

金、银矿物及含银的硫化物的电子探针定量分析

中国地质科学院矿床地质研究所

王文瑛

金、银矿物在岩石中通常量微，颗粒小，产出形式也比较复杂，用电子探针分析，不仅可以快速准确确定出矿物名称，而且配合电子探针的附件背散射电子图象装置、X射线面分布图象装置等可以进一步查清金、银元素的赋存状态。本文主要对该类矿物的定量方法作一介绍。

一、用电子探针分析金、银矿物，其定量方法如下：

1. “Z、A、F”法^[1]：

这是通常使用的定量方法。我们使用JSM-35扫描电子显微镜(带有X射线能谱分析仪)和JEOL的JCXA-733电子探针分析仪测试了几十批该类矿物，大多数矿物的定量均采用此法，结果均较理想。详细应用见[2]、[3]。通常使用的标样是：纯金Au 99.99%，纯银Ag 99.99%；工作条件：加速电压25KV，样品电流是 2×10^{-8} A。

2. 强度对比法：

如果未知样品的成分和已知标样的成分近似，则直接测量出未知样品强度与标样的强度，求其强度比，即可求出含量。用此方法分析，速度快且结果准确。通常使用的标样是一组合金（见表1），也可以使用金银矿或银金矿等。

表 1

元素 名称	Ag	Au	Cu
Au—Ag	71.6	28.4	
Au—Ag	50.1	49.9	
Au—Ag	32.2	67.8	
Au—Ag	14.7	85.3	
Au—Ag	3.5	96.5	
Au		100.0	
Ag	100.0		
Au—Ag—Cu	5.1	90.0	4.9

3. 用曲线定量分析法：

电子探针分析金银互化物还可以用校正曲线进行矿物定量。我们用电子计算机对金银互化物（理论值）进行计算，其结果见表2。

表 2

试 样 (理论值)	元 素	含 量 C(%)	电 算 结 果	
			Z·A·F值	计 算 K 值 (%)
Ag—Au	Ag	10.0	1.5628	6.3987
	Au	90.0	1.0175	88.453
Ag—Au	Ag	30.0	1.4583	20.512
	Au	70.0	1.0514	66.578
Ag—Au	Ag	50.0	1.3336	37.327
	Au	50.0	1.0840	46.126
Ag—Au	Ag	70.0	1.2099	57.857
	Au	30.0	1.1153	26.898
Ag—Au	Ag	90.0	1.0717	83.979
	Au	10.0	1.1455	8.7298

根据表2绘制曲线（图1），用此曲线对金银互化物分析定量也能取得较好的结果。

二、含银硫化物的电子探针分析

我们用JEOL的JCXA-733电子探针仪，测试条件为：加速电压25KV，样品电流 2×10^{-8} A。选用下面不同标样，进行了分析测试。

1. 选用同类型的合成标样：

如分析测量含银的硫化物，其中银和锑使用合成[Ag(36.72), Sb(41.45), S(21.83)](即AgSbS₂)作标样，电子探针分析结果见表3。碲用合成[Pb

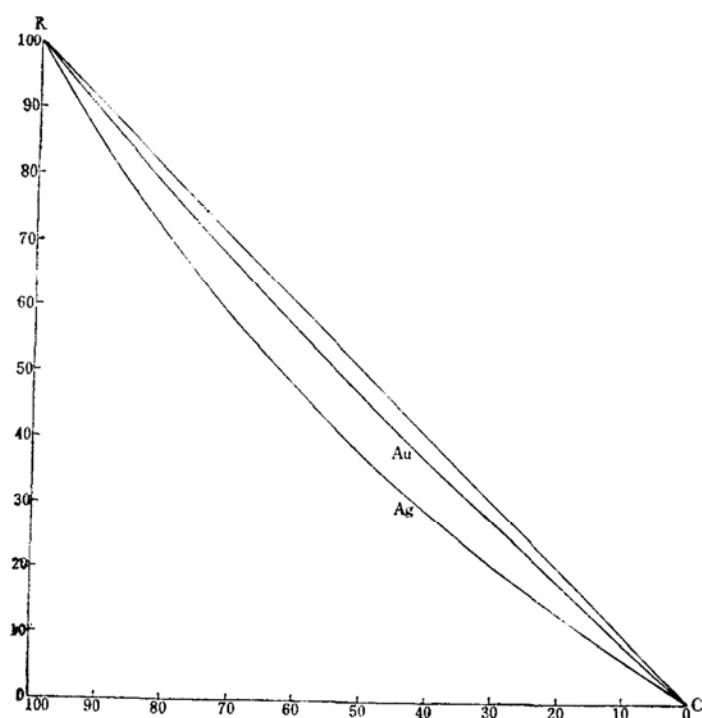


图 1 金银互化物定量分析曲线
(其中 C 为元素的百分含量, K 为相对强度)

(61.89), Te(38.11) 作标样, 铜、铁、硫用合成 [Cu (34.62), Fe(30.43), S(34.94)] 作标样。

2. 同一个样品如果选用下述标样:

银用 Au-Ag 合金标样 [Au (96.5), Ag (3.5)] 测量结果见表 4。锌和硫用合成 [Zn(46.89), Fe(19.12), S(33.98)] 作标样; 铅用合成 [Pb (86.60), S(13.40)] 作标样; 钼用合成的 [Bi (81.29), S(18.71)] 作标样。

3. 上述同一样品用如下标样:

如银用 Ag(100.0), 其测试结果见表 5。金用 Au(100.0), 砷和汞用合成 [Pd(35.37), Hg(22.22), Te(42.41)], 硒用合成的 [Cu(44.60), Se(55.40)], 其它所用标样完全同 2。

