评“含金硫化物矿物中不可能存在负价金”

——与王玉明等同志商讨

李九玲[1] 冯大明[2] 亓锋[1] 张桂兰[1]

内容提要 本文据X射线光电子能谱分析(XPS)技术的原理及有关金的大量实验资料论证了王玉明等同志在“含金硫化物矿物中不可能存在负价金”一文中提出的“粒径小至500nm的自然金微粒可能具83eV的$Au4f_{7/2}$结合能”以及提出“电子结合能与金属粒径具正相关关系”的论点是不成立的。并进一步阐明笔者所报道过的微细浸染型金矿含金硫化物中测出之$Au4f_{7/2}=82.5-82.9eV$的电子结合能既不能由表面化学位移所引起，也不是由于金作为纳米级簇团呈孤岛状分布在碳、Al_2O_3和SiO_2表面形成金属原子簇芯层位移所引起。迄今对这种与金属金有1.1eV以上结合能负位移的最好解释仍是硫化物矿物中存在着负价金。此外根据^{197}Au穆斯鲍尔谱分析数据说明具$+3.65\pm0.05mm/s$同质异能位移的“化学结合金”不能肯定为阳离子金，也不是金的碲化物。

关键词 金的表面化学位移 含金硫化物矿物 金的原子簇芯层位移 硫化物中金的结合能位移 负价金

关于微细浸染型(卡林型)金矿原生矿石硫化物矿物中存在负价态的“不可见金”[1]以及这部分“不可见金”取代硫或者存在于黄铁矿型晶体结构的对硫$[S_2]^{2-}$中问题涉及到金的量子化学、金属原子簇物理等许多复杂的基础理论，尚需从实验及理论各方面进行更深入的研究。它不但随相关学科的研究进展而深入，而且也需要在学术讨论中不断前进。王玉明等同志在“含金硫化物矿物中不可能存在负价金”一文[2]中对金在硫化物矿物中呈负价态存在提出异议的讨论有益于该项研究工作的进展。现就王玉明等同志提出的几个问题谈谈我们的意见，供讨论。

1 “粒径约为500nm的金微粒可具有83eV的结合能”问题

X射线光电子能谱分析中谱仪的能标校正和样品的荷电校正对精确测定电子结合能数值极为关键。通常选用纯金属金、银、铜作为谱仪校正用的标准样品。国际上9个实验室公布的作为标样的$Au4f_{7/2}$测量数据为83.7—84.07eV[3]。$Au4f_{7/2}$峰值的标准值为84.0eV，是最常用的结合能标度值。金的X射线光电子能谱分析(XPS)谱已从各个角度进行过详细研究，有许多实验资料。

在应用真空沉积镀金法进行非导电样品内标荷电校正时，金的喷镀厚度对$Au4f_{7/2}=84.0eV$的影响前人作过多次实验，Y. Uwamino等的系统实验测定已被广泛应用[3-5]。实验结

注:1. 中国地质科学院矿床地质研究所，北京;2. 北京理工大学化工与材料学院。
本文1996年4月收到，8月改回，季国容编辑。

果表明,在大多数样品表面,金保持其金属状态,沉积层达 6.3nm 时,其结合能数值与块体金一致。对聚乙烯和聚四氟乙烯作准确的荷电校正时,确定金的最佳沉积厚度是 0.6nm,在这种厚度下,金在样品表面形成分散的小岛状,作为内标校正取 $Au4f_{7/2}=84.0eV$。当厚度小于 0.6nm 时会引起约 0.25eV 的误差。因此,在 XPS 测量中,粒径约为 500nm 的金颗粒不但大于呈岛状分布的 0.6nm 也已远远大于 6.3nm 的界限,无疑具有块体金的性质,其 $Au4f_{7/2}$结合能数值应与标样一致。根据上述实验数据可以说明金微粒小至 500nm 左右时,其结合能不可能变至 83eV。

