

矿物中呈负价态之金

——毒砂和含砷黄铁矿中“结合金”化学状态的进一步研究*

李九玲 亓 锋 徐庆生

中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

摘要 对产于中国滇黔桂微细浸染型金矿床(金牙和烂泥沟)含金毒砂和黄铁矿中“不可见金”的赋存状态进行了深入研究。 ^{197}Au Mössbauer 谱分析表明所选样品中只含不同于自然金的“化学结合金”(结合金); X射线光电子能谱分析经氩离子清洗样品表面得到了清晰的 Au 4f 谱, 显示出结合金的 Au 4f 相对于金属金有明显负位移。在这些数据基础上, 参考物理学对金-非过渡金属合金中电荷转移和价键性质的研究; 前人对含金毒砂和黄铁矿所做 ^{121}Sb Mössbauer 谱及电子顺磁谱等资料, 进一步论证了化学结合金在毒砂和含砷黄铁矿晶格中占据 $[\text{AsS}]^{3-}$ 的 S 的位置, 以对阴离子 $[\text{AsAu}]^{2-}$ 形式显负价态。

关键词 不可见金 结合金 负价金 ^{197}Au , ^{57}Fe , ^{121}Sb Mössbauer 谱 X射线光电子能谱

产于微细浸染型(卡林型)金矿毒砂和黄铁矿中的“不可见金”由于使用常规氰化法难以被浸出, 其赋存状态备受关注^[1~4]。一些研究者认为这种金呈微细粒自然金即微米或纳米级金被包裹在硫化物中^[5~7]。但是通过 ^{197}Au Mössbauer 谱学的研究^[8~11]已毫无疑问地确认, 在一些毒砂和黄铁矿晶格中存在以化学键形式产出的金, 不同于微粒包体金(即使只有几个纳米), 称为“化学结合金”或“结合金”。关于“化学结合金”在毒砂和黄铁矿晶格中的占位问题, Friedl 等^[11]根据 Mössbauer 谱实验资料进行间接对比, 支持化学结合金占据铁的位置, 同时他们也指出黄铁矿中的金似乎是把砷吸引到它紧邻的邻位。

作者曾对产于中国广西金牙和贵州烂泥沟的含金毒砂和含砷黄铁矿进行过 X 射线光电子能谱(XPS)研究。前期工作已发现其 Au4f 结合能相对金属金有负位移, 并根据多方面资料分析提出金在毒砂和黄铁矿中呈负价态^[12~14]。但是由于金的信号低。往往是在 80~85 eV 区域内观测到异常或宽峰, 只是基于平滑谱或简化谱所得结合能资料进行探讨, 尚存问题, 有必要作进一步研究。

1 样品与实验

矿石样品采自中国广西金牙金矿和贵州烂泥沟金矿, Au 品位 5.3~34.20 g/t。矿石粉碎后用浮选方法选出粒径小于 0.05 mm (<320 目)的毒砂和黄铁矿混合矿物样品。对所选矿物样品进行了 X 射线粉末衍射分析, 确认样品由毒砂和黄铁矿组成及其大致比例。样品的原子吸收光谱分析结果表明样品随毒砂和黄铁矿比例不同, 含量范围为 $\omega(\text{Fe})$ 37.38%~49.25%; $\omega(\text{S})$ 23.70%~48.70%; $\omega(\text{As})$ 1.46%~37.05%; $\omega(\text{Au})$ 变化范围为 $(18\sim649)\times 10^{-6}$ 。

矿物样品制为砂光片进行显微镜观察, 含金毒砂呈微细针状, 金牙样品由张建军等在复旦大学用扫描质子探针(SPM)做出 Au, As, Sb, S 元素分布图, 显示金牙金矿含金毒砂中金呈均匀分布的状态。含金黄铁矿均毫无例外地含不等量砷以及微量锑, 而且往往具次生长边, 环边次生加大部分含砷高于中心部分, 所得烂泥沟矿区黄铁矿的 AsL-X 射线扫描图像清楚地显现此特征。

从 16 个毒砂和黄铁矿混合矿物样品中选出含

2002-01-18 收稿, 2002-04-16 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49572089)

E-mail: ljlf@public3.bta.net.cn

金最高的样品 Jy24, LN51, 9915, 9919, 9924 ($\omega(\text{Au})$ 分别为 457×10^{-6} , 624×10^{-6} , 252×10^{-6} , 412×10^{-6} 及 649×10^{-6}) 在清华大学 PHI5300ESCA (叶晓燕分析) 和中国科学院化学所 VG Scientific, ESCALAB220I-XL (刘世宏分析) 进行 X 射线光电子能谱分析. 其中 9915, 9919 和 9924 样品转交德国慕尼黑工业大学物理系 Wagner 教授进行 Mössbauer 谱分析.

