

天然 PbS (方铅矿) 的远红外反射光谱

毛念新 叶红娟 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

胡志宏 罗安湘

(南京大学地球科学系, 江苏, 南京, 210008)

摘要 研究了天然形成的方铅矿的远红外反射光谱中低频端 Plasmon 反射边产生的物理原因, 并根据不同反射边的斜率与样品中所含杂质量的相关性, 定性解释了不同样品中不同杂质组份和结构上的特点对 Plasmon 反射边的影响. 又根据不同杂质的正负相关性在自然成因上的因果关系, 证明了从反射光谱特性中获得对矿物成因有一定指导意义的信息的可行性.

关键词 天然 PbS(方铅矿), 远红外反射光谱, 等离子体反射边.

引言

PbS(方铅矿) 是一种窄禁带半导体材料, 对它已开展了广泛的研究, 并用于制作近红外波段的辐射探测器. 然而作为天然形成的晶体材料, 其矿物物理学方面的研究工作并不多^[1], 尤其作为硫化物矿物族的一类, 其红外光学性质没有得到深入的研究^[2].

PbS(方铅矿) 是自然界有色金属矿床中广为出现的硫化物矿物, 其带间跃迁光吸收限约为 0.37 eV^[3], 常常由于含有一些贵金属元素, 因而是许多地质工作者感兴趣的载体矿石矿物之一. 不仅如此, 还由于其硬度小, 冶炼加工容易, 又常含有许多可被综合利用的元素, 因此有较高的经济价值. 然而自然界的形成环境比人工合成环境要复杂得多, 因此其组分特点各有不同^[4,5], 红外光谱方法可能是研究这方面特点的有效方法之一. 类似本文的工作在国内外还未见报道. 本文从远红外反射光谱方法着手, 作了一些探索性的工作, 并取得一些可能有实际指导意义的结果.

1 样品的制备和实验结果

本文样品均采自河南小秦岭金矿区的矿坑内, 编码中前置数字 1, 2 表示位于矿体顶

部, 3 表示位于矿体的中部, 9 表示无矿化的部位, 31, 23 为未知矿化度的部位. 8 个样品的化学组份分析如表 1 所示. 样品中除 31 和 9 号为坑道内的晶形较大、自形性高的单晶外, 其余均为不同程度的多晶集合体.

表 1 不同样品的部分杂质含量表 ($\times 10^{-6}$)
Table 1 The contents of some impurities in the samples

原编号	样品号	Mg	Bi	Ga	K	Nb	Ag
31-4	1	188.48	4.52	3.44	195.21	0.11	170.00
31-3	2	110.34	21.66	3.53	194.97	0.31	280.00
9-4	3	81.31	67.88	2.58	173.32	0.76	320.00
23-11	4	84.21	109.01	—	—	—	330.00
1-7	5	68.29	14.66	3.88	143.70	0.84	300.00
2-J1	6	62.62	103.03	4.10	253.56	0.93	340.00
3-6	7	45.42	392.56	4.96	365.00	0.70	—
23-10	8	49.42	1924.7	8.25	455.76	1.75	500.00

样品是从矿石中选取截面尽可能大的方铅矿矿石通过机械切割和抛光而成. 实验采用 Nicolet-200SXV 型傅里叶变换红外光谱仪, 在入射角为 30° 和室温约 300 K 条件下测量, 所得结果如图 1(a)、(b) 所示. 由图 1 可见, 虽然不同样品的总体结构是相似的, 但仍有较大的差异, 表现在高频端反射比较小, 且在实际波数范围内近乎趋于一个常数, 而在低波数端随着波数的减小, 不同的样品反射比上升幅度不同, 反射线形的斜率很不一样, 并且各样品的反射比极小值的大小和线形也很不相同.

