矿物多数存在于粘土和褐铁矿中(图版 I-4, 5), 少数存在于石英粒间的空隙中或绢云母充填物里。

EPMA 观察到的金矿物粒度在 $0.1\mu\text{m}$ 左右, 最大的可至 $1\mu\text{m}$, 部分颗粒的定量分析由表 3 和表 4 给出。AEM 测量的粒度分布在 $0.02-0.06\mu\text{m}$ 。

表 3 板其金矿电子探针定量分析结果

序 号	Au	Ag	Fe	As	S	Ca	Si	Al	总 和
1	2.796	0.00	48.694	2.590	1.146	0.156	2.029	1.124	58.540
2	1.903	0.043	53.673	3.162	0.644	0.134	0.695	0.441	60.695
3	3.097	0.000	71.615	3.595	0.640	0.184	1.119	0.774	81.024
4	2.908	0.096	48.425	3.180	1.138	0.088	2.072	1.125	59.032
5	0.197	0.000	54.972	3.148	0.858	0.171	1.184	0.439	60.969
6	0.117	0.000	53.355	0.896	0.472	0.122	1.242	0.064	56.268
7	4.522	0.000	48.707	3.003	0.814	0.193	2.099	1.518	60.85

表 4 板其金矿电子探针定量分析金矿物归一化值及其成色

序 号	名 称	Au	Ag	分子式	成色 $\text{Au}/(\text{Au} + \text{Ag}) \times 1000$	K
1	自然金	100.00	0.00	Au	1000.0	24.00
2	含银自然金	97.79	2.21	AgAu_{24}	977.9	23.47
3	自然金	100.00	0.00	Au	1000.0	24.00
4	含银自然金	96.80	3.20	$\text{Ag}_2\text{Au}_{35}$	968.0	23.23
5	自然金	100.00	0.00	Au	1000.0	24.00
6	自然金	100.00	0.00	Au	1000.0	24.00
7	自然金	100.00	0.00	Au	1000.0	24.00

3.3 戈塘金矿

以氧化物为主, 载金矿物主要为褐铁矿和粘土, 金矿物为自然金, 个别的自然金中含少量的银和砷。EPMA 分析结果由表 5 给出。自然金绝大多数为圆形或椭圆形, 由样 G_{17} 中获得的 42 颗金矿物的直径测量结果表明, 它们的颗粒直径为 $0.03-0.5\mu\text{m}$, 图 3 为这些金矿物颗粒

表 5 金矿物归一化成分、成分

序 号	矿物名称	分子式	矿物成分			Au 成色 × 1000	K
			Au	Ag	Te		
1	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
2	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
3	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
4	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
5	含碲自然金	Au	99.57	0.00	0.43	995.7	23.90
6	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
7	含碲自然金	Au	99.30	0.00	0.70	993.0	23.83
8	含银自然金	AgAu ₁₂	95.49	4.51	0.00	954.9	22.92
9	含银自然金	AgAu ₂₀	97.32	2.68	0.00	973.2	23.36
10	含碲自然金	Au	99.30	0.00	0.70	993.0	23.83
11	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
12	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
13	含银自然金	AgAu ₁₆₅	99.67	0.33	0.00	996.7	23.92
14	含银自然金	AgAu ₃₃	98.36	1.64	0.00	983.6	23.61
15	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
16	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00
17	含银自然金	AgAu ₆₄	99.15	0.85	0.00	991.5	23.80
18	自然金	Au	100.00	0.00	0.00	1000	24.00