1.1 Mössbauer 谱分析

9915, 9919 和 9924 样品进行了 4.2 K ^{197}Au Mössbauer 谱和 295 K ^{57}Fe Mössbauer 谱分析, 结果见图 1 和表 1. 虽然所提供分析的样品数量偏少, 但 3 个样品均得到清晰的 ^{197}Au Mössbauer 谱 (见图 1). Mössbauer 谱分析说明这些样品中只含“化学结合金”. 其同质异能位移 (IS) 分别为 +3.75, +3.65 和 +3.84 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以及四级分裂 (QS) (见表 1) 均与 Mössbauer 谱已观测到的毒砂中的化学键金一致. 3 个样品中均未见金属金, Mössbauer 谱分析精度说明, 即使有, 也在 5% 以下. 另外 Mössbauer 谱也根据共振面积确定了金含量, 其绝对值相对原子吸收光谱分析结果偏高, 可能与样品数量偏少有关.

^{57}Fe Mössbauer 谱数据列于图 2 和表 1. 据 ^{57}Fe Mössbauer 谱确定样品由毒砂和黄铁矿组成, 所含黄铁矿比例分别为 45%, 8% 和 13%.

表 1 ^{197}Au 和 ^{57}Fe Mössbauer 谱分析^{a)}

样品编号	9915	9919	9924
矿物组成	aspy + py	aspy + py	aspy + py
$d / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	6.3	5.5	4.3
$^{57}\text{Fe} A_{\text{tot}}$	0.0334(1)	0.0252(1)	0.0364(1)
% Fe (aspy)	47(1)	90(1)	83(1)
% Fe (py)	53(1)	10(1)	17(1)
$d / \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	2260	1720	1470
A_{tot}	0.00248(14)	0.00314(17)	0.00573(19)
$^{197}\text{Au} QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	1.28(29)	1.50(18)	1.32(16)
$IS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3.65(9)	3.75(9)	3.84(6)
$A_{\text{tot}}\cdot d^{-1}/\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$1.10(6)\cdot 10^{-3}$	$1.83(10)\cdot 10^{-3}$	$3.90(13)\cdot 10^{-3}$
$d_{\text{Au}}/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.71(4)	0.90(5)	1.64(6)
金含量 $\omega \times 10^6$	310(20)	520(30)	1120(40)
毒砂/%	55(1)	92(1)	87(1)
黄铁矿/%	45(1)	8(1)	13(1)

a) 样品由德国慕尼黑工业大学 F. E. Wagner 教授分析. ^{197}Au , ^{57}Fe Mössbauer 谱分别在 4.2 及 295 K 温度下测试. A_{tot} 总的共振面积, QS 四级分裂, IS 同质异能位移, d 为样品的厚度, 括弧内数字为最后位数的误差. aspy-毒砂, py-黄铁矿

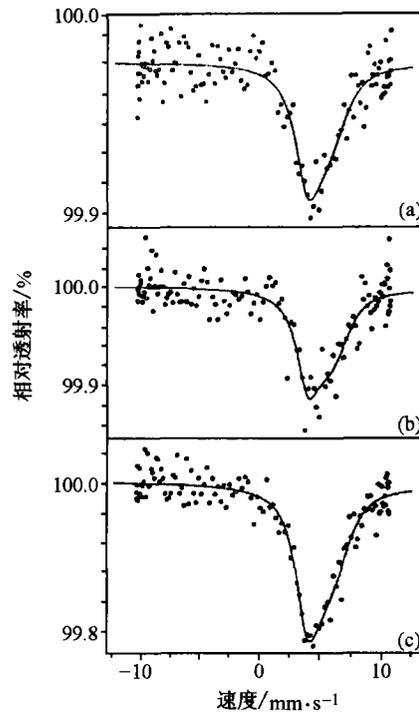


图 1 ^{197}Au Mössbauer 谱图 (4.2K)
(a) 样品 9915; (b) 样品 9919; (c) 样品 9924.
分析者: F. E. Wagner

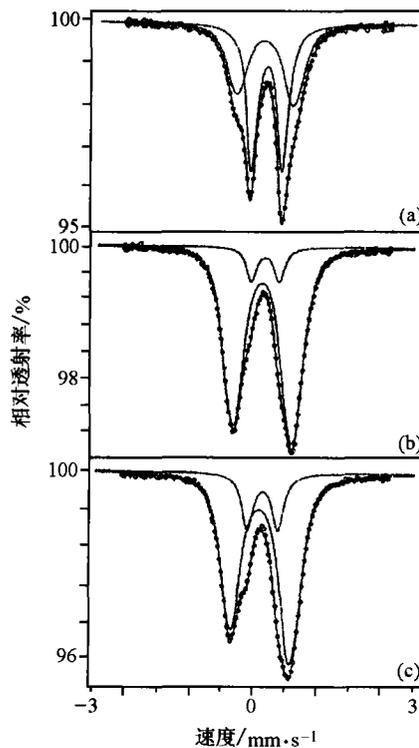


图 2 ^{57}Fe Mössbauer 谱图 (295K)
(a) 样品 9915; (b) 样品 9919; (c) 样品 9924.
分析者: F. E. Wagner