2 “结合能与颗粒粒径及离子价态均呈正相关”问题

X 射线光电子能谱分析的原理是利用单色 X 射线光源照射样品,使样品中原子或分子内层电子受激发发射,然后测量这些光电子能量分布从而直接得到电子结合能的信息。XPS 能观测到原子内层电子结合能随原子周围化学环境的变化,即化学位移。以铅为例,铅、PbO 和 PbF_2中 $Pb4f_{7/2}$结合能数值分别为 136.6,137.5 和 138.3eV[3]显然,结合能位移与离子价态呈正相关,而且随氧化态增高而增加(也有例外,如某些稀土元素铕、铒等)。除化学价和化学键性引起的结合能位移之外,结合能位移还包括诸如金属表面上原子芯层能级的结合能与体相有差异而形成的表面化学位移(SCS)以及形成金属原子簇所导致的金属原子簇芯层位移(CCS)等。在考虑表面和原子簇芯层位移的情况下,是否存在王玉明等同志所提出的“金的结合能还与颗粒大小呈正相关”关系呢?电子结合能和金属粒径之间究竟存在什么关系,下面引用有关 SCS 和 CCS 的理论和实验测定资料进行讨论。

2.1 金的表面化学位移

金属表面原子芯层能级的结合能与体相稍有不同,决定于表面和体相原子密度和电荷分布的微小差别。表面结合能位移随各种金属的表面结晶学、价电子组态、表面内聚能以及偏析热不同,对不同的金属可产生−0.7eV(比体相低)至+0.6eV(比体相高)的表面原子芯层位移。例如对金是−0.4±0.02eV,银是−0.08±0.03eV,铜是−0.24±0.02eV,对钽、铪和稀土金属则表现为正位移[3,6]。SCS 原理及实验资料表明金属表面结合能位移与金属的性质有关。

这里必须说明,XPS 虽是一种表面分析技术,但并不是只测表面原子层,而是取若干原子层,有一定的取样深度,一般小于 10nm。金属表面上原子芯层能级的结合能与体相稍有不同。普通的 XPS 分析很难分辨,利用同步幅射或紫外光源(UPS)可以获得更好的结果[3,5]。但是在 XPS 研究中,前人已采用改变发射光角度的方法确定了金的表面化学位移为−0.4eV[6](图 1)。发射角 θ 的变化反映表面与体相相对比例变化,它影响到表面和体相分量的相对强度。如图 1 所示,θ 的改变引起了 XPS 谱 $Au4f_{7/2}$峰形的变化。从图 1 中也可清楚看出,表面与体相比例变化的影响不可能超出表面原子芯层位移的范围,对金而言,是在 84.0−83.6eV 之间。这里所讨论之表面与体相比例变化实际上就是王玉明等文中提出“结合能还与金属颗粒粒径正相关”的主要依据结合能随 M/N(处於表面的原子数 M 与颗粒总原子数 N 的比例)增大而变小中的 M/N 问题。以上分析和数据清楚表明,讨论金属粒径表面积大小的宏观效应对电子结合能的影响必须确切地说明在金属表面结合能位移范围内存在正或负相关关系。王玉明等同志提出“结合能与金属颗粒粒径呈正相关”的规律是不能成立的。

2.2 金属与金属原子簇及金的原子簇芯层位移

王玉明等在文中引用带负电铜簇 Cu_n^-(n 为 1−410,原子个数)的 UPS 数据[7]为例说明电

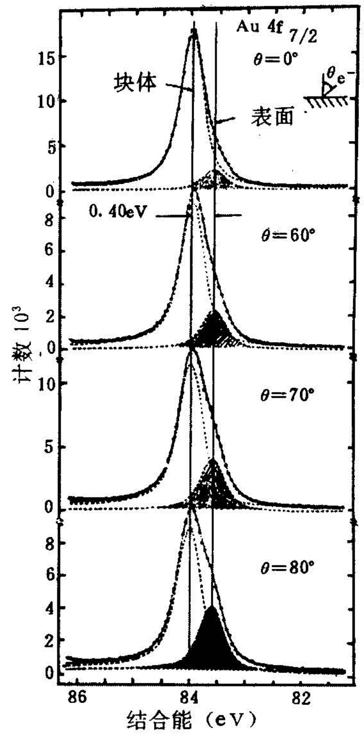

图1 最小二乘法拟合随θ变化的 $Au4f_{7/2}$ 光电子发射谱图[6]

Fig. 1 Least-squares fits to Au $4f_{7/2}$ photoemission data as a function of θ[6]

设体相和表面两条线均具线性参数及固定位置，用它们去拟合每一个图谱。表面分量是阴影部分。请注意体相和表面分量的结合能与每一套谱图都非常吻合

Each spectrum was fitted individually assuming two lines of equal shape with all line-shape para-meters and line positions freely adjustable. The surface component is shaded. Note exce-llent consistency in binding energy of the bulk and surface components for each data set

