

天然闪锌矿矿物学特征与光催化性能

沈 灿, 鲁安怀, 谷湘平

(有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 本文采集了我国 19 个产地的天然闪锌矿进行矿物学和光催化性能研究。样品皆为立方 ZnS 结构, 化学成分变化较大, 其中 Fe 对闪锌矿中 Zn 的替代范围为 0.235%~14.826% (质量分数, 下同), Cd 对闪锌矿中 Zn 的替代范围为 0.133%~1.576%。闪锌矿中 Fe 含量由低到高, 导致颜色由浅变深直至呈黑色, 半导体禁带宽度由大变小, 估算获得天然闪锌矿的禁带宽度范围为 3.18~2.28 eV, 明显低于纯 ZnS 禁带宽度 3.68 eV, 光催化响应均在可见光范围。验证光催化实验结果表明含 Fe 较低、含 Cd 较高的天然闪锌矿可见光催化还原降解甲基橙的效果较佳, 如可见光下 1 g/L 闪锌矿样品 (含铁 4.262%, 含镉 1.576%) 对 30 mg/L 甲基橙催化反应 4 h 后的脱色降解率达到 82.11%。天然闪锌矿中 Fe 含量影响着禁带宽度和光响应范围, Cd 含量影响着光催化性能, 为高附加值开发利用贱金属资源天然闪锌矿提供了科学依据。

关键词: 天然闪锌矿; 禁带宽度; 光催化性能; 降解甲基橙

中图分类号: P579; P578.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0807-10

Mineralogical characteristics and photocatalytic properties of natural sphalerite

SHEN Can, LU An-huai and GU Xiang-ping

(Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: All sphalerites from 19 ore deposits were crystallized in cubic phases with various chemical compositions. The substitution of Fe element for Zn ranges from 0.235% to 14.826%, while the substitution of Cd element for Zn ranges from 0.133% to 1.576%. With the change of the Fe element from low to high, the color of natural sphalerite becomes darker and eventually becomes black, and the band gap, which was narrow than pure ZnS, was reduced from 3.18 eV to 2.28 eV, with all response in visible light excitation. The photocatalytic performance indicates that the sample with both lower Fe content and higher Cd content shows the highest activity to degrade Methyl orange (MO). For example, the degradation of MO (30 mg/L) with efficiency reached 82.11% under visible light irradiation for 4 h by natural sphalerite with Fe 4.262% and Cd 1.576% (1 g/L). The Fe content in sphalerite contributed to the band gap value and the range of light spectrum responses, while Cd content affected photocatalytic properties. The results obtained by the authors provide the scientific basis for the profitable utilization of base metal resources like natural sphalerite.

Key words: natural sphalerite; band gap; photocatalyst properties; degradation of MO

Fund support: National Key Basic Research Program of China“973” Program (410020010)

收稿日期: 2017-03-20; 接受日期: 2017-10-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(410020010)

作者简介: 沈 灿(1991-), 女, 汉族, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业, E-mail: 779670260@qq.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), E-mail: ahlu@pku.edu.cn。

矿物光催化性能属于矿物的重要环境功能。ZnS 是一种优良的宽禁带半导体材料 [$E_g = 3.68 \text{ eV}$ (Khosrav *et al.*, 1995)], 国内外竞相开展使用不同方法合成 ZnS、掺杂改变其光学性质 (Chantada-Vázquez *et al.*, 2016)、力学性质 (Gi-Woo *et al.*, 2016) 和光催化性质 (Chang *et al.*, 2015) 等的研究。目前主要通过掺杂过渡金属离子 (Chauhan *et al.*, 2013)、贵金属沉积作为催化剂 (Choi *et al.*, 2016)、合成复合半导体 (Hu *et al.*, 2016) 以及掺杂稀土元素离子 (Hanifehpour *et al.*, 2016a, 2016b) 等方法, 拓宽其可见光吸收范围, 提高催化效率。但合成 ZnS 的方法本身需要特定的设备、特殊的有机物化合物催化剂、高温条件或稀缺的金属资源等, 加大了生产成本, 限制了工业化开发利用。天然闪锌矿含有丰富的杂质元素, 特别是 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 等离子是掺杂合成 ZnS 改变其光催化性能的主要元素 (Chauhan *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2016)。且已有研究表明天然闪锌矿可有效光催化降解甲基橙 (Li *et al.*, 2009), 且在可见光下可还原重金属离子 Cr^{6+} (Li *et al.*, 2006) 和降解卤代烃 (Yang *et al.*, 2011) 等。我国天然闪锌矿产地众多, 资源丰富, 复杂地质作用下形成了特异的闪锌矿矿物学特征, 天然样品孕育有优良的可见光催化性能。