1.2 XPS 分析

X 射线光电子能谱学已为 79 种元素的各种化合物实测值建立了 XPS 数据库. 金的特征谱线为 Au4f, 呈双峰状, 双峰间距约 3.65 eV, 并具有一定的相对强度比. 国际上 9 个实验室公布的作为标样的金属金 Au4f_{7/2} 测量数据为 83.7~84.07 eV, 常常采用 Au4f_{7/2} = 84.0 eV 为结合能标度值^[15].

所选上述 5 个含金较高之样品进行了反复大量的 X 射线光电子能谱分析. 样品含金毕竟只有 10⁻⁴ 量级, 信号较低, 在多数情况下只在实测谱图 Fe3p 谱峰后面低谷内, 即 80~85 eV 范围内观测到异常或宽峰, 很难确定峰值. 但是分析结果表明, 两个含金量最高的样品 9919 和 9924, 经氩离子清洗表面 8 min, 得到清晰的 Au4f 谱. 依污染碳 C1s-284.6 eV 作荷电校正, 确定 Au4f_{7/2} 为 80.8 eV, 具 Au4f_{5/2} 伴峰, 双峰间距约 3.65 eV, 并具有相应的强度比(见图 3(a)). 同时, 在样品 9919 中添加少量金粉(纯度 99.99%, ALFA 商标), 在同样实验条件下获得了 Au4f 谱(见图 3(b)). 尽管 9919 + Au 中所加金粉的 Au4f_{7/2} 峰 83.8 eV (亦依污染碳作荷电校正而确定) 及 Au_{5/2} 伴峰突出, 掩盖了硫化物中化学结合能相对弱的峰, 但是两谱相对比, 它们背景相同, 均位于 9919 毒砂为主样品 XPS 谱中 Fe3s 后的低谷内, 可以

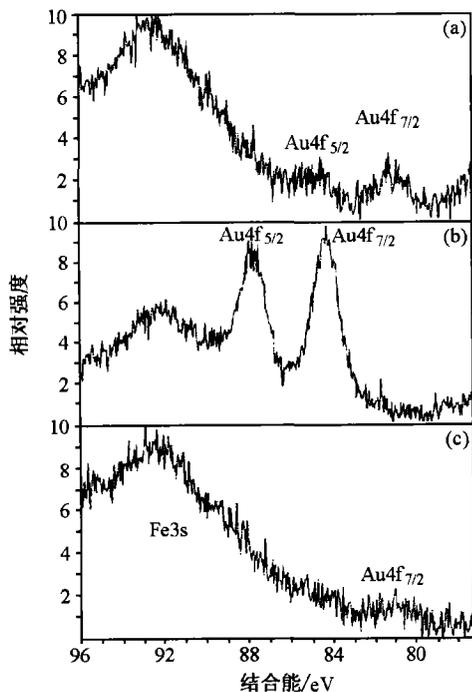


图3 Au4f 光电子能谱图

样品经氩离子清洗表面 8 min.

(a) 样品 9919; (b) 样品 9919 加金粉; (c) 样品 9924.

分析者: 清华大学叶晓燕

明显地看出金属金和化学结合能结合能的差异, 化学结合能相对金属金有明显负位移. 样品 9924 的 Au4f 谱峰相对于样品 9919 则不够清晰(见图 3(c)).

9919 样品的全扫描图, 铁, 砷和硫的特征谱均列于图 4. 全扫描图见图 4(a). 硫的特征峰 S2p 是一个单峰, FeS₂ 之 S2p = 162.90 eV; (标准^[16]中未见 FeAsS 数据). 样品中只见单峰, 为 162.1 eV, 见图 4(b). 在未用氩离子清洗的分析中, 样品 S2p 谱图中出现附加的 169.2 eV 峰, 代表 Fe₂(SO₄)₃. 铁的特征峰 Fe2p 是双峰, 双峰距约 13.2 eV. FeS₂ 之 Fe2p_{3/2} = 706.70 eV; (标准^[16]中未见 FeAsS 数据). 样品含有 2 个双峰, 706.10 (Fe2p_{3/2}) 和 720.0 eV (Fe2p_{1/2}) 以及 710.15 (Fe2p_{3/2}) 和 723.6 eV (Fe2p_{1/2}), 见图 4(c). As3d 是一个单峰, 已知元素 As 为 41.6 eV; As₂S₃ 为 43.40 eV; As₂O₃ 为 44.90 eV; (标准^[16]中未见 FeAsS 数据). 样品的 As3d 有 2 种状态, 41.65 和 44.25 eV, 见图 4(d). 根据 9919 样品 Fe2p, As3d, Au4f 和 S2p 谱得到的元素含量比例是 Fe 42.44%, As 36.26%, S 21.13% 以及 Au 0.17%. 研究过程中亦曾作过金粉, AuS, Au₂S₃, 合成碲金矿, 合成 KA₅ 相以及毒砂和黄铁矿吸附金的 XPS 谱, 以进行对比.