通过上述实验表明, 含银的硫化物用同类型的人工合成标样, 其结果比较理想, 而用金银合金做这类矿物标样引起误差则较大。我们通过大量的实验也证明: 如果是金银互化物, 用人工合成的含银的硫化物作标样, 定量分析的结果则较差。只有用一组金银合金标样才能得到比较理想的结果。

实验还表明: 银矿物当中, 金银矿成金银矿和含银的碲化物相当稳定。含银硫化物当中有部分不稳定矿物, 其中含银越高越不稳定^[4]。对于这些不稳定的银矿物, 应当采取特殊方法, 才能获得较好的定量分析结果。我们经常采用的方法有:

①一般在不稳定矿物表面上镀碳膜 500 埃左右较为合适, 切不可镀膜过薄。

②扩大电子束束斑, 由通常 1—2 微米扩大至 10—100 微米, 即可得到准确的定量分析数据。

③测量该类矿物时, 不断改变分析样品的位置, 从而测得正确的数据。

例如: 在分析辉银矿时, 我们采用扩大电子束斑的方法, 分析硫金银矿时采用不断改变样品的分析位置, 从而测得正确的数据, 见表 6。

如果含银的硫化物是不稳定矿物, 而该矿物仅有几微米大, 定量就比较困难, 需要测量时间选择合适, 对不同矿物予以适当的修正, 才能得到可靠的数据。

元素 测量 次数	Fe	Cu	Ag	Sb	Te	S	总计
1	10.46	61.34	3.21	0.00	0.01	25.21	100.22
2	10.25	60.13	4.58	0.00	0.00	24.83	99.79
3	10.13	60.13	3.95	0.00	0.01	23.95	98.17
4	10.28	59.95	4.12	0.00	0.00	25.15	99.49
5	10.40	58.98	4.10	0.00	0.00	25.59	99.07
6	9.87	59.42	4.84	0.00	0.02	24.76	98.92
7	10.34	60.29	3.91	0.00	0.00	25.43	99.97
8	10.03	60.50	4.10	0.00	0.02	25.52	100.17
9	9.98	59.93	3.83	0.00	0.00	25.33	99.06
10	10.66	60.33	4.14	0.00	0.00	25.13	100.27
11	10.19	60.69	4.02	0.00	0.00	25.02	99.94
12	9.95	60.48	3.71	0.00	0.00	25.13	99.27
13	9.74	60.78	3.25	0.00	0.00	25.57	99.35
14	10.07	61.09	3.35	0.00	0.00	25.42	99.93
15	10.27	59.16	44.4	0.00	0.00	25.20	99.08
16	10.29	60.37	3.94	0.00	0.05	25.34	99.99
17	9.95	59.82	4.21	0.00	0.00	25.06	99.04

表 4

元素 测量次数	Bi	Cu	Fe	Sb	Pb	Zn	S	Au	Ag	Cd	总计
1	0.11	58.83	10.96	0.00	0.00	0.00	22.65	0.17	5.75	0.00	98.52
3	0.01	57.86	10.67	0.00	0.13	0.00	23.60	0.00	7.20	0.00	99.48
3	0.03	58.40	10.63	0.00	0.00	0.00	23.20	0.06	6.95	0.00	99.28

表 5

元素 测量次数	S	Fe	Pb	Cu	Se	Ag	Au	Te	Hg	Co	总计
1	21.83	10.26	0.00	63.83	0.08	10.05	0.01	0.02	0.05	0.01	106.17
2	21.12	9.86	0.11	63.56	0.00	12.46	0.00	0.00	0.03	0.00	107.15
3	21.97	10.05	0.00	64.59	0.11	12.41	0.04	0.00	0.00	0.02	109.20

表 6

测量条件	元素 矿物	Au	Sn	S	Fe	As	Bi	Pb	Te	Zn	Sb	Cu	Ag	总量
扩大电子束斑	辉银矿	0.00	0.00	12.44	0.66	0.00	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00	0.06	86.04	99.88
变换分析位置	硫金银矿	44.65	0.00	9.77	0.07	0.00	0.16	0.07	0.01	0.02	0.00	0.02	45.20	99.95

参 考 文 献

- [1] 刘永康等, 1973年, 电子探针X射线显微分析, 科学出版社。
- [2] 王文瑛, 1978年, 扫描电子显微镜在地质工作中的应用, 地质实验, 第7辑。

- [3] 王文瑛, 1982年, X射线能谱仪及其在地质研究工作中的初步应用, 中国地质科学院矿床地质研究所所刊, 第2号, p95~p104。
- [4] 根近心具、山岗一雄、田崎耕市, 1976年, 日本矿物学杂志, 12卷特别号。

Quantitatively Analyze with Electron Probe of Gold and Silver Minerals and Silver Sulphide Minerals

Wang Wenyi

Abstract

The electron probe is indispensable equipment for assessment of rocks and ores in geological works. Since 1975, we analysed a lot of the ores and minerals

of gold and silver from uiangxi, Henan, province et al, not only for appraising the content of gold, silver, electrum, miargyrite et al and observed its occurrence, but also made a careful study of exist condition of the useful elements and useless elements in the ores and thereby provided foundational data for ore's synthetical evaluation. In this paper, a summarized account has been given the methods of qualitative analysis and quantitative analysis of gold-silver composite samples with electron probe x-ray microanalyzer.

- (1) "Z. A. F" method;
- (2) Method of quantitative analysis of standard samples of Au-Ag alloys;
- (3) Method of quantitative analysis of standard samples resemble mineral;
- (4) Method of quantitative analysis by proof read curve;
- (5) Method of quantitative analysis of silver sulphide mineral and its application.