本文旨在通过系统研究我国多个产地天然闪锌矿矿物学特征, 探讨天然闪锌矿半导体特性及其影响因素, 应用可见光催化降解甲基橙实验, 遴选天然闪锌矿可见光光催化性能, 为高附加值开发利用天然闪锌矿贱金属资源提供科学依据。

1 实验方法

天然闪锌矿样品主要采自湖南黄沙坪、柿竹园、宝山、水口山、锡田、花垣和汝城走马坪铅锌矿, 广东大宝山、凡口和一六铅锌矿, 广西拉么锌铜矿和大厂铅锌矿, 江苏栖霞山铅锌矿, 河北蔡家营铅锌银矿, 陕西峰崖铅锌矿, 内蒙古黄岗铅锌矿, 青海虎头崖铅锌矿、新疆阿希塔北铅锌矿和西藏扎西康铅锌矿等地。

将所采集的闪锌矿矿石磨制成光薄片, 用于矿物学观察和电子探针的测试。以其化学成分的差异挑选出不同产地化学成分各异的闪锌矿单矿物, 研磨成粉末得到平均粒径为 $60 \mu\text{m}$ 的颗粒, 进行紫外-可见漫反射吸收的测试及光催化实验。催化所用的甲基橙和抗坏血酸等试剂购于湖南长沙升华科研

所。

利用偏光显微镜 (Leica DM2500P) 观察闪锌矿内部结构和伴生矿物, 特别关注是否存在固溶体出溶和生长环带现象。物相鉴定使用 X-射线原位分析仪 (Rigaku Rapid IIR), 测试电压 40 kV, 电流 250 mA, X 射线源为 Cu 的 $K\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 射线, 2θ 范围为 $22^\circ \sim 80^\circ$ 。样品化学成分由中南大学地球科学与信息物理学院电子探针室 Shimadzu EPMA-1720 型电子探针获得。紫外可见漫反射谱 (Shimadzu UV-2450) 实验由中南大学化学化工学院实验室完成, 以 BaSO_4 为标样测定各样品的光吸收性质。所有实验均在常温下进行。

以已有的闪锌矿催化甲基橙的实验条件为基础 (李艳等, 2007), 实验的设计条件及步骤为: 将 1 g/L 的光催化剂、 30 mg/L 的甲基橙及 0.01 M 的空穴捕获剂抗坏血酸在双层石英烧杯中混合均匀, 先于暗室中放置 2 h, 每隔半小时取溶液离心, 测定甲基橙吸光度, 观测溶液是否达到吸附平衡。待溶液吸附平衡后, 通冷却水, 保持溶液反应温度, 并打开光源 (500 W 氙灯), 反应一定的间隔时间后取反应液 4 mL , 高速离心 5 min 后, 测定其吸光度。整个实验中保持匀速磁力搅拌, 使催化剂均匀分散在溶液中, 并且温度维持 27°C 、 $\text{pH} = 3.5$ (加入抗坏血酸后)。利用分光光度计 (2600UV/vis) 在 503 nm 处测定甲基橙的吸光度。甲基橙脱色率 $D(\%)$ 可表示为:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

其中 $C_0(\text{mg/L})$ 表示甲基橙原始浓度; $C_t(\text{mg/L})$ 表示吸附或光催化反应一段时间后的浓度; A_0 表示甲基橙原始测定的吸光度; A_t 表示吸附或光催化反应一段时间内测定的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 闪锌矿产出特征

在我国代表性的岩浆热液型、矽卡岩型、陆相火山岩沉积型和层控型铅锌矿床中, 系统采集到天然闪锌矿样品。获得的闪锌矿颜色丰富, 主要为黑色、黑褐色、褐色、红褐色、黄褐色、黄色和浅黄色等。致密块状黑色闪锌矿常见大量黄铁矿集合体 (HSP), 部分被后期方解石穿插呈团块状 (CJY2)。条带状黑褐色闪锌矿与方铅矿和石英交替产出 (ZXK1), 团块状褐色闪锌矿被脉状毒砂和黄铁矿穿插 (ZXK2)。

