

# 黄铁矿表面及其与 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 溶液 作用的 STM 研究\*

张世柏 谢先德 吴大清

(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

张平城 白春礼

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**提 要** 本文用STM研究了黄铁矿和方铅矿表面的原子结构、纳米级微形貌、电子态分布及其吸附态的特点。STM电流图象揭示了表面缺陷与表面电子态之间的对应关系,硫化物表面的化学反应活性可能是与表面缺陷引起的局域导电性增强有关。STM观察进一步表明黄铁矿和方铅矿对金的硫氢配合物的吸附作用优先发生于扭折位和台阶边缘等高能部位,反映出吸附态的分布也是与表面电子态分布相对应的。这样就从微观领域考证了硫化物表面对化学活性的影响因素,为进一步理解表面反应机理提供了依据。

**键 词** 硫化物 表面特性 吸附金 STM

## 1 引 言

黄铁矿和方铅矿是大多数金矿床中普遍存在的矿物,金的赋存状态研究表明,黄铁矿是金的最主要载体矿物<sup>[1,2]</sup>,而方铅矿则往往含金极低,造成这一现象的因素可能很多,但矿物本身的特性可能是主要的。

关于金的富集作用,人们已经做了大量的研究工作,以往的观点比较强调介质物理化学条件的改变而导致的沉淀作用,比如,强调含金溶液的温度、压力、Eh和Ph的改变,使金的配合物变得不稳定而沉淀下来,或者强调热液中金浓度的变化而导致的沉淀。近年来的研究则提醒人们,吸附作用可能在金的富集方面扮演了重要角色<sup>[3]</sup>。在成矿热液系统中,Au(I)与 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 的配合物是最重要的<sup>[4]</sup>。而在25~250℃温度范围内,pH=5~9, $m_{\text{S},i} \approx 0.01$ 的条件下, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 是Au的最重要迁移态。这里 $m_{\text{S},i} \approx 0.01$ 较好地体现了地热系统中硫化物的含量<sup>[5]</sup>( $m_{\text{S},i}$ 为总硫量的摩尔浓度)。

ISSN 1000-4734 1994年10月收稿 1995年9月改回

第一作者简介 张世柏 男 1962年生 博士 矿物学专业

\* 国家自然科学基金资助项目(编号:4927381)

吸附作用发生在矿物界面。因此,有关矿物表面结构、缺陷和微形貌特征,以及由此引起的各种表面性质的差异,就成了人们关注的焦点。具有原子级分辨能力的扫描隧道显微镜(STM)为开展这一领域的研究提供了条件。

我们的目的旨在通过研究黄铁矿和方铅矿表面特性与金的吸附态的分布特点,来阐明这两种矿物表面对金的吸附作用的影响。

## 2 实验

样品采自山东东风金矿。黄铁矿多呈它形粒状,少量自形晶呈立方体,五角十二面体或者它们的聚形,颗粒较粗(1~5mm),新鲜面比较容易获得。方铅矿呈团块状或斑点状分布,结晶完好,极易剥出解理面。

为了避免表面氧化或空气尘埃污染,用于观察原子结构象的新鲜裂面均用石蜡油覆盖。石蜡油为一种非导体物质,对表面结构没有什么影响。

STM 成象是在常温、大气条件下进行的。采用 Digital Instruments Incorporation 生产的 Digital Instruments Nanoscope III STM,针尖材料为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。具体成象条件见图旁的文字说明。总的来说,具体成象条件比较稳定。在连续扫描中,图象再现性良好,有些 STM 象中轻微的结构扭曲是由热漂移或压电漂移造成的。所有图象均由低通数字过滤器和快速傅立叶变换除去高频噪音。

吸附实验<sup>[6]</sup>是在避光、恒温(50℃)、密闭条件下进行的,吸附液为  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  溶液,金的初始浓度  $3.6 \times 10^{-6}$ ,  $\text{pH} \approx 5.5$ ,吸附时间 10min,吸附样品用去离子水清洗,氮气吹干后迅速进行 STM 观察和成象。之后用 XPS(清华大学化学系分析中心,美国 Perkin Elmer 公司 PHI 5300 ESCA System)测得黄铁矿表面的金原子比率为 2.55%,方铅矿表面金原子比率为 1.73%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 黄铁矿

