

广西金牙金矿毒砂和黄铁矿中晶格金的确认及其价态研究*

Ascertainment of Chemically Bound Gold and Its Valence State in Arsenopyrite and Arsenian Pyrite from Jinya Mine, Guangxi, China

李九玲¹ 元 锋¹ 徐庆生¹ 李 铮²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 天津师范大学自然科学系, 天津 300202)

Li Jiuling¹, Qi Feng¹, Xu Qingsheng¹ and Li Zheng²

(1 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Department of Natural Science, Tianjin Pedagogical University, Tianjin 300202, China)

摘 要 经¹⁹⁷Au穆斯堡尔谱分析确认了所选广西金牙金矿原生矿石含金毒砂和黄铁矿样品含不同于自然金的“化学结合金”(即化学键金或晶格金)。同时样品的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Au4f谱数据, 显示出结合金的Au4f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成果和前人对含金毒砂和黄铁矿所做¹²¹Sb Mössbauer谱及电子顺磁谱等资料进行论证, 使毒砂和含砷黄铁矿中晶格金显负价态研究得到了新进展。

关键词 卡林型金矿 毒砂和黄铁矿 不可见金 晶格金 负价金 ¹⁹⁷Au ⁵⁷Fe ¹²¹Sb穆斯堡尔谱 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无法被浸出, 其赋存状态倍受关注。尽管通过¹⁹⁷Au穆斯堡尔谱学的研究已毫无疑问地确认, 在一些毒砂和黄铁矿晶格中存在着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”(Wagner et al., 1989; Friedl et al., 1992; 1995)。但是我国一些学者对黔西南微细浸染型(卡林型)金矿的研究中仍强调金呈微细粒自然金即微米或纳米级金被包裹在硫化物中, 而否定晶格金形式的存在(王奎仁等, 1994; 王玉明等, 1996)。关于“结合金”的化学状态问题亦仍存在争论, Friedl等(1995)根据穆斯堡尔谱实验资料进行间接对比, 支持化学结合金在毒砂和黄铁矿晶格中占据铁的位置, 同时他们也指出黄铁矿中的金似乎是把砷吸引到它紧接的邻位。最近胡文宣等(2001)根据微束分析提出了晶格金存在的证据, 认为Au³⁺占据晶格中Fe³⁺的位置。另外前期基于X-光电子能谱研究提出毒砂和黄铁矿中金呈负价态的研究(邱兆明等, 1994; 李九玲等, 1995; 1997)由于金的信号低, 用Au4f平滑谱或简化谱进行探讨, 尚存问题, 亦有必要进一步工作。

黔西南微细浸染型(卡林型)金矿矿石类型包括原生矿石、蚀变矿石、氧化矿石及红土型矿石。其中原生矿石是典型难浸难处理金矿石, 金主要以不可见金形式赋存于毒砂和含砷黄铁矿中。富矿石中硫化物所占比例一般只有3%~4%, 最高6%, 但硫化物的含金量却占矿石总含金量93%以上, 而且具有毒砂和黄铁矿颗粒愈细含金愈高的特点(钱定福等 1988)。使用常规氰化法, 此类硫化物中的金无法浸出。作者曾对金牙金矿浮选硫化物精矿(40 g/t)进行氰化法浸出实验, 其前24小时浸出率为0。烂泥沟浮选精矿的直接浸

*国家自然科学基金资助项目(批准号:49572089)

第一作者简介 李九玲, 女, 1941年生, 研究员, 主要从事实验矿物学和复杂硫化物矿物研究。

出率为 3.5% (吴秀群, 1992)。这些原生矿石必须经过焙烧, 加压氧化或细菌氧化等氧化预处理, 才能将浸出率提高到一定水平。蚀变型矿石中往往存在微细粒自然金与不可见金不同比例共存, 氧化矿石及红土型矿石则以微细粒自然金为主(呈微米或纳米级), 在一定程度上可以直接用氰化法浸取。

研究样品采自广西金牙金矿, 品位 5.3 g/t~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 w_{Fe} 37.38%~49.25%; w_{S} 23.70%~48.70%; w_{As} 1.46%~37.05%; Au含量变化范围为 w_{Au} 19.8×10^{-6} ~ 649×10^{-6} 。含金毒砂呈微细针状, 金牙样品由张建军等在上海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, 所获黄铁矿的AsL—X射线扫描图像清楚地显现此特征。含金最高的金牙内郎沟 10 号矿体样品 9915, 9919, 9924 (w_{Au} 分别为 252×10^{-6} , 412×10^{-6} 及 649×10^{-6}) 在清华大学PHI5300ESCA (叶晓燕分析) 进行X射线光电子能谱分析。同时将此 3 个样品转交德国慕尼黑工业大学物理系Wagner教授进行穆斯堡尔谱分析。