子结合能数值与 Cu_n^- 团簇尺寸R之间具有 $W=-a\times\frac{1}{R}+b$……公式的线性负相关关系。我们认为，首先应该明确金属原子簇(cluster)和小粒金属是有本质区别的。金属原子簇团中金属原子之间的键性是不同于金属晶体中的金属键的。多个金属原子M键合的金属原子簇团，M—M键具有共价性，M间也存在桥基键合。在XPS和UPS中可以观测金属原子簇团的芯层位移，它与原子簇团尺寸有关，但其变化规律不但取决于组成金属和团簇种类，也与载体材料有关[3,7−9]。引起CCS结合能变化的本质在于金属原子配位数及键性的变化以及与底材之间的作用，例如以非晶碳、聚四氟乙烯或其它金属为底材均有差别。引用沉积于某一种底材之上的带负电团簇 Cu_n^- 实验资料为例，对各种金属原子簇来讲不具普适性。并且用团簇大小代表金属粒径也是不合适的。对 Cu_n^- 而言，原文中已经说明含有410个原子的团簇(约3nm)的电子亲合能才进入块体金属铜的范围，原文研究1—410个原子的团簇的结合能变化规律，不是>3nm的金属铜粒的结合能变化规律[7]。

研究金的赋存状态必然涉及到金的原子簇问题。有关金的原子簇芯层位移前人已进行过很多研究。根据目前掌握的资料，已知金沉积在非晶碳上的原子簇芯层位移为+1.0eV，(表1)[3]，实验资料还表明 $Au4f_{7/2}$ 结合能是随金属原子簇配位数减少而增至85.0eV(图2)[10]。此外，金呈纳米级簇团沉积在碳、SiO_2 和 Al_2O_3 表面的金属原子簇芯层位移的实验资料说明其CCS值为+1.0eV，随金覆盖度的减少，从块状金属至岛状原子电子结合能数值也是呈增高趋势(图3)[10]。

原子簇芯层位移是一个复杂的问题，特别是在金的团簇沉积于金属底材的情况下，由于轨道重叠等问题，也可能形成+1.06至−0.66eV的变化，(表2)[10]。但是已有资料表明金沉积于上述各物质表面所形成的原子簇芯层位移也不会形成目前笔者[2]所观测到的1.1eV以上的负位移。

此外，尽管多少个金属原子构成的团簇具有金属的性质是金属原子簇物理中正在研究的

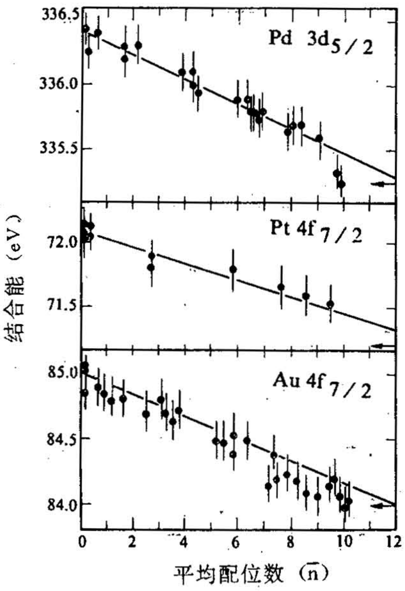

图 2 碳表面钯、铂和金的芯层结合能位移是平均配位数 n 的函数[10]

Fig. 2 Core-level binding-energy shifts for Pd, Pt and Au on carbon supports as a function of average coordination number $\bar{n}$[10]

误差线系粗略地由实验误差确定，实线代表对实验资料的最小二乘法拟合

Error bars are rough estimates of the experimental uncertainties. solid lines are linear least-squares fits to the experimental data

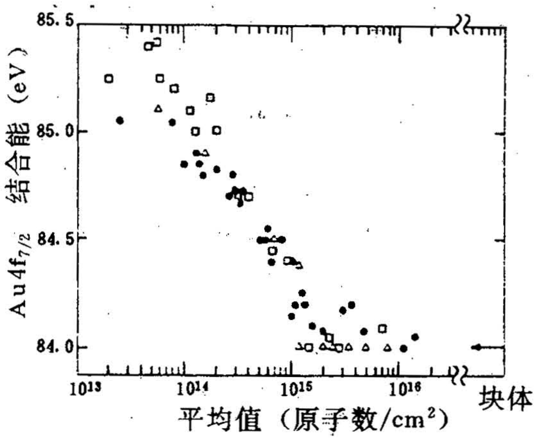

图 3 碳、SiO_2和 Al_2O_3表面金的 $Au4f_{7/2}$结合能作为金属覆盖度的函数[10]