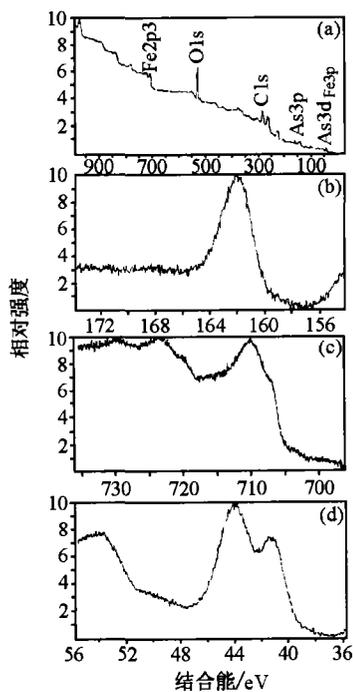


图4 样品 9919 光电子能谱图

样品经氩离子清洗表面 8 min.

(a) 全扫描图; (b) Fe2p; (c) As3d; (d) S2p 窄扫描图.

分析者: 清华大学叶晓燕

2 讨论

^{197}Au Mössbauer 谱确认实验样品毒砂和含砷黄铁矿中所含金不同于自然金, 为化学结合金. 而实验样品的 XPS 则显示出这种化学结合金的结合能双峰相对于金属金有明显负位移. 在这些实验数据基础上, 作者认为 Mössbauer 谱有关金占据毒砂和含砷黄铁矿中铁的位置的结论尚存许多疑点. 现就毒砂和含砷黄铁矿中化学结合金的价态和占位问题进行以下讨论:

2.1 ^{197}Au Mössbauer 谱同质异能正位移与金核上的电子密度

^{197}Au Mössbauer 谱分析中, 金属金相对铂金属源有 -1.23 mm/s 的同质异能位移, 无四级分裂. 金属金同质异能位移 (IS) 为负值是由于吸收体金属金核附近的电子密度较源中金核附近的电子密度小之故. 金属金是等轴晶系立方面心格子, 其核附近电场分布是对称的, 故无四级分裂. 因而根据 ^{197}Au Mössbauer 谱原理, 同质异能位移之正位移意味着样品金核附近电子密度相对金属金的增加. 毒砂和黄铁矿中化学结合金的两组位移正的和围绕 $+3.5\text{ mm/s}$ 呈簇的, 图谱有些变宽和轻微不对称, 具四级分裂. 说明相对于金属金, 化学结合金其核附近有较高的电子密度, 而且其核附近的电场分布是非对称的. 毒砂和黄铁矿中化学结合金其核附近有较高电子密度的情况显然与毒砂和黄铁矿中失去电子呈阳离子的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 大相径庭.

2.2 电荷转移和价键状况之差别

考虑到对照毒砂和含砷黄铁矿的 ^{197}Au 和 ^{57}Fe Mössbauer 谱不能说明金占据铁的位置. Friedl 等^[11] 通过选取有类似结构的金的化合物为参比物进行了很多分析和间接论证. 特别是通过将合成的 PtAs_2 , PtSb_2 , PtBi_2 , PtS_2 , PtSe_2 和 PtTe_2 在反应堆内经辐照后, 使一部分 ^{197}Pt 衰变为 ^{197}Au . 在 4.2 K 以它们为源, 金属金为吸收体做出了 ^{197}Au Mössbauer 谱. 得出了一系列相对于金属金的同质异能正位移以及电四级分裂值, 并与毒砂和黄铁矿中结合金及已有的 AuSb_2 和 AuTe_2 数据相对比(见图 5). 他们指出, 发射出 Mössbauer 谱 γ 射线的放射性金原子占据了常规铂的位置, 而 β 衰变过程的反冲不足以从晶格中铂位置上移动金原子. 因而在这种具黄铁矿型结构的晶格中金和铂一样, 被 6 个硫族或磷族元素原

子所环绕, 具近于对称的八面体配位. 因而提出在这些物质中所观察到的铂位置上金的同质异能位移和电四级分裂的数据支持化学结合金在毒砂和黄铁矿中占据铁的位置.