1 穆斯堡尔谱分析

对金牙样品 9915, 9919 和 9924 进行了 4.2K ^{197}Au 穆斯堡尔谱和 295K ^{57}Fe 穆斯堡尔谱分析, 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 穆斯堡尔谱 (见图 1)。穆斯堡尔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) +3.75, +3.65 和 +3.84 mm/s 以及四级分裂 (QS) 均与穆斯堡尔谱已观测到的其它地区毒砂和黄铁矿中的化学键金一致 (见图 2, 其中图 2c 显示化学结合金与金属金共存, 引自Friedl等, 1995)。3 个金牙样品中均未见金属金, 穆斯堡尔谱分析精度说明, 即使有, 也在 5% 以下。另外穆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 穆斯堡尔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% (^{57}Fe 穆斯堡尔谱图略)。

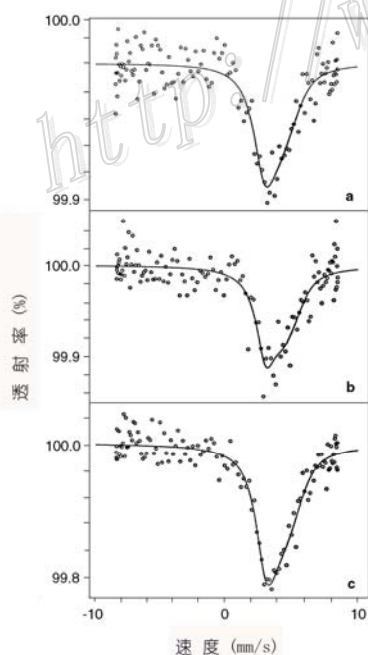


图1 金牙样品 ^{197}Au 穆斯堡尔谱图 (4.2K)

a—样品 9915; b—样品 9919; c—样品 9924

(分析者: Wagner F. E)

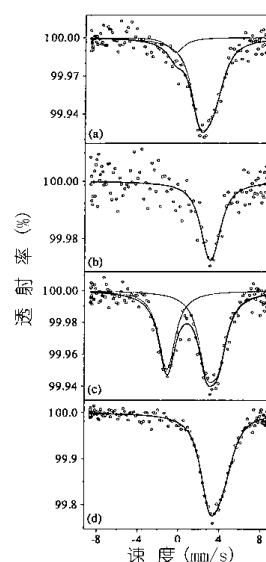


图2 其它产地样品 ^{197}Au 穆斯堡尔谱图 (4.2K)

a)Columbia 黄铁矿含金 90ppm; b)Golden Bear 矿黄铁矿

含金 38ppm; c)Fairview 矿黄铁矿和毒砂含金 170ppm;

d)Soviet Union 毒砂含金 200ppm (Friedl 等 1995)

^{197}Au 穆斯堡尔谱分析中,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(见图2c)。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心格子,其核附近电场分布是对称的,故无四级分裂。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。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,已知具有CsCl型结构离子晶体特征的 Cs^+Au^- 的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱同质异能位移为 $+7.09\text{ mm/s}$,无四极分裂。其他 KAu , KAu_2 , NaAu_2 , LiAu 等相中金亦具有一系列正的同质异能位移(Wertheim, 1979; Batchelor, 1986)。

毒砂和黄铁矿中化学结合金的同质异能位移是正的并围绕 $+3.5\text{ mm/s}$ 呈簇,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。

2 X-射线光电子能谱分析

所选含金较高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 $80\sim 85\text{ eV}$ 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 ,并具相应的强度比(见图3a)。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3b)。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金相对弱的峰,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,可以明显地看出金属金和化学结合金结合能的差异,化学结合金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3c)。9919样品的全扫描图,铁,砷和硫的特征谱图略。

X射线光电子能谱分析中作为标样的金属金Au4f测量数据为 $83.7\sim 84.07\text{ eV}$,常取 84.0 eV 为标度值。XPS数据库中已知 Au^{1+} 和 Au^{3+} 的化合物中Au4f $7/2$ 结合能数据均高于 84.0 eV 。根据实验资料(Knecht, 1978), 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。作者合成 KAu_5 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 KAu_5 相中存在的负价态金(Zachwieja, 1993; 李九玲等, 1994)。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。

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,依本研究成果之金牙样品清晰的实测扫描Au4f谱确定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它元素共用价电子,或者像在某些碱金属-金化合物中,有一定的电子场倾向金原子而呈负价的状况。