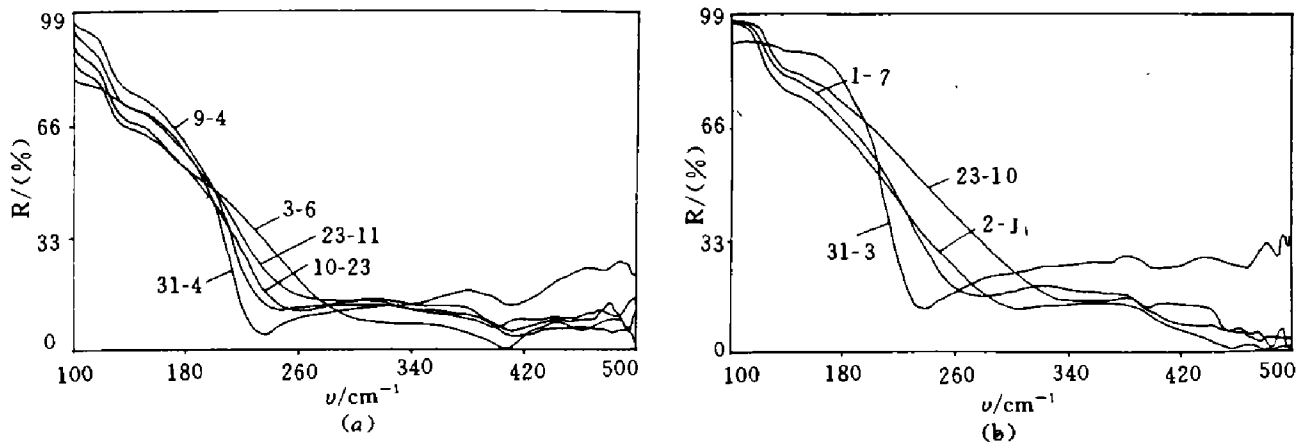


图 1 不同方铅矿样品的室温 (300 K) 远红外反射光谱
Fig. 1 The far-infrared reflectance spectra of different PbS samples at room temperature (300 K)

2 原理及讨论

2.1 方铅矿的矿物学特点

样品的产出区具有多旋回, 多期次的构造和岩浆活动强等特点, 因此热液活动比较强烈, 并伴有伟晶岩化和热液蚀变作用 (如钾化、黄铁绢英岩化等). 因此, 样品中的杂质组

成很复杂. 经化学分析含有 Fe、Co、Ni、Cu、Ga、K、Mg、Si、Ge 等 20 多种含量不一的杂质组份, 样品晶形主要呈立方体, 但多有晶面弯曲等现象, 这可能是因为主要含有大量原子半径异于晶格原子的杂质所导致的晶格畸变造成. 解理极为普遍, 并伴有裂开, 中间常充填一些共生矿物的微小颗粒.

方铅矿有典型的 NaCl 晶体结构, 杂质的存在态主要形式有: (1) 填隙式: 主要为小半径的离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等, (2) 替位式: 主要是半径相近的同型离子如 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 等, 这些杂质的存在加之后期构造应力活动, 使样品的晶格缺陷较多, 造成周期性的格子构造的破缺, 同时大量的杂质造成样品具有较高的电荷载流子浓度, 室温时测得样品的电阻很小, 仅为几个到几十个 Ω 不等.

2.2 方铅矿的反射光谱

由于室温时方铅矿矿物样品具有较高的载流子浓度, 对远红外波段, 其反射行为主要取决于简并载流子的集合振荡, 这种集合振荡所产生的电极化率 χ_e 将对介电常数产生重要贡献^[6], 并在反射光谱图上掩盖掉光学声子模的反射峰. 但当存在较多的杂质离子和晶格缺陷时, 由此造成的周期性晶格破缺和散射会对简并载流子集合振荡的阻尼和光响应滞后产生影响. 主要由载流子集合运动决定的方铅矿矿物样品的介电常数可表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(i + \omega\tau)} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p \omega}, \quad (1)$$

式 (1) 中

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N \cdot e^2}{m^* \varepsilon_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \tau = \frac{1}{\gamma_p},$$

ω_p 为简并载流子气的集合振荡频率, τ 为表征集合振荡的弛豫和位相滞后时间常数, γ_p 为宏观弛豫参数. 样品的反射率可以表示为折射率 (n) 和消光系数 (k) 的函数:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2)$$

根据以上数学关系可以推测, 在 τ 很大, 即 γ_p 很小时, $\omega > \omega_p$ 的频区内存在一个 R_{\min} , 而 $\omega \leq \omega_p$ 时存在一个 $R \approx 1$ 的反射区, 并且 R_{\min} 对应的 ω_{\min} 与 ω_p 之间频率差距很小, 在反射线形上形成一个陡峭的反射边, ω_{\min} 可近似表示为

$$\omega_{\min} = \omega_p \left(\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{\infty} - 1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

从式 (3) 可看出, 在 τ 很小, 即弛豫 γ_p 很大时, γ_p 与 ω_{\min} 的关系可以用数值解或拟合方法定性讨论. 通过以上关系选择不同的弛豫参数 γ_p 对反射线形的拟合容易得出, 随着 τ 的减小, γ_p 的增大, ω_{\min} 向着高频方向移动, 而使得反射线形的斜率 V_a 下降 (见图 2), 从我们的样品反射光谱拟合中也可得到证明.