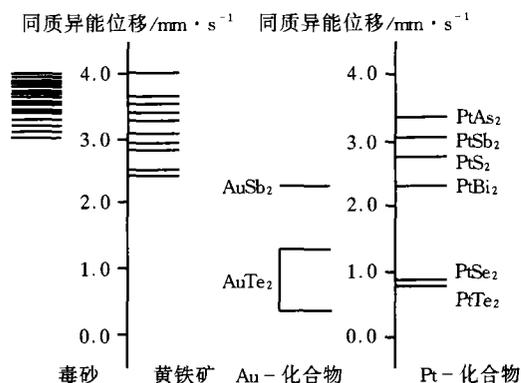


图 5 不同体系中所获得的 ^{197}Au 同质异能位移对比^[11]

左边为不同产地的黄铁矿和毒砂中结合金的两组位移正的和; 右边列出文献^[11]研究的铂的硫族和磷族化合物中 Pt 位置上金的同质异能位移以及一些有关的金的化合物的位移. AuTe_2 的 2 条线相当于化合物中的 2 种晶格位置^[17]

但是作者认为不能忽视两者在电荷转移和价键状况上的差别. 由 PtSb_2 和 PtTe_2 得出的数据与已有的 AuSb_2 和 AuTe_2 数据对比, 本应一致, 但实际测得的数据却存在很大差别(见图 5). 例如方铋金矿 IS 为 $+2.33\text{ mm/s}$ ^[18] 或 AuSb_2 IS 为 $+2.18$ ($3.41 - 1.23$) mm/s ^[19], 而由 PtSb_2 得出的 IS 为 $+3.08$ ($4.31 - 1.23$) mm/s ^[11]; 对碲金矿(即 AuTe_2)和 PtTe_2 而言, IS 和 QS 差别更大. 显然这种辐照处理后的晶格和正常的 AuSb_2 和 AuTe_2 中的金已存在着电荷转移和价键状况的差异. 更何况拿他们与黄铁矿和毒砂中的结合金对比, 尽管同样具黄铁矿型结构, 但在有铁正离子存在情况下, 晶格中的电荷转移和价键状况更会存在天壤之别. 有必要进一步探讨结合金是否占据铁的位置.

物理学将 AuSb_2 , AuTe_2 作为合金或金属间化合物对待, 并对金和类金属的金属间化合物如 AuAl_2 , AuGa_2 , AuIn_2 , AuSb_2 , AuTe_2 等在合金化中的化学效应-电荷转换和价键性质进行过研究. 根据 Mössbauer 谱分析 Thomson 等^[20]曾提出, 相对金属金这些合金中约有接近于一个附加的类 $6s$ 电子被转移到 Au. 此后 Sham 等^[19,21]通过 ^{197}Au Mössbauer 谱和 XPS 测量, 给出包括 AuSb_2 和 AuTe_2 在内的数据. 他们指出, 对这些金属间化合物, Mössbauer 谱同质异能正位移 ($+2.0 \sim +4.7\text{ mm/s}$ 相对于金)表

明金位置上 s 价电子明显增强的特征, 而同时 Au4f 结合能位移 (+0.2~+1.35 eV 相对于金) 表现了电荷缺损, 这是由于 s-d 补偿机制起作用, s 增强为 5d 亏损而补偿. 在金的位置上净电荷增加了只有大约 0.1 电子^[19]. 这些研究说明在 AuSb₂ 和 AuTe₂ 等晶格中金并不表现给出电子呈阳离子的状态. AuSb₂ 和 AuTe₂ 中 Au 的状态显然与黄铁矿和毒砂中呈阳离子 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 的 Fe 之状态有很大差别. 从电荷密度, 电荷转移和价键性质角度考虑黄铁矿和毒砂晶格中金占据铁的位置可能性很小.

2.3 XPS 分析中 Au4f 结合能之负位移

依据 XPS 观察到的化学位移可以鉴定元素存在的化学结合状态, 常取单质元素为比较的基点. 结合能位移与氧化价态和化学键类型有关, 并倾向随氧化态增高而增加. XPS 数据库中已知 Au⁺ 和 Au³⁺ 的化合物中 Au4f_{7/2} 结合能数据均高于 84.0 eV^[16,22]. 毒砂和含砷黄铁矿中化学结合金的 Au4f 与金属金有明显负位移, 依清华大学光电子能谱测定金牙样品中 Au4f_{7/2} 为 80.8 eV, 这标志着毒砂和含砷黄铁矿中的化学结合金既不是零价, 也未失去其价电子显正价, 而是处于获得或与其他元素共用价电子, 或者像在有些碱金属-金化合物中, 有一定的电子场倾向金原子而呈负价的状况.

在 XPS 分析中, 结合能位移除由化学价与化学键引起之外, 还会涉及金属表面化学位移 (SCS) 以及金属原子簇芯层位移 (CCS) 等因素^[23,24]. 多方面对比说明实验样品中的 Au4f 负位移也不可能由于样品表面吸附金或金的纳米级原子簇所引起^[22,25,14].