Fig. 3 $Au4f_{7/2}$ binding energy vs metal coverage for Au supported on carbon, SiO_2, and Al_2O_3 supports[10]

● 碳(C)；□ SiO_2；△ Al_2O_3

课题，涉及到原子向金属过渡的一系列性质。但是，以上有关金的一系列实验资料已足以说明，粒径达 500nm 的微粒金是不会再具有原子簇团的特征，而具块体金属的特征。近来国内报道的在透射电子显微镜(TEM)研究中[11]发现的硫化物中近于和小于 1μm 左右的微粒金无疑具块体金的性质。而且作者合成的碱金属-金化合物的 XPS 已清楚显示出 $Au4f_{7/2}$为 81.9eV，与金属金(Au^0)具明显结合能负位移[12]。因而迄今笔者所报道的含金硫化物中 $Au4f_{7/2}$=82.5－82.9eV，与 Au^0 有 1.1eV 以上结合能负位移的最好解释仍是含金硫化物中存在着负价态金。

表 1 各种金属在非晶碳上沉积的原子簇芯层位移值[3]

Table 1 Cluster core-level binding energy shifts for various metals deposited on amorphous carbon substrate[3]

金 属	CCS(eV)	金 属	CCS(eV)
Cu	0.7	Pd	0.5①
Ag	0.6	Pd	2.1②
Au	1.0	Pt	0.75
Cr	0.6	Ni	0.6
Pd	1.0	Rh	0.7

①金属沉积在有序石墨上；②金属沉积在等离子体氧化的石墨上。

表 2 不同物质上 $Au4f_{7/2}$ 芯层结合能位移[10]

Table 2 $Au4f_{7/2}$ core-level binding-energy shifts on various substrates[10]

物质	位移(eV)	物质	位移(eV)
C	1.0(1)	Pd	−0.66(10)
Cd	0.73(10)	Pt	−0.30(10)
In	0.98(10)	Ni^a	−0.23(5)
Sn	1.06(10)	Au^b	−0.40(1)
Sb	0.20(10)	Au^c(100)−(5×20)	−0.28(1)
Te	−0.46(10)	Au^c(100)−(1×1)	−0.38(1)
SiO_2	1.2(1)	Au^c(110)	−0.35(1)
Al_2O_3	1.1(1)	Au^c(111)	−0.35(1)

注：a.b.c 系文献[10]的参考文献 56,55,54,本文略。

3 如何分析穆斯鲍尔谱中“化学结合金”的参数问题

王玉明同志文中“相对于自然金(Au^0)的较小的同质异能位移−1.2±0.1mm/S 而言，较大的+3.65±0.05mm/S 所代表的应是 S 电子数更少的正离子金”。并由此导出了 Wagner 等提出的“化学结合金”或“结合金”应是正离子金的结论。这种分析与已有的穆谱资料是相悖的。

已有的穆谱数据[13]说明 CsAu 中 Au^- 的同质异能位移相对金属金为＋8.22—＋8.35mm/S。KAu，KAu_2，$NaAu_2$，LiAu 等化合物中金的同质异能位移均在 3.02−5.64mm/S 之间，见表 3、图 4。这些碱金属-金化合物中金呈负价态已为各种物理及化学方法从多方面证实[12,13]。显然，大于自然金(Au^0)的同质异能位移并不一定代表正离子。

另外，王玉明等同志提出 F.E Wagner 等人根据毒砂和黄铁矿精矿中金的穆谱分析提出之“‘化学结合金’可能即为金的碲化物中的离子金”。我们认为这也是没有实验及地质依据的。提出化学结合金的 Wagner 和 Friedl 等人[14]已对 $AuTe_2$ (calaverite)，$Au_2Ag_{0.8}Te_2$ (krewnerite)，$AuAgTe_4$(sylvanite)等 7 种已知的金的碲化物进行过穆谱分析，其同质异能位移为−0.78−＋1.67mm/s，明显不同于黄铁矿和毒砂精矿中的＋2.49—＋3.62mm/s，即“化学结合金”，详见表 4[14]。而且，众所周知，微细浸染型(卡林型)金矿的典型元素共生组合是 Au-As-Sb-Hg-Tl。根据所查阅到的我国黔滇桂三省交界地区卡林型金矿的矿石分析及地球化学资料，碲含量均在分析灵敏度之下，产出碲的独立矿物的可能性是极小的。因而根据目前资料提出化学结合金应属碲化物也是无根据的。

