

通过受控酸蚀对卡林型金矿石中“隐形金”进行 XPS 定量表征

XPS-033

摘要：黄铁矿表面通常具有厚达几百纳米的贫金层，其金含量远低于 XPS 的常规检出限 (~0.1 at%) 且厚度远大于 XPS 的检测深度 (~10 nm)，该贫金层的存在导致无法直接采用 XPS 技术获得其内部富金环带的有效信息。本文以贵州贞丰水银洞金矿样品为例，采用非氧化性酸简单有效地去除了屏蔽 XPS 信号的贫金层（位于含砷黄铁矿最外层）以及干扰 XPS 金信号的含镁矿物（如白云石），首次采用 XPS 获得了“隐形金”的一系列重要定量数据。

关键词：含砷黄铁矿 金 XPS

卡林型金矿的显著特征是金在载金矿物（主要为含砷黄铁矿）中常以晶格金 (Au^+) 和纳米级包体金 (Au^0) 的形式赋存，因无法通过光学显微镜观察而被称为“隐形金”。“隐形金”的量化表征是卡林型金矿研究的热点，理解“隐形金”赋存状态有利于改善卡林型金矿的选冶，以及完善金的微观成矿机制。然而，“隐形金”难以通过常规方法进行分离和分析，目前关于卡林型金矿中不同赋存状态金量化表征的工作鲜有发表，该研究方向急需分析技术与方法的突破。

基于此，中国科学院地球化学研究所研究员万泉及其团队采用逐级酸蚀与 XPS 相结合的手段建立了有

效且可靠定量表征卡林型金矿中金赋存状态的方法，并以贵州贞丰水银洞金矿样品为例，获得了一系列金赋存状态的量化数据。该方法采用非氧化性酸去除了造成 XPS 金信号屏蔽的贫金层（位于含砷黄铁矿最外层）以及造成 XPS 金信号干扰的 Mg（主要来源于白云石），并首次采用 XPS 获得了“隐形金”的定量数据，包括 Au、As 含量、 Au^+ 与 Au^0 的比例、 Au^0 纳米颗粒的尺寸以及上述参数随黄铁矿颗粒不同深度的变化规律。该方法通过检测酸蚀溶液中的 Fe、As、Au 含量，计算出各次酸蚀被溶解的表层黄铁矿中 Au、As 的含量，并估算出被溶解黄铁矿的厚度。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra)



图 1 岛津 AXIS Supra 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线电压：15kV

通能：精细谱 40 eV

扫描速度：精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

按照酸蚀方案（见图 2）从矿石样品中依次去除一定数量的可溶解材料（中间方框周围阴影区域用来表示表面层厚度），产生一系列固体样品（即 Pyn, n = 0–4）用于 XPS 分析，溶液样品（即 Pyn_{et(aq)}, n¼ 0–4）用于元素分析。例如 Py3 是指经过 3 次酸蚀循环后的粉末样品，而 Py3_{et(aq)} 表示溶解后含有 Py3 最顶层黄铁矿层（表示为 Py3_{et(s)}）的溶液。