3 结 论

^{197}Au 穆斯堡尔谱确认金牙金矿原生矿石毒砂和黄铁矿中含有不同于自然金的化学结合金,即晶格金,经氩离子刻蚀得到的X射线光电子能谱分析显示出这种化学结合金的Au4f结合能双峰相对金属金有明显的负位移。在上述实验资料基础上,文中还通过物理学资料的分析强调了毒砂和含砷黄铁矿中结合金位置上电子密度的增大。明确指出了Friedl等(1995)通过选取合成的 PtAs_2 , PtSb_2 , PtBi_2 , PtS_2 , PtSe_2 和 PtTe_2 为参比物论证结合金占据铁位置的疑点。对比化学结合金的 ^{197}Au 穆斯堡尔谱和含金毒砂和黄铁矿样品中所含微量铈的 ^{121}Sb 穆斯堡尔谱,以及金牙金矿含金黄铁矿和毒砂的电子顺磁共振波谱资料,并结合元素类质同象代换可能性的理论分析。综合论证了化学结合金在毒砂和含砷黄铁矿中不是占据Fe而是占据对阴离子

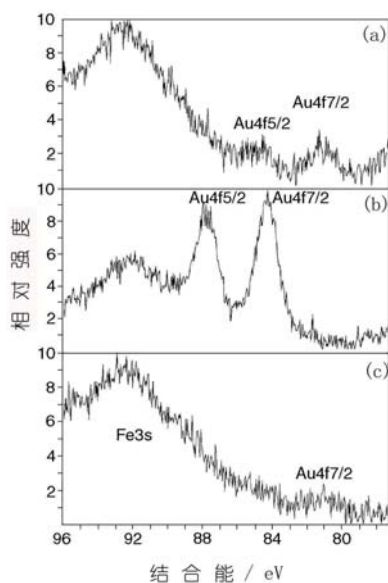


图 3. Au4f 光电子能谱图

样品经氩离子清洗表面 8min。(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)

$[\text{AsS}]^{3-}$ 中 S 的位置, As 和 Au 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, 作者在此表示感谢! 作者还特别感谢德国海德堡大学矿物研究所王乃鼎博士和德国慕尼黑工业大学物理系 F.E.Wagner 教授的帮助和支持, 得以对样品进行穆斯堡尔谱分析。此外还感谢丹麦哥本哈根大学 E.Makovicky 教授在旅途中的讨论。

参 考 文 献

- 胡文宣, 等. 2001. 含金毒砂中晶格金的确定及其形成机理研究. 地质学报, 75 (3): 410.
- 李九玲, 等. 1995. 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, 69(1): 67.
- 李九玲, 等. 1997. 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, 第 1 号: 123.
- 李九玲, 等. 1994. 化合物 KAu_5 中金呈负价态. 科学通报, 39(22): 2050.
- 钱定福, 等. 1988. 金牙金矿床金的赋存状态研究. 地质论评, 34(4): 361.
- 邱兆明, 等. 1994. 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, 24(2): 168.
- 吴秀群. 1992. 烂泥沟金矿金赋存状态及工艺特性研究. 黄金, 13(6): 11.
- 王奎仁, 等. 1994. 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.
- 王玉明, 等. 1996. 含金硫化物矿物中不可能存在负价金. 地质论评, 42(5): 405.
- Batchelor R J, et al. 1986. ^{197}Au Mossbauer analysis of alkali-metal-gold intermetallics and $(2,2,2\text{-crypt-M}^+)\text{Au}^-$ compounds: Existence of Au^- in the solid state. Inorg. Chem., 25: 2009.
- Friedl J, et al. 1992. ^{197}Au , ^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer study of gold minerals and ores. Hyperfine Interactions, 70: 945.
- Friedl J, et al. 1995. On the chemical state of combined gold in sulfidic ores: Conclusions from Mössbauer source experiments. N Jb Miner Abh, 169(3): 279.
- Knecht J, et al. 1978. ESCA study of compounds of gold in the oxidation state-1. J Chem Soc Chem Commun, 21: 905.
- Wagner F E, et al. 1989. A ^{197}Au and ^{57}Fe Mössbauer study of the roasting of refractory gold ores. Hyperfine Interactions, 46: 681.
- Wertheim G K, et al. 1979. Charge transfer in CsCl -structure inter-metallic compounds. The American Physical Society, 20: 860.
- Zachwieja U. 1993. Ein kristallzuchtung und strukturverfeinerung von KAu_5 und RbAu_5 . Journal of Alloys and compounds, 196: 187.