2.4 碱金属-金化合物中电荷转移和价键研究

有关碱金属-金化合物中电荷转移和价键研究已肯定负价金离子的存在. 主要实验依据包括¹⁹⁷Au Mössbauer 谱 IS 正位移以及 XPS 谱 Au4f 结合能负位移在内. 研究表明^[26~28] 具有 CsCl 型结构离子晶体特征的 Cs⁺ Au⁻ 的¹⁹⁷Au Mössbauer 谱同质异能位移为 +7.09 mm·s⁻¹, 无四极分裂. 其他 KAu, KAu₂, NaAu₂, LiAu 等相中金亦具有一系列正的同质异能位移. 根据 ESCA 测量资料^[26], RbAu 和 CsAu 的 Au4f_{7/2} 结合能在实验精度内与纯金有 1.1 eV 的负位移. 合成 KAu₅ 相的 Au4f 谱明确显示两种结合能状态共存, 除 Au4f_{7/2} 为 84.0 eV 外, 见 81.9 eV 的清晰谱峰, 可指认为 KAu₅ 相中存在的负

价态金^[29,30].

金可以在化合物中呈负价态现象不但有实验基础而且也有其理论基础. 结构化学理论研究表明, 由于相对论效应使金的 6s 轨道收缩, 其能级显著下降, 与 5d 轨道一起形成最外层价轨道, 因而金又具有类似于卤族元素的电子组态, 差一个电子即为满壳层, 因而有些化学性质会表现为和卤族元素相似^[31,32]. 因此金能生成 Au₂ 分子, 存在于气相之中. 如前所述金也可以和碱金属结合, 生成 Au⁻.

综上所述, 碱金属-金化合物中负价金离子具有¹⁹⁷Au Mössbauer 谱 IS 正位移和 Au4f 结合能负位移. 在 AuSb₂ 和 AuTe₂ 等具有¹⁹⁷Au Mössbauer 谱 IS 正位移而 Au4f 结合能表现正位移的晶格中亦存在金核周围电子密度增大的现象. 毒砂和含砷黄铁矿中的结合金具有 Mössbauer 谱 IS 正位移和 Au4f 结合能负位移的数据应该说明, 毒砂和含砷黄铁矿中结合金位置上存在电子密度增大的现象, 因而结合金呈负价态.

2.5 元素类质同象代换可能性分析

根据类质同象经验法则, 从离子半径 (Au⁺ 六配位 0.151 nm, Fe²⁺ 六配位 0.075 nm, Fe³⁺ 六配位 0.069 nm)^[33] 和元素电负性 (根据 Pauling 的元素相对电负性数据, 金的电负性为 2.3 或 2.4, 铁为 1.83) 等性质分析, Au⁺ 取代 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 在毒砂和黄铁矿中铁的位置上形成类质同象代换可能性极小. 金的电负性为 2.3 或 2.4, 在金属元素中是最高的, 而硫的电负性为 2.5, 砷为 2.0. 作者认为, 从接近的电负性及 Au 和 S, As 元素的共价半径 (Au 为 0.134 nm, S 为 0.104 nm, As 为 0.121 nm)^[34] 推断, 在一定的环境下, Au 与 S, As 之间有可能形成类质同象代换或共价键结合. 综合 Mössbauer 谱和光电子能谱数据, 毒砂和黄铁矿中结合金类质同象置换 S 而和 As 形成共价键结合, 位于对阴离子中的可能性大于结合金置换 Fe 占据铁位置的可能性. 尤其值得注意在自然界, 无论“不可见金”或自然金的富集总是与硫化物或硫化物的氧化产物密切共生.

作者还注意到, 前人的电子顺磁共振波谱分析 (EPR) 结果^[35~37] 显示, 包括金牙金矿样品在内, 含金黄铁矿和含金毒砂在低温 (77 K) 和室温 (300 K) 下的 EPR 谱线都出现了由电子空穴中心引起的顺磁共振中心, 而不含金的黄铁矿和毒砂均无该吸收峰. 尽管对该顺磁共振中心由哪一种类质同象代换所引

起尚存争议^[35,37].但他们一致认为,含金毒砂和含金黄铁矿的电子空穴中心应位于阴离子团上.该资料亦有力地支持了含金黄铁矿和毒砂中金的类质同象代换发生在阴离子团的认识.

同时根据 Friedl 等^[10]关于含金毒砂和黄铁矿中微量锑的 Mössbauer 谱研究.其样品由 32% 黄铁矿和 68% 毒砂组成,含金 1800×10^{-6} ,含锑 1%.本文引用其 ^{121}Sb 和 ^{57}Fe Mössbauer 谱(见图 6).据 Friedl 等分析^[10],除相当弱的 Sb_2S_3 (辉锑矿)和 Sb (V)组分之外,其主体部分的同质异能位移接近矿物硫锑铁矿 FeSbS 中 ^{121}Sb 谱;并具有有些变宽和轻微不对称的特征(图 6).硫锑铁矿具毒砂型结构,其中 Sb 是四面体配位,顶端为 3 个 Fe 和 1 个 S ,类似于毒砂中的 As .由此 Friedl 等已提出 Sb 在毒砂和黄铁矿中占据 As 而不是 Fe 的位置.