红褐色闪锌矿在所有样品中占据最多,样品纯度最高,一般为致密块状或致密浸染状。浅黄色花斑状样品少见(HY)。天然闪锌矿样品根据其颜色、伴生矿物组合关系主要分为4个类别。

第1种黑色-黑褐色铁闪锌矿,形成于高温热液阶段,多呈他形粒状晶,自形程度很低,常被其他矿物穿插交代呈不规则状。伴生矿物主要有大量的黄铁矿、毒砂和磁黄铁矿,形成闪锌矿-(黄铜矿)-黄铁矿-毒砂-磁黄铁矿矿物组合(图1a)和闪锌矿-黄铁矿(大量)-(毒砂)组合(图1b)。或可见大量的黄铜矿呈不规则状、脉状、乳滴状(图1c)排列,无方铅矿

共生。

第2种为褐色-红褐色含铁闪锌矿,形成于中高温-中温热液阶段。有他形、半自形以及自形晶粒状晶体,透射光下可见四面体聚形晶,以黑色-红褐色为主的杂色环形条带(图1h)。闪锌矿可充填交代早期形成的磁铁矿,赤铁矿、黄铜矿等矿物。典型的矿物组合有闪锌矿-磁铁矿-赤铁矿-(毒砂-黄铜矿-黄铁矿-方铅矿)(图1d)和闪锌矿-黄铁矿(细粒他形黄铁矿穿插环绕在闪锌矿颗粒四周)(图1e)或典型的闪锌矿-黄铁矿-黄铜矿-方铅矿组合。闪锌矿单颗粒质地纯净。