至于元素电负性问题，目前计算电负性有多种方法，电负性数值也不尽相同。L. Pauling 的电负性标度给出的是元素相对电负性，以锂的电负性为 1，氟的电负性为 4(现校正为 3.98)而比较得出的。在 L. Pauling 的基础上又有许多人作过更精确的计算。王玉明等同志文中引用 Allred-Rochow 电负性是由 $F=\frac{Z^{*}\cdot e^2}{r^2}$ 计算得到的电负性值是绝对值，它和 Pauling 的相对电负性性质是不同的，但是它们之间有线性关系，能较好吻合，只在某些元素上略有差异。金的 Allred-Rochow 电负性值与 Pauling 电负性恰好属于差别较大之列，需进一步探索。尽管如此，目前多数化学、地球化学以及理论计算中仍采用 Pauling 的相对电负性数据或是在其基础上

发展了的计算结果。特别是在光电子能谱学的理论计算中，中外学者均用 Pauling 电负性数据为依据[3,5]。我们倾向于用相对电负性进行一些理论探讨。

表 3　碱金属-金化合物的^{197}Au 穆谱资料[13]

Table 3　^{197}Au Mossbauer Data for Alkali-Metal-Gold compounds[13]

		δ (mm s^{-1a})	△ (mm s^{-1})	半高宽 (mm s^{-1b})	面积比
(2,2,2-crypt-Cs)Au		7.34(5)		2.2(2)	
(2,2,2-crypt-Rb)Au		7.34(4)		2.0(1)	
(2,2,2-crypt-K)Au		7.55(5)		1.8(1)	
CsAu		8.22(2)		2.01(5)	
CsAu		8.35(6)		2.06	
RbAu		8.00(3)		1.93(7)	
RbAu		8.07(1)		2.06	
$RbAu_n$[c]		4.52(2)	4.41(2)	2.16(3)	
KAu	site 1	4.39(5)	4.32(4)	1.7(1)	0.29
	site 2	5.64(4)	4.46(2)	2.12(7)	0.71
KAu_n[d]		4.40(2)	4.31(1)	2.43(3)	
KAu_2	site 1	3.13(3)	3.45(1)	2.26(4)	0.82
	site 2	4.10(6)	3.95(6)	2.0(1)	0.18
KAu_2[e]	site 1	3.26(2)	3.22(4)	2.31(4)	0.85
	site 2	3.56(5)	5.1(1)	1.9(1)	0.15
"NaAu"[f]		5.32(2)	4.24(1)	2.12(3)	
$NaAu_2$[g]		3.02(1)	3.67(1)	2.66(2)	
LiAu		4.57(1)	2.69(1)	2.64(2)	
$Li_{1.1}Au_{0.9}$	site 1	4.88(1)	2.61(2)	2.64(2)[h]	0.78
	site 2	4.93(2)			0.22

注：a 为相对金属金的同质异能位移；b 为半峰宽；c 为 $RbAu_n$，$n=1.7(1)$（化学分析）；d 为 KAu_n，$n=1.7(1)$（化学分析）；f 为"NaAu"，系指加热两个月的钠和金反应的熔体混合物中的富金组分；g 为 $NaAu_2$：$GK_{11}=1.11(1)$；h 系设两部分相等的线宽。

表4 一些金的合金、金矿物和黄铁矿、毒砂-金矿石中测出之结合金的^{197}Au穆斯鲍尔参数[14]

Table 4 ^{197}Au Mossbauer parameters of some gold alloys, of gold minerals, and of the combined gold observed in pyrite and arsenopyrite gold ores[14]