图版 IV-1 是黄铁矿(100)裂面近于原子级分辨的 STM 电流图象。沿图版 IV-1 左右对角线分布的同一列中相邻两峰之间的距离为 0.74~0.79nm。图版 IV-1 前后角区域为另一原子层平台。黄铁矿电子结构研究<sup>[7,8]</sup>表明黄铁矿中的  $\text{Fe}^{2+}$  是处于低自旋状态的,略低于费米能级的占位态是 Fe 的类 3d 态,在负偏压下最易于 STM 成象的就是 Fe 的局域 3d 态<sup>[9]</sup>。把黄铁矿结构在(100)面上的投影图(图1)与图版 IV-1 做一比较,不难看出,沿晶胞对角线排列的 Fe 原子列的列间距为 0.383nm,与图1原

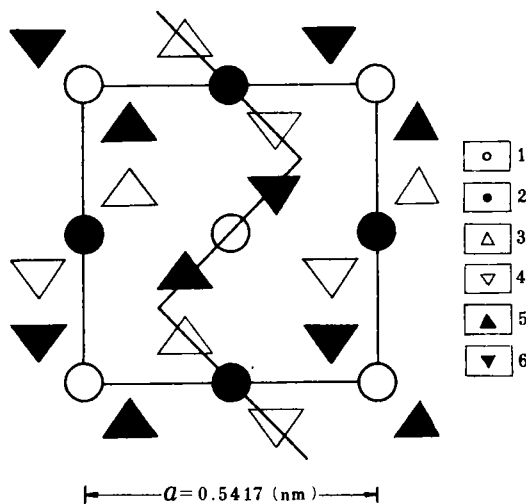


图1 黄铁矿表面结构在(100)面上的投影<sup>[11]</sup>

Fig. 1. The projection of pyrite surface structure on (100) plane.

1. 顶层 Fe 原子 2. 次层 Fe 原子 3. 位于顶层 Fe 原子之上的 S 原子 4. 位于顶层 Fe 原子之下的 S 原子 5. 位于次层 Fe 原子之上的 S 原子 6. 位于次层 Fe 原子之下的 S 原子

子列间距吻合;沿此列的 Fe 原子间距也应为 0.383nm,而图版 N-1 的原子间距正好扩大了一倍。究其原因可能是表面悬空键的存在,使 Fe 原子沿此方向发生了一定程度的结构重组,从而导致每两个 Fe 原子只形成一个亮峰。此外,黄铁矿表面原子结构的完整性较差,因为黄铁矿是个解理很不发育的矿物,即使较理想的裂面也有很多缺陷。

图版 N-2A 是黄铁矿 (100) 面上的微形貌图。平台表面稍为弯曲,平台边缘呈锯齿状,构成一系列扭折,平台与平台之间由一系列台阶形成“线状”缺陷。这些表面微形貌特征在界面化学过程中被认为起着十分重要的作用<sup>[10]</sup>,尤其是存在于表面的扭折、台阶和空位。已有实验证明,不同类型的表面位,具有不同的化学性质(对于特定分子,其吸附热差别很大),对断裂化学键的能力也不同。图版 N-2B 是与图版 N-2A 同时获得的具有相同扫描范围的电流图象。由二者的对应关系,我们不难看出,在平台边缘“线状”缺陷部位电流很大,导电性增强。该图象很好地说明了表面电子态分布的非均匀性与表面缺陷之间的关系。应该注意的是:STM 电流图象是与样品偏压相关的,不恰当的偏压条件形成不了这种对应关系。据 Fan and Bard<sup>[11]</sup>的研究,这种电流图象起源于半导体各表面态与针尖之间的电子转换,表面态的非均匀性可能意味着表面的化学非均匀性。因此,表面微形貌对表面化学活性的影响,其根源可能就在于表面态分布的非均匀性。就本征表面态(Shockley 态和 Tamm 态)而言,在原子级完整平台上,每组原子位的电子态是相同的,表面态分布的非均匀性由表面缺陷引起。比如,平台上的 Fe 原子只有一个悬空键,但在阶梯或扭折位就可能有二个或两个以上的悬空键存在,使这些位有更高的态密度,从而改变了表面局部电子能级。