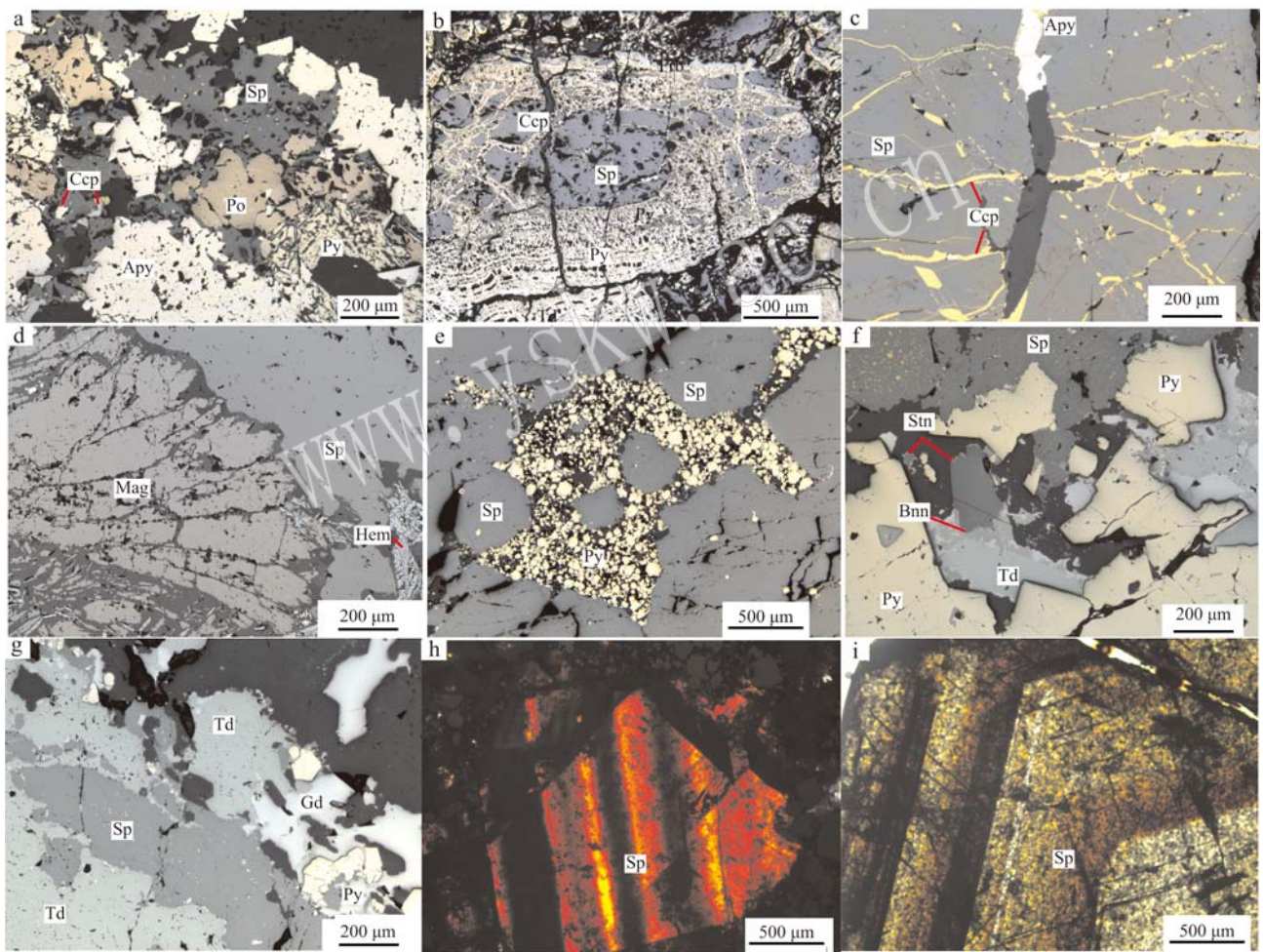


图1 与天然闪锌矿伴生的矿物组合镜下照片(-)

Fig. 1 Photomicrographs showing petrographic aspects of the samples (-)

a—闪锌矿(Sp)-黄铜矿(Ccp)-黄铁矿(Py)-毒砂(Apy)-磁黄铁矿(Po)矿物组合; b—闪锌矿被大量胶状黄铁矿包裹; c—闪锌矿中的黄铜矿病毒及黄铜矿细脉; d—“平板状,放射状”磁铁矿(Mag)和赤铁矿(Hem); e—圆形细粒状黄铁矿环绕于闪锌矿裂隙之间; f—闪锌矿-黄铁矿-黝铜矿(Td)-方铅矿(Gn)-车轮矿(Bnn)-黝锡矿(Stn); g—闪锌矿-黝铜矿-黄铁矿-方铅矿组合; h—黑色-红褐色环型条带状闪锌矿; i—黄褐色-黄色环型条带状闪锌矿

a—assemblages of sphalerite-chalcopyrite-pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite; b—sphalerite surrounded by colloidal pyrite; c—details of sphalerite containing chalcopyrite disease and veins; d—“plate-like and radial” magnetite and hematite; e—rounded pyrite filling the fractures of sphalerite; f—assemblages of sphalerite-pyrite-tetrahedrite-galena-bourbonite-stannite; g—assemblages of sphalerite-pyrite-tetrahedrite-galena; h—black-red brown circle banded sphalerite; i—yellow brown-yellow circle banded sphalerite; Sp—sphalerite; Ccp—chalcopyrite; Py—pyrite; Apy—arsenopyrite; Po—pyrrhotite; Mag—magnetite; Hem—hematite; Td—tetrahedrite; Gn—galena; Bnn—bourbonite; Stn—stannite

第3种为灰色系闪锌矿,形成于中温热液阶段,闪锌矿多被较晚阶段形成的方铅矿和硫盐矿物交代呈不规则脉状、条带状。多见矿物组合为闪锌矿-黄铁矿-黝铜矿-方铅矿-(黄铜矿-车轮矿-黝锡矿)(图1f、1g)。

第4种为黄色-黄白色浅色闪锌矿,常形成于浅层低温阶段。多为他形晶集合体,在透射光下,可见无色-黄褐色样品,少数呈以褐色-黄色为主的环带结构(图1i)。可见少量黄铁矿和方铅矿与之共生,矿物组合简单。

2.2 闪锌矿化学成分特征

根据闪锌矿显微镜下特点,在同一个样品中选取多个代表性测点进行电子探针(EPMA)测试,对于具环带状结构的闪锌矿在每条环带内测试连续的点。从测试结果表1中可知,天然闪锌矿的化学组分含量变化复杂,普遍存在的替代离子有过渡金属离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和同族离子 Cd^{2+} 。其中闪锌矿中Fe的变