物质	IS(mm/s)	QS(mm/s)	f/f_{Au}	RI(%)
金属金及金的合金				
Au	−1.22(1)	—	1.00	100
$Au_{0.01}Ag_{0.99}$	+0.68(1)	—	0.95(2)	100
$Au_{0.01}Cu_{0.99}$	+2.76(2)	—	1.33(2)	100
金矿物				
$AuTe_2$(calaverite)	+1.97(3)	2.43(3)		63(2)
	+0.42(4)	1.77(5)		27(2)
$Au_{0.2}Ag_{0.8}Te_2$(krennerite)	+1.54(2)	2.75(2)		63(2)
	+0.14(4)	2.08(6)		27(2)
$AuAgTe_4$(sylvanite)	+1.71(1)	2.64(2)		91(1)
	−0.78(7)	1.01(14)		09(1)
$AuCuTe_4$(kostovite)	+1.61(1)	2.56(2)		85(1)
	+0.15(2)	2.01(3)		15(1)
$(Au,Sb)_2Te_3$(montbrayite)	+1.48(1)	2.31(2)		58(1)
	+0.57(2)	1.90(2)		42(1)
Ag_3AuTe_2(petzite)	+1.19(2)	4.56(4)		100
Ag_3AuSe_2(fischessreite) *	+1.20(1)	4.96(1)		100
Ag_3AuS_2(uytenbogaardtite) *	+1.60(1)	5.42(1)		100
$Pb_5Au(Te,Sb)_4S_{5-8}$ (nagyagite)	+1.67(1)	3.56(1)		100
$AuSb_2$(aurostibite)	+2.33(2)	—		100
$TlAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$(criddleite)	+2.36(1)	—		100
Au_2Bi(maldonite)	+0.07(1)	3.31(2)		100
精矿中金(只包括非金属组分)				
Au:FeS_2(≈90×10^{-6})	+2.49(5)	—	1.85(35)	91(2)
Au:FeS_2(≈50×10^{-6})	+3.13(9)	—		100
Au:FeS_2(≈100×10^{-6})	+3.49(7)	—	1.64(30)	100
Au:FeS_2(≈400×10^{-6})	+4.01(6)	—		34(2)
Au:FeAsS(≈160×10^{-6})	+3.28(5)	—		100
Au:FeAsS(1800×10^{-6})	+3.53(1)	—	1.45(4)	100
Au:FeAsS(≈150×10^{-6})	+3.62(3)	—	1.46(6)	100
Au:FeAsS(6400×10^{-6}) *	+3.62(2)	—		77(1)

注:IS为相对金属铂源的同质异能位移;QS为电四极分裂;f/f_{Au}为相对于金属金的无反冲因子;RI为相对强度(面积)。

* 为合成样品;精矿产地略。

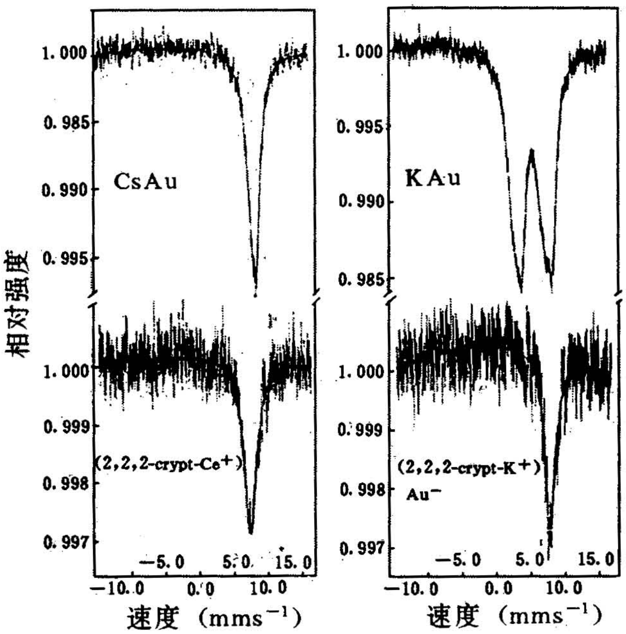

图 4　CsAu,KAu,(2,2,2-crypt-Cs$^+$)Au$^-$和(2,2,2-crypt-K$^+$)Au$^-$,4.2K 的^{197}Au 穆斯鲍尔谱[13]

Fig. 4　Gold-197 Mössbauer spectra of CsAu, KAu,(2,2,2-crypt-Cs$^+$)Au$^-$, and (2,2,2-crypt-K$^+$)Au$^-$ at 4.2K[13]

引用者注:2,2,2-crypt 指六氧二氮双环十八烷阳离子隐蔽剂

Note by the quoter: 2,2,2-crypt is $C_{18}H_{36}N_2O_6$, Hexaoxadiaza bicyclo hexacosane cation crypt

参 考 文 献

1 李九玲,冯大明,亓锋,张桂兰. 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—77.