定义

$$V_a = \frac{R_p - R_{\min}}{\omega_{\min} - \omega_p}, \quad (4)$$

由式(4)可见, Va 值是 τ 或 γ_p 的函数:

$$Va = f(\gamma_p), \quad (5)$$

通过对每个样品的反射线形进行计算机拟合, 可发现随着不同样品 γ_p 上升, 反射线形的斜率 Va 下降, 其相应的弛豫参数 γ_p 及斜率 Va 如表 2 所示.

表 2 不同样品反射光谱的拟合 γ_p 值及 Va 值

Table 2 Va, γ_p values fitted from the reflectance spectra of different samples

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
γ_p	31	35	53	95	110	121	132	150
Va	3.94	3.23	2.72	1.71	1.70	1.35	1.11	0.98

由于矿物样品本身具有的组份和结构上的复杂性, 一定程度上只能考虑其综合效应, 大量的杂质种类及不同含量使得方铅矿有较高的电荷载流子浓度, 这些自然杂质不仅有可作为施主的 Ga 等, 也有可作为受主杂质 K、Ag 等. 从总体看, 几个样品的 ω_p 都比较接近, 即具有相近的载流子浓度 N , 但可能由于多种散射机制的综合贡献不同, 不同样品的 γ_p 差距很大, 可认为方铅矿矿物样品有以下几种散射机制对弛豫时间 τ 有重要贡献: (1) 电离杂质和中性杂质的散射; (2) 缺陷的散射, 原子半径差距较大的杂质或者矿物在形成期间或期后的构造应力极易造成周期性格子构造的破缺, 从而引起形变势对载流子集合运动的散射弛豫; (3) 声子的散射; (4) 载流子散射, 众多的杂质品种中既有施主又有受主杂质, 因此势场中动量相反的两性性质载流子的散射也会引起其集合运动的相位弛豫; (5) 其它散射机制. 因此总的弛豫时间常数 τ 可表示为和的形式:

$$\gamma_p = \gamma_{pc} + \gamma_{pi} + \gamma_{pd} + \gamma_{pl} + \dots, \quad (6)$$

或者

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_l} + \dots, \quad (7)$$

根据 γ_p 值与杂质含量或总含量的相关性可得出, 不同样品中的 γ_p 值也与杂质的含量有密切的关系. 即影响 γ_p 值变化的可能的主要原因为样品中的杂质以及杂质引起的散射机制对集合振荡弛豫的贡献 (见图 2).

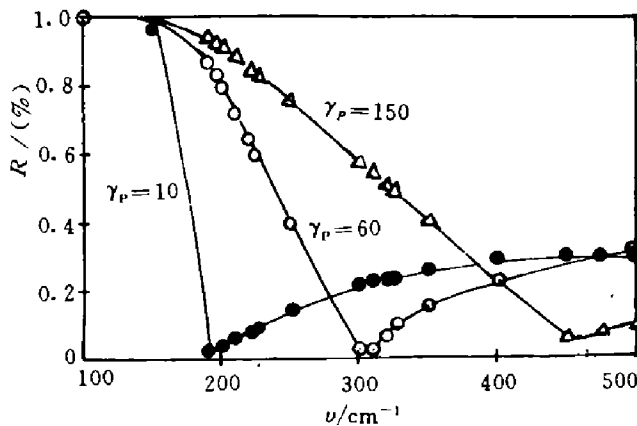


图 2 不同弛豫情况下的等离子体反射线形
Fig. 2 The reflectance shapes of plasmon under different γ_p

2.3 不同样品 Va 值与杂质含量的相关性

不同样品的杂质含量与 Va 值作相关性图如图 3 所示, 由图 3 可见, 随着杂质总量的增加, 相应的 γ_p 增加, Va 值减少, 矿物学研究已表明^[4], 方铅矿中杂质的含量增加导致晶格缺陷的增加, 这些似可与上述结果相符合. 此外由反射光谱量化出的 Va 值与杂质含量上的相关性有一定成因上的指示意义, 即 Va 值可以通过和方铅矿矿物样品中杂质含量