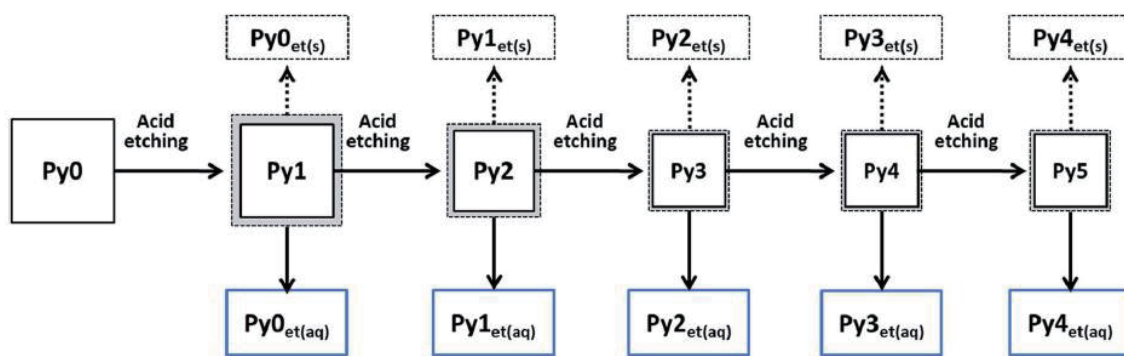


图 2 酸蚀流程图：得到一系列固体样品（Pyn, n=0-5）与液体样品（Pyn_{et(aq)}, n=0-4），同时估算酸蚀掉的黄铁矿（Pyn_{et(s)}, n=0-4）厚度

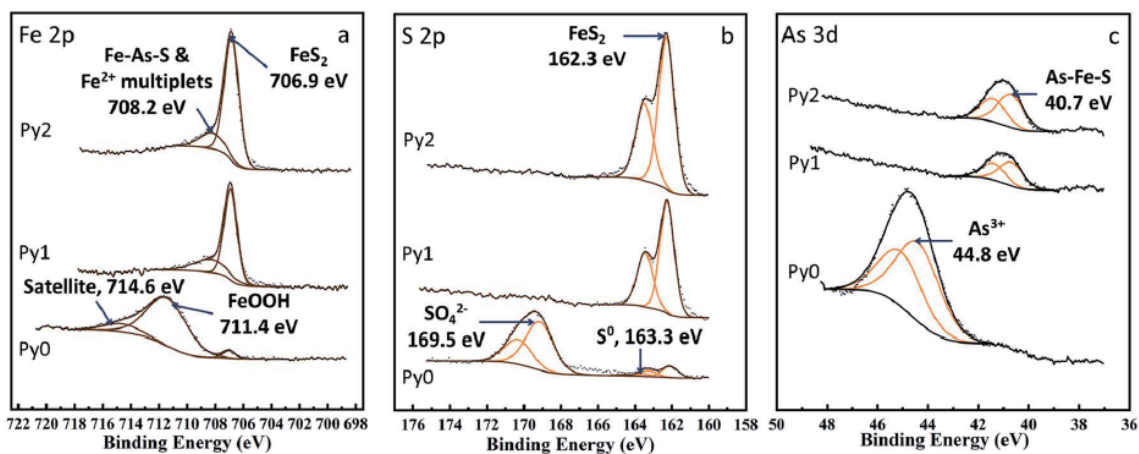


图 3 Py0, Py1 及 Py2 样品的 Fe 2p (a), S 2p (b) 及 As 3d (c) 的 XPS 谱图

图 3 显示了样品 Py0、Py1 和 Py2 的 Fe 2p、S 2p 和 As 3d XPS 谱图。对于 Py1 和 Py2，位于 706.9 和 708.2 eV 的两个 Fe 2p_{3/2} 峰分别归属为 FeS₂ 及 Fe-As-S。162.3 eV 的 S 2p 归属于 FeS₂ 中的 S 物种，40.7 eV 处的 As 3d 峰归属为 As-Fe-S。上述 XPS 结果表明 Py1 和 Py2 不存在表面氧化层，说明通过酸蚀可有效去除表面氧化的物质。同样，Py3-Py4 样品表面也不含有氧化层（本文未给出图谱）。对于 Py0，Fe、S 和 As 相应谱峰移至更高结合能，这表明 Py0 中存在显着的表面氧化，Fe 2p_{3/2} 峰位于 711.4 eV 以及卫星峰位于 714.6 eV，归属为 Fe³⁺，可能为氢氧化物。相应地，169.5 eV 的 S 2p_{3/2} 峰可归属为氧化生成的硫酸盐，163.3 eV 的弱峰归因于黄铁矿氧化的单质态硫，As 3d 结合能 (44.8 eV) 可归属为 As₂O₃。