即使看起来很平坦的 (100) 面,其电子态分布也不均匀,由黄铁矿晶体结构知道,哑铃状对硫  $[S_2]^{2-}$  的轴向沿  $[111]$  方向分布,就 (100) 面而言,本身原子结构就是起伏不平的,甚至可以清楚地看出原子呈“之”字型链分布(图版 V-3,并参照图 1 的折线标示),比较清楚的链间距为 0.76~0.79nm,意味着也存在结构重组现象,多条链或者“亮脊”代表着两条或者两条以上的 Fe—S 链“组合”。

选择黄铁矿 (100) 面对  $Au(HS)_2^-$  溶液进行吸附实验,在 STM 下观察到图版 V-4 那样的微形貌,前面讨论过,平台边缘(阶梯)只呈锯齿状的,现在看来很明显,平台边缘的锯齿状扭折消失了,金膜沿着阶梯面生长起来(如箭头所示),也就是说,吸附首先发生在扭折和阶梯等高能部位,即前面讨论过的表面电子态异常部位。

### 3.2 方铅矿

方铅矿有平行 (100) 的三组完全解理,极易剥离出完整的解理面,有些原子级平坦面可达  $1\mu m$  以上,但大多数情况下,在  $1\mu m$  范围内总可以找到许多台阶,一般特点是台阶边缘比较平直,扭折分布少,台阶高度有单原子层的,亦有多原子层的,台面均很平坦,直至被另一台阶所取代,当然也有各种各样的位错、线缺陷及点缺陷等。这方面的工作已经开展了一些<sup>[10,12]</sup>。

方铅矿的原子级图象比较容易获得。图版 V-5 是在 16.72mV 偏压条件下成象的。在方铅矿解理面上,单位晶胞大小 (0.594nm) 的范围内(图版 V-5 上的方框所示),假定晶胞角顶和面心为 S 原子,那么位于晶胞棱长 1/2 处的 Pb 原子就没有显示出来。因此,该图象只显示了 (100) 面上一半的原子位 (S 或 Pb)。方铅矿的电子结构研究<sup>[13]</sup>表明略低于费米能级的态通常是  $S3p$  非键轨道。S 原子在费米能级附近的态密度比 Pb 大, S 原子更易显示出来<sup>[14]</sup>。基

于这种解释,我们得到的是 S 原子图象。

方铅矿 (100) 解理面与  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  溶液作用后,在 STM 下观察,很难分辨出吸附态,一方面是吸附量太少(金原子比率为 1.73%),吸附态过于分散,二是方铅矿的阶梯面通常比较规则,即使吸附上了也看不出有什么明显的变化。然而把吸附液换成  $\text{AuCl}_4^-$  溶液,情况就大不相同了,XPS 测得表面金的原子比率为 37.74%,金被还原成单质金,方铅矿表面遭受氧化溶解,这与已有研究成果一致<sup>[3]</sup>。STM 观察到金的吸附层蓬松多孔,在未满单层的地方,吸附金明显地呈岛状(图版 V-6)。造成这一现象的原因,一方面是来自方铅矿表面的氧化溶解,另一方面  $\text{AuCl}_4^-$  被快速地吸附还原,第三就是方铅矿表面相对平坦,这样使得吸附金在对吸附位的选择上没有多少自由度,金岛的形成可能与表面蚀坑有关。

## 4 小 结

通过研究黄铁矿和方铅矿表面结构、缺陷和微形貌特征,揭示了晶体表面是不均匀的,存在着数种不同配位数的表面位,即有平台、阶梯、扭折、平台空位或吸附原子等等,这种平台-阶梯-扭折-平台空位(或吸附位)就构成了晶体表面的缺陷模型。在黄铁矿的缺陷模型中,以阶梯和扭折位为主,有些部位往往是一系列扭折构成的曲面。而在方铅矿中则以平台和阶梯为主。

与晶体表面缺陷模型相对应的是表面电子态分布的非均匀性。这可能是表面微形貌对表面化学活性产生影响的根源所在。

黄铁矿与  $\text{Au}[\text{HS}]_2^-$  溶液作用后,其吸附金明显地分布于阶梯面和扭折位,而方铅矿则由于高能点(扭折等)较少,吸附的量也低一些。这种起源于表面电子态非均匀性的差异不仅对金的吸附量有影响,而且对吸附金的价态,以及吸附金的进一步迁移、扩散、归并等都有影响(详细情况另拟文章专门讨论)。