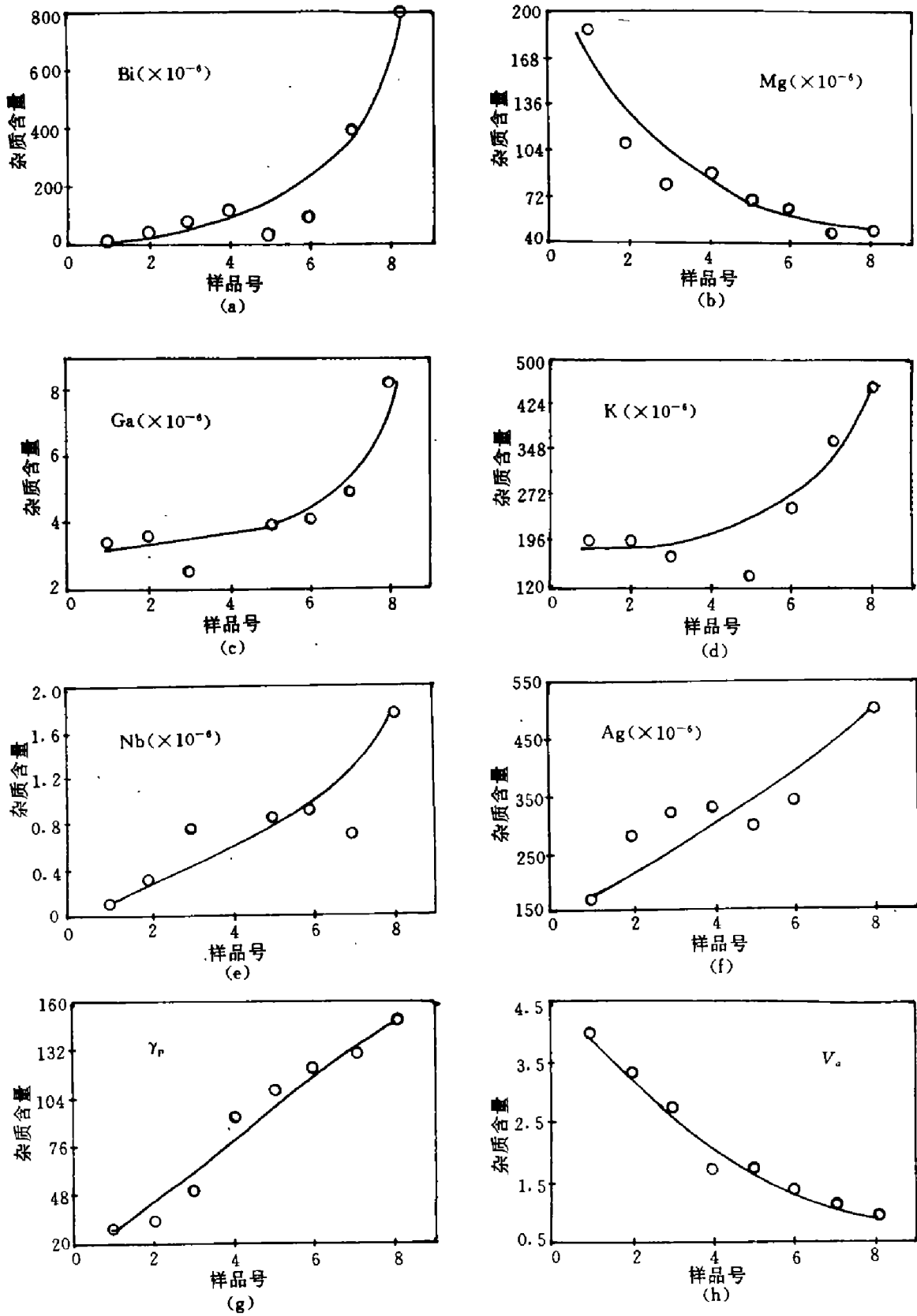


图 3 γ_p , V_a 值与相应样品的杂质含量相关性图

Fig. 3 The relation between γ_p , V_a values and the contents of different impurities

上的正、负相关性来指示相对的形成温度、矿化蚀变的强度. 而 V_a 值从实验上是相对比较容易获得的.