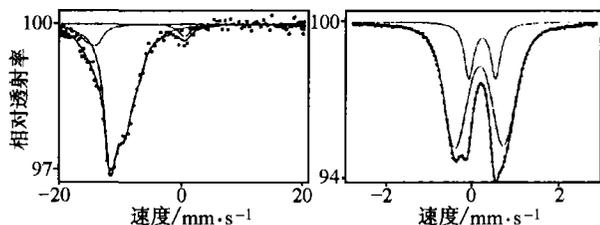


图 6 含金毒砂和黄铁矿中 ^{121}Sb (左)及 ^{57}Fe (右) Mössbauer 谱^[12]

从图 6 也可以观察到,毒砂和黄铁矿中微量锑的 ^{121}Sb 图谱有些变宽和轻微不对称,与结合金的 ^{197}Au 谱有一定的相似性,应反映其配位环境相近.结合金应和 Sb 一样,也不是占据 Fe 的八面体位置,而是占据 S 或 As 的变形四面体位置,当然两者的歪曲度和键长有差别.已知砷的存在对于金进入晶格有关键作用,各种资料都说明含金黄铁矿几乎毫无例外地含不等量砷,而毒砂本身就是砷矿物. Mössbauer 谱研究也已指出过黄铁矿中金看来是把砷杂质吸引到它的紧接的邻位^[11].同时考虑到相对论效应影响金的电子组态, $6s$ 和 $5d$ 一起形成最外层价轨道,差一个电子即为满壳层的特点, As 的价电子分布为 $4s^2 4p^3$.就像对阴离子 $[\text{AsS}]^{3-}$ 中 As 和 S 一样, As 和 Au 之间有可能共用一个电子,或者说电子云互相重叠形成共价键,结合为对阴离子.因而可以推论,化学结合金在毒砂和含砷黄铁矿中应是占据 $[\text{AsS}]^{3-}$ 中 S 的位置,和 As 距离最近,结合为对阴离子 $[\text{AsAu}]^{2-}$ 而显负价态.

致谢 样品采集过程中得到金牙矿山陈福林先

生,贵州地质局罗孝桓先生帮助,XPS 分析工作由中国科学院化学研究所刘世宏教授,清华大学中心实验室叶晓燕教授完成.周玉林先生和丰彦薇女士完成选矿工作,卢荫麻研究员完成成分分析工作,德国海德堡大学矿物研究所王乃鼎博士和慕尼黑工业大学物理系 F. E. Wagner 教授对样品进行 Mössbauer 谱分析.此外还感谢丹麦哥本哈根大学 E. Makovicky 教授的讨论.