方铅矿与  $\text{AuCl}_4^-$  溶液作用的结果表现为表面氧化、溶解,金岛的形成可能与溶蚀坑有关,当吸附金继续沉积时,方铅矿表面的金岛就趋向于形成较为均匀的金膜。

STM 为半导体矿物表面结构研究提供了强有力的工具,为探索地球化学界面过程开辟了一条新途径,将该技术用于矿物表面的研究工作是刚起步而意义深远的。我们首次用 STM 观察了在稀溶液状态下,金的硫氢配合物在黄铁矿表面的吸附态,并用表面缺陷模型与 STM 电流图象的关系进行了解释。 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  被认为是成矿热液系统中 Au 的最主要迁移态。对  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  溶液与硫化物表面作用的研究无疑为金矿成矿理论的探讨提供了重要依据。

本文承蒙张惠芬、林传易研究员审阅,特致谢忱。

## 参 考 文 献

- 1 Foster R P. *GOLD'822: Geology, Geochemistry and Genesis of deposits*. A. A. Balkema Press, 1984, 753
- 2 Mao S H. Occurrence and distribution of invisible gold in a Carlin-type gold deposit in China. *Am. Miner.*, 1991, 76; 1964~1972
- 3 Bancroft G M and Hyland M M. Spectroscopic studies of adsorption/reduction reactions of aqueous metal complexes on sulfide surface, in: Hochella and White (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, 1990, 23; 511~558

- 4 Seward T M. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. *In: Gold 82, The Geology, Geochemistry and Genesis of Gold deposits*. 1984, 165~181
- 5 Renders P J and Seward T M. The stability of hydrosulphido- and sulphido -complexes of Au (I) and Ag (I) at 25 C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 245~253
- 6 张世柏, 吴大清, 谢先德. 不同类型黄铁矿对金的吸附实验. *地球化学* 1995.
- 7 Vaughan D J, *et al.* The bonding of ferrous iron to sulfur and oxygen in tetrahedral coordination: a comparative study using SCF X $\alpha$  scattered wave molecular orbital calculations. *Geochim et Cosmochim. Acta*, 1974, 38: 993~1005
- 8 Burns R G and Vaughan D J. Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Miner.*, 1970, 55: 1576~1586
- 9 Eggleston C M and Hochella M F Jr. Scanning tunneling micoroscopy of pyrite (100): surface structure and step reconstruction. *Am. Miner.*, 1992, 77: 221~224
- 10 Hochella M F Jr. Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surface, in: Hochella and White (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, 1990, 23: 87~132
- 11 Fan F R and Bard A J. Scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy of n-type iron pyrite (n-Fe S<sub>2</sub>) single cryst als. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 1969~1976
- 12 Hochella M F Jr, *et al.* Mineralogy in two dimensions: Scanning tunneling microscopy of semiconducting minerals with implications for geochemical reactivity. *Am. Miner.*, 1989, 74: 1233~1246
- 13 McFeely F R, *et al.* High-resolution X-ray-photoemission spectra of PbS, PbSe, and PbTe valence bands. *Phys. Rev.*, 1973, B7: 5228~5236
- 14 Zheng N J, *et al.* Atomically resolved STM images of dislocations. *Phys. Rev.*, 1988, B38: 12780~12782

## STM STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN PYRITE SURFACE AND Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> SOLUTION

Zhang Shibai      Xie Xiande      Wu Daqing

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640)

Zhang Pingcheng      Bai Chunli

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

**Abstract:** The atomic structure, nanometer-scale morphology and electronic state distribution of pyrite surface have been studied with scanning tunneling microscopy (STM). The relationship between STM current image and microtopograghy shows that the spatial distribution of the surface electronic states is consistent with surface defects. The current images suggest that the defects may provide paths of enhanced conductivity, which could affect sulfide surface reactivity. STM has also been used to study the surface reaction of pyrite with Au (HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> solution. It is found that adsorption prefers to take place on kink sites and those sites along with step edges. The characteristics of adsorption are corresponding to the distribution of surface electronic states. Therefore, we may now begin to examine the microscopic physical and electronic basis for enhanced reactivity, which may ultimately lead to a better understanding of surface reaction mechanisms.

**Key words:** pyrite; surface characteristics; adsorbed gold; STM