从图 2 可以看到, Bi、Ag、Ga、K、Nb 与 Va 值有负的相关性趋势, 而 Mg 与 Va 值呈正的相关性趋势, 通过前面讨论已经知道 γ_p 和 Va 值的负相关性物理原因, 所以相应地 γ_p 与 Bi、Ag、Ga、K、Nb 呈正相关性而与 Mg 呈负相关性. 地球化学上的理解是: Bi 和 Ag 可以认为来源于方铅矿中的硫铋银矿残余, 因为高温 ($T > 350^\circ\text{C}$) 时, 它与方铅矿可形成完全类质同象的混晶, 在 $200^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$ 时形成有限类质同象替代, 而当 $T < 200^\circ\text{C}$ 时则发生出溶, 而以分子团或微小镶嵌颗粒存在方铅矿矿物样品中. 因此方铅矿中的 Bi 和 Ag (硫铋银矿) 含量由高到低可表示矿物形成时的温度由高到低, 相应地说明, Va 值越大, 成矿的温度则越低, 反之则越高. 而根据 Ga、K、Nb 具有相似的地球化学行为, 都可与方铅矿形成时围岩蚀变 (如钾长石化) 相联系, 根据围岩蚀变随温度下降变化的序列为: 钾长石化 \rightarrow 黄铁绢英岩化 \rightarrow 硅化 \rightarrow 碳酸盐化等, 可推知这些杂质的含量也表示热液蚀变的温度或强度, 其 K 等杂质含量高表示蚀变温度高, 热液蚀变强, 相应地使围岩暗色矿物阳离子如 Mg、Fe 等元素被活化转移而在矿物中含量降低; 反之, 则表示相应的作用随温度降低依以上顺序而变化. 这种相关性的趋势和 Bi、Ag 与 Va 值的相关性结果是完全一致的. 说明此 Va 值不仅可表示形成温度高低, 而且可间接地与围岩蚀变、热液作用强度相关联.

此外 Va 值与 Mg 杂质含量的正相关性或 γ_p 与 Mg 含量负相关性可以从晶体结构上解释, 相比于主晶原子来说, Mg^{2+} 具有较小的半径, 因此一定程度上 Mg 的存在可纠正畸变晶格的, 使得晶体趋于有序化, 而不是被大量大半径杂质造成较多的晶格畸变和缺陷, 即 Mg^{2+} 的存在可能会降低样品晶体的缺陷浓度. 造成总的弛豫 γ_p 下降, τ 变大, Va 值也变大.

通过与该区矿床矿物学研究结果比较发现, 我们的这些相关性结论与当地地质科研部门得出的结果是基本相似的. 即本文的 Va 值似乎可用于指示矿物的形成相对温度. 从实际情况看, 9 号坑道没有矿化, 相应的 Va 值很大, 3 号部位为矿体中部, 其相应的 Va 值较小, 1、2 号坑道为矿体的边缘, 其 Va 值介于其中. 即似可以说 Va 值小, 则形成的温度高, 反之则可能温度低. 根据这一规律, 我们似乎可初步判断: 23 号坑道由于其 Va 值低, 其形成的温度较高, 而 31 号坑道由于 Va 值大, 其形成温度低. 但金的矿化好坏并不完全与之对应, 因为金的矿化有一定的理想温度范围 ($180\sim 220^\circ\text{C}$), 这一工作的定量研究还有待进一步的深入研究.

3 结论

本文通过测量天然方铅矿的远红外反射光谱, 讨论了其低频端 Plasmon 反射边的物理起源, 对不同样品的弛豫参数 γ_p 及 Plasmon 反射边的斜率作了一定的探讨. 并结合相应的杂质含量分析结果, 讨论了它们之间的相关性特点以及它们所具有的成因指示意义, 利用推算出的 Va 值似乎不仅可以定性地指示矿物的形成温度, 还可以同相应的热液蚀变强度和类型相联系, 且对未知矿化度部位样品的 Va 值进行了分析, 探讨了其形成的相对应的温度高低. 其结果对实际也许有一定的指示意义.

参考文献

- 1 Marfunin A.S. *Phys. Miner. Inorganic Materi. An Introd.* Berline: Spring, 1979.361~372.
- 2 马尔富宁 A.C. 矿物的谱学发光和辐射中心. 北京: 科学出版社, 1984.1~2
- 3 Hellwege K.H. *Landolt-Borstein.* 3(17d). Berlin, Heideberg: Springer-Verlag, 1971.248~255
- 4 薛君治, 等. 成因矿物学. 武汉: 武汉地质学院出版社, 1986.7~21
- 5 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985.148~152
- 6 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1993.223~225

STUDY ON FAR-INFRARED REFLECTION
SPECTRA OF NATURAL PbS

Mao Nianxin Ye Hongjuan Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Hu Zhihong Luo Anxiang

(Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

Abstract The natural mineral PbS samples were studied. The physical reasons of the plasmon reflectance edge at low-frequency are discussed. According to the relations between the slope of plasmon reflectance edge and the contents of natural impurities, the influence of characters of different chemical composition and crystal structures in different samples on the plasmon reflectance edge is explained. And according to the positive and negative correlations among the contents of different impurities in samples with respect to the cause and effect relations of natural formation, the feasibility of obtaining information from far infrared reflectance spectral structures which are usable to indicate the mineral formation conditions is discussed.

Key words PbS (GALENA), far-infrared spectra, plasmon reflectance edge.