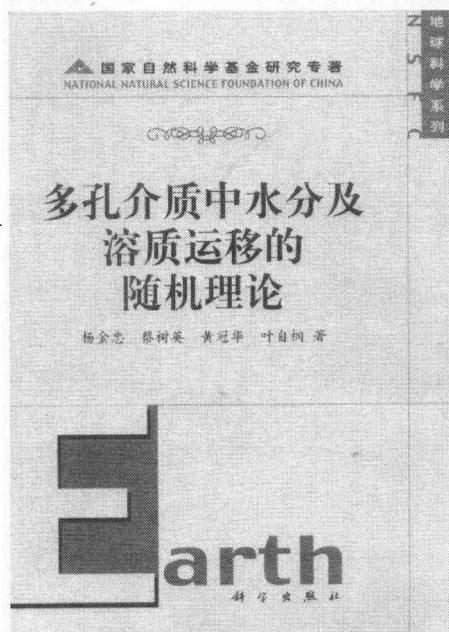
参 考 文 献

- 1 钱定福,等.金牙金矿床金的赋存状态研究.地质论评,1988,34(4):361
- 2 Cabri L J, et al. The nature of "invisible gold" in arsenopyrite. The Canadian Mineralogist, 1989, 27: 353
- 3 Cook N J, et al. Concentrations of "invisible gold" in the common sulphides. The Canadian Mineralogist, 1990, 28: 1
- 4 Genkin A D, et al. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four Mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation. Economic Geology, 1998, 93: 463
- 5 王奎仁,等.中国几个典型卡林型金矿床金的赋存状态研究.合肥:中国科学技术大学出版社,1994
- 6 叶先贤,等.黔西南卡林型金矿中超微金的微束分析研究.中国科学, B 辑,1994,24(8):887
- 7 王玉明,等.含金硫化物矿物中不可能存在负价金.地质论评,1996,42(5):405
- 8 Marion Ph, et al. Etude de l'état chimique de l'or dans des sulfures aurifères par spectroscopie Mössbauer de ^{197}Au ; Premiers résultats, C. R. Acad Sc Paris, 1986, 302, II (8): 571
- 9 Wagner F E, et al. A ^{197}Au and ^{57}Fe Mössbauer study of the roasting of refractory gold ores. Hyperfine Interactions, 1989, 46: 681
- 10 Friedl J, et al. ^{197}Au , ^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer study of gold minerals and ores. Hyperfine Interactions, 1992, 70: 945
- 11 Friedl J, et al. On the chemical state of combined gold in sulfidic ores: Conclusions from Mössbauer source experiments. N Jb Miner Abh, 1995, 169(3): 279
- 12 邱兆明,等.黄铁矿及毒砂中负氧化数金的发现及判定.长春地质学院学报,1994,24(2):168
- 13 李九玲,等.金在硫化物矿物中呈负价态存在及其形成机理初探.地质学报,1995,69(1):67
- 14 李九玲,等.矿物中金呈负价态存在及其转换的研究.中国地质科学院.矿床地质研究所刊,1997,第1号:123
- 15 王建琪,等.电子能谱学(XPS/XAES/UPS)概论.北京:国防工业出版社,1992
- 16 Wagner C D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979
- 17 Wagner F E, et al. ^{197}Au Mössbauer study of the gold-silver ditellurides sylvanite, krennerite and calaverite. Can Miner, 1994, 32: 189
- 18 Wagner F E, et al. ^{197}Au Mössbauer study of gold ores, mattes, roaster products, and gold minerals. Hyperfine Interactions, 1988,

- 41: 851
- 19 Sham T K, et al. Electronic behavior in alloys: Gold-non-transition-metal intermetallics. *Physical Review B*, 1979, 19 (2): 539
- 20 Thomson J O, et al. Mössbauer measurements with ^{197}Au in AuAl_2 , AuGa_2 , AuIn_2 , and AuSb_2 . *Physical Review B*, 1975, 11 (5): 1835
- 21 Sham T K, et al. Electric field gradients in Au-Te alloys and charge transfer in some intermetallic compounds of non-transition metals with gold. *Physical Review B*, 1979, 20(9): 3552
- 22 Mycroft J R, et al. Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au(III) and Au(I) chlorides. Part I: A surface study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3351
- 23 Citrin P H, et al. Surface-atom X-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag and Au. *Physical Review B*, 1983, 27(6): 3160
- 24 Mason M G, Electronic structure of supported small metal clusters. *Physical Review B*, 1983, 27(2): 748
- 25 Jean G E, et al. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(4): 979
- 26 Knecht J, et al. ESCA study of compounds of gold in the oxidation state-1. *J Chem Soc Chem Commun*, 1978, 21: 905
- 27 Wertheim G K, et al. Charge transfer in CsCl-structure inter-metallic compounds. The American Physical Society, 1979, 20: 860
- 28 Batchelor R J, et al. $^{197}\text{Gold}$ Mössbauer analysis of alkali-metal-gold intermetallics and (2, 2, 2-crypt- M^+) Au^- compounds: Existence of Au^- in the solid state. *Inorg Chem*, 1986, 25: 2009
- 29 Zachwieja U. Ein kristallzuchtung und strukturverfeinerung von KAu_5 und RbAu_5 . *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 196: 187
- 30 李九玲, 等. 化合物 KAu_5 中金呈负价态. *科学通报*, 1994, 39 (22): 2050
- 31 Pyykko P, Relativistic effects in structural chemistry. *Chem Rev*, 1988, 88: 563
- 32 周公度, 等. 结构化学基础, 北京: 北京大学出版社, 1995
- 33 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr*, 1976, A32: 751
- 34 王 濮, 等. 系统矿物学. 北京: 地质出版社, 1982
- 35 易 闻, 等. 晶格金的电子顺磁共振研究. *湖南地质*, 1986, 5(1): 72
- 36 陈尚迪, 等. 金牙微细浸染型金矿床金的赋存状态研究. *成都地质学院学报*, 1991, 18(4): 3
- 37 王玉明, 等. 次显微金在黄铁矿和毒砂中的赋存状态新探讨. *矿物学报*, 1994, 14(1): 83

国家自然科学基金研究成果专著

《多孔介质中水分及溶质运移的随机理论》杨金忠, 等 编著
科学出版社 定价: 39.00 元



本书是研究和探索地下水及溶质在多孔介质中运动的随机理论的一部专著, 是作者对所承担的多项国家自然科学基金项目在这一领域的研究工作总结. 本书共分 6 章: 第 1 章概率论与随机场基础, 第 2 章多孔介质非均匀性的随机描述, 第 3 章饱和水流运动的随机分析, 第 4 章非饱和水流运动的随机理论, 第 5 章通过区域非均匀介质的溶质运动理论, 第 6 章地下水运动及溶质运移的随机模拟.

本书对研究地下水和保护水资源具有一定意义, 可供从事地下水研究的科技人员及有关大专院校师生参考.