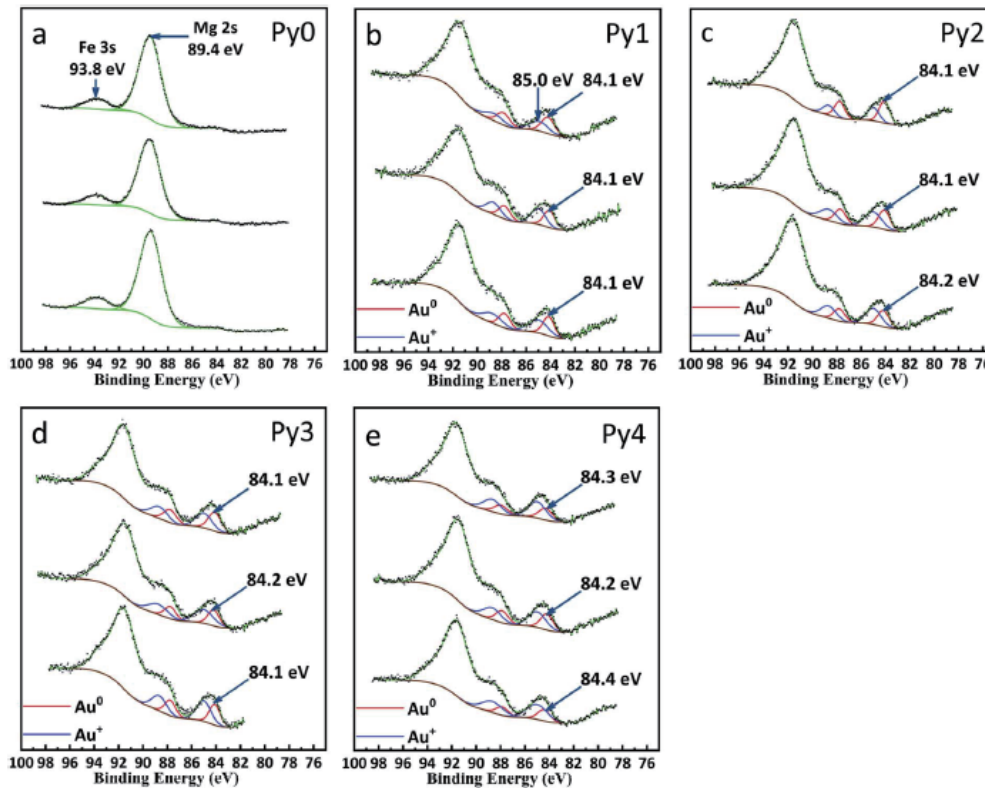


图 4 在样品 Py0 (a)、Py1 (b)、Py2 (c)、Py3 (d) 和 Py4 (e) 的三个不同位置收集的 Au 4f 谱图。

图 4 给出了 Py0-Py4 样品的 Au 4f 谱图，每个样品在不同的采样位置分别进行三次测量。对于 Py0 样品（图 4a），在 93.8 eV 处的弱峰为 Fe^{3+} 3s 峰，在 89.4 eV 处的强峰为 Mg 2s（来自白云石），亦可能存在微弱的 Au 4f 信号，但几乎完全被 Mg 2s 峰尾所覆盖。Mg 2s 峰对 Au 4f 信号存在严重干扰，卡林型矿石中 Mg 浓度比 Au 高近乎 200 倍，因此这也是该系列样品进行 XPS 表征时存在困难的原因之一。相比之下，高质量的金信号如图 4b-e 所示，说明酸蚀可有效去除表面信号阻挡层和含镁碳酸盐。图 4b-e 的所有谱图在 ~ 84.5 eV 的结合能处显示出明显的 Au 4f_{7/2} 峰，88.2 eV 的 Au 4f_{5/2} 峰与 Mg 2s 峰、Fe 3s 峰部分重叠。使用 3.67 eV 的自旋轨道分裂和峰面积比为 4:3 作为约束条件，Au 4f 谱峰可拟合为 Au⁺ 和 Au⁰ 两种化学态（Carlin 型金矿床中两种被普遍接受的化学状态）。基于 Au⁰ 4f_{7/2} 结合能位置受尺寸影响，与块状金属金（Au⁰ 4f_{7/2} 峰值为 84.0 eV）相比，预计该样品中金纳米粒子的平均尺寸大多低至 6 nm（84.1 eV），最小尺寸可能达到 1-2 nm（84.4 eV）。显然，如此小尺寸的金纳米粒子以及 ppm 级的浓度在很大程度上导致“隐形金”在显微镜和光谱学上的表征极具挑战性。根据通过谱峰拟合获得的峰面积比（Au⁺/Au⁰），可以估计 Au⁺ 和 Au⁰ 的相对含量（图 5），其中 Au⁰ 纳米粒子占比的平均值为 31.2 至 59.8%，表明从一个采样区域到另一个采样区域的 Au 物种分布有些不均匀，与其他技术（例如 TEM）推断的相应值（范围从最小到高达 95%）相比，从 XPS 数据拟合得出的结果被认为具有优越的抽样代表性和统计意义。