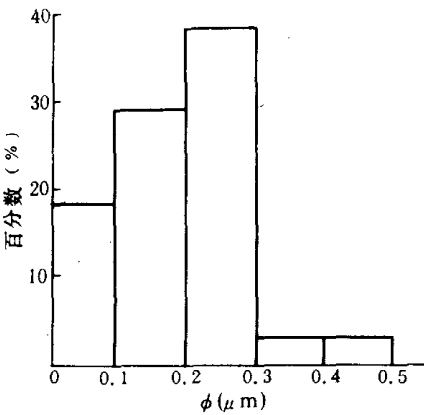


图 3 样 G17 中金矿物颗粒粒径分布

直径大小分布。图版 I-6 显示的是褐铁矿中单颗超微金的背散射电子像, AEM 分析的结果由图版 I-7 所示, 粒径 $0.15\mu\text{m}$ 的晶粒浑圆度很高。图版 I-8 是 15 万倍的金的透射电子像, 其中三颗黑色小圆形体均为金矿物, 粒径在 $10-20\text{nm}$ 。基体为褐铁矿和粘土, 局部可见到未完全氧化的残余黄铁矿颗粒, 说明在原生矿石中, 金是处在黄铁矿中。最有意义的是: EPMA 测得的金, 大部分产在褐铁矿中, 而 AEM 除证明基体仍为褐铁矿外, 还在金粒周围发现有相当多的粘土矿物, 这说明褐铁矿空洞和孔隙发育, 充填有粘土, 而金则吸附在这些粘土之上。

4 结 论

(1) 利用微束分析方法对丫他、戈塘和板其 3 个矿区金的赋存状态所进行的研究, 取得了准确而直观的结果, 解决了长期争论的地质难题, 突破了对超微金赋存状态的研究方法, 证明了用微束分析方法, 即 $\text{SXRF} \rightarrow \text{EPMA/SEM} \rightarrow \text{AEM}$ 由微观至亚微观逐步深入的分析方法来研究卡林型金矿中的物质组成和元素赋存状态, 特别是金的赋存状态是极为有效的。是以往的分析方法所不能比拟的。

(2) 丫他、戈塘和板其 3 个金矿有他们共同相似之处, 如共生矿物都是以石英、粘土类为主组成的硅酸盐矿物, 其次为硫化物-硫砷化物及其次生氧化物矿物, 但又各具自身的特点。从

金矿物的化学组成看, 其他金矿物复杂并以含锡为主要特征, 且出现自然银。金矿物主要以包裹金产于含砷黄铁矿中, 粒度以 $0.1\mu\text{m}$ 左右为主体。板其金矿物成分单一, 只是自然金。原生矿石中, 金矿物仍主要赋存于含砷黄铁矿和毒砂中, 粒度范围 $0.02—0.06\mu\text{m}$ 。但在氧化矿中, 金矿物粒度则较粗, 最大者可至 $1\mu\text{m}$, 且主要赋存于褐铁矿和粘土集合体中。而戈塘金矿物虽以自然金为主, 但部分金矿物含银和碲。超微金主要包嵌在由原生矿石黄铁矿氧化而成的褐铁矿中, 或褐铁矿与石英的交界面上。粒度一般在 $0.03—1\mu\text{m}$, 相对较大, 且分布极不均匀。

(3) 通过对超微金的携带矿物, 化学组成和粒度分布的详细研究, 为深入研究黔西南及类似卡林型金矿床的成因及其找矿标志、选冶工艺提供了科学的依据。

参 考 文 献

- [1] 毛水和, 矿物学报, 1990, 10(1): 66—74.
- [2] 李德忍, 矿物学报, 1992, 12(3): 284—288.
- [3] Bakken, B. M. et al., *Economic Geology*, 1989, 84: 171—179.
- [4] 任炯刚等, 科学通报, 1991, 36(16): 1215—1217.
- [5] Chao, E. C. T. et al., *Geol. Soc. America Abstracts with Programs*, 1986, 18: 562.
- [6] Liu Yongkang et al., *Proceedings of 12th International Congress of Electron Microscopy*, Seattle, U. S. A., 1990, 400—401.
- [7] Liu Yongkang et al., *Microbeam Analysis-1990*, San Francisco Press Co., 1990 175—178.