2 王玉明,季寿元,丘第荣. 含金硫化物矿物中不可能存在负价金. 地质论评,1996,42(5):405—409.

3 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京:国防工业出版社,1992. 49—69,150—158,508 页.

4 Uwamino Y, Ishizuka T and Yamatera H. Charge correction by gold deposition onto non-conducting samples in x-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1981, 23:55—62.

5 刘世宏,王当憨,潘承璜. X 射线光电子能谱分析. 北京:科学出版社,1988. 24—53,84—89,296 页.

6 Citrin P H, Wertheim G K. Surface-atom X-ray photoemisson from clean metals: Cu, Ag and Au. Physical Review B, 1983, 27(6):3160—3175.

7 王广厚. 团簇物理的新进展,物理学进展,1994,14(2):121—172.

8 刘韩星. 原子簇电子结构的理论与实验研究. 武汉工业大学学报,1993,15(4):138—144.

9 Wertheim G K. Core-electron binding energies in free and supported metal clusters. Z, Phys. B—Condensed Matter, 1987, 66:53—63.

10 Mason M G. Electronic structure of supported small metal clusters. Physical Review B, 1983, 27(2):748—762.

11 Kuiren W, Z Youqin. Invisible gold in sulphide ores of the Jinya Carlin-type gold deposit, South China. Resource Geology Special Issue, 1993, 16:314—318.

12 李九玲,冯大明,亓锋,张桂兰. 化合物 KAu$_5$中金呈负价态. 科学通报,1994,39(22):2050—2054.

13 Batchelor R J, Birchall T, Burns R C. Gold^{197} mossbauer 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—2015.

14 Friedl J, Wagner F, Wang N. ^{197}Au, ^{57}Fe and ^{121}Sb Mössbauer study of gold minerals and ores. Hyperfine Interactions, 1992, 70: 945—948.

COMMENT ON " NO NEGATIVE VALENCE GOLD IN Au-BEARING SULFIDE"

——A Discussion with Wang Yuming et al.

Li Jiuling[1], Feng Daming[2], Qi Feng[1] and Zhang Guilan[1]

Abstract

Pure metal gold is a common standard material for energy calibration and the peak of Au $4f_{7/2}=84.0$eV is usually used as a standard of binding energy in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A lot of detailed research work and experimental data on gold were accumulated in XPS, including the accurate experiments for charge correction by gold, the surface core-level shifts of gold and gold metal-cluster core-level shifts. In light of the basic concepts of XPS and the above-mentioned data, the authors demonstrate that the arguments "the W (the binding energy) of a native gold particle with a radius of nearly 500 nm is close to 83 eV" and "So, there is also directly proportional relationship between W and the redius (R) of the metal particle" by Wang Yuming et al. in the "No negative valence gold in Au-bearing sulfide" cannot hold water. These data indicate that the binding-energy Au $4f_{7/2}=82.5-82.9$ eV (the shifts are over-1.1 eV relative to Au^0), reported by the authors, of Au-bearing sulfides could not be caused by fine-grained native gold, e.g. 0.5—1 μm in size, detected by TEM, nor was due to the surface core-level shifts of gold or gold metal clusters suported on carbon, SiO_2, Al_2O_3 etc. Up to now the best explanation for the negative binding energy shift >1.1 eV is still the existence of the negative charge state of gold in sulfides. Moreover, the ^{197}Au Mössbauer spectrum data on gold minerals, Au-bearing sulfides and alkali-metal-gold compounds indicate that the "combined gold" in pyrite and arsenopyrite with +3.65±0.05 mm/s IS (the isomer shift) could not be imagined as the cation of gold or a telluride of gold suggested by Wang Yuming et al.

Key words: surface core-level shift of gold, cluster core-level shift of gold, Au-bearing sulfide minerals, binding energy shifts of gold in sulfide, negative charge state of gold

作 者 简 介

李九玲，女，生於1941年，天津市人。1964年毕业於北京地质学院地球化学专业，1990年获德国自然科学博士。现任中国地质科学院矿床地质研究所研究员。多年来从事实验矿物学研究。通讯处：北京市百万庄路26号中国地质科学院矿床地质研究所，邮政编码：100037。

Note: 1. *Institute of Mineral Deposits, CAGS, Beijing*

2. *Department of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing University of Science and Engineering, Beijing*