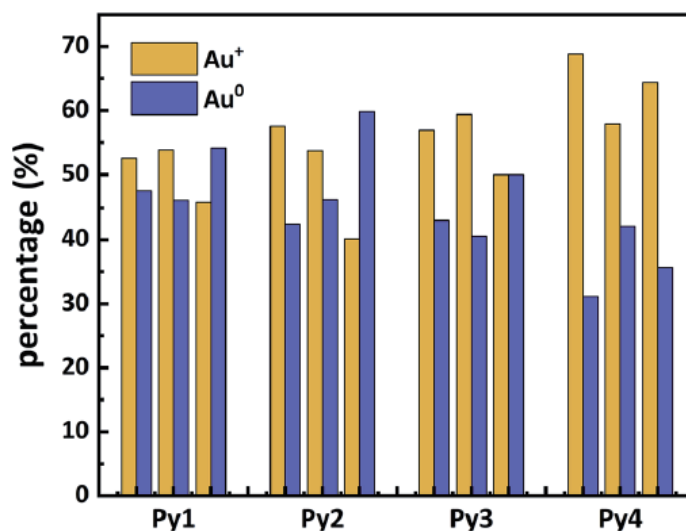


图5 Py1-Py4 的 Au 4f XPS 谱峰拟合估计的 Au⁺ 和 Au⁰ 态百分比。每对条形代表来自一个采样位置的 Au⁺ (黄色) 和 Au⁰ (蓝色) 的百分比结果。

上述讨论的 Au⁺/Au⁰ 比、Au⁰ 纳米粒子的尺寸对 Carlin 型金矿的研究具有重要意义，因为它们对金纳米粒子的形成机制、矿液演化和整体成矿模型等问题提出了新的见解。通过氧化和酸蚀有效去除信号阻挡的金贫瘠层和干扰信号的碳酸镁是实现“隐形金”成功 XPS 表征的关键样品制备步骤。

■ 结论

卡林型金矿石中“隐形金”的 XPS 表征，定量地证明了离子 Au⁺ 和纳米颗粒 Au⁰ 的共存，揭示了卡林型矿石研究领域的许多令人困惑的问题。除了公认的低 (ppm 级) 金浓度和矿石中金物种的极小 (纳米级) 尺寸外，还发现了黄铁矿的信号阻挡表面层 (C_{Au} < 0.1 at%；厚度 > 数百纳米) 和干扰信号的碳酸镁组分是造成 XPS 表征困难的主要原因。首次实现了采用 XPS 对卡林型矿石中金元素化学态进行了定量分析。由于样品中金含量低、分布不均且谱峰间存在互相干扰，因此利用 XPS 表面敏感的特征结合合理的样品表面前处理方法才能得到较好的测试结果，采用岛津 AXIS Supra 仪器测试的 XPS，利用其大功率的特性，得到了信噪比较好的谱峰数据，有效推动了研究进展。

[以上内容来源于以下合作文章]

1. M.Z. Yang, Q. Wan, X. Nie, S. X. Luo, Y. H. Fu, P. Zeng and W. Q. Luo; J. Anal. At. Spectrom., 2021, 36, 1900.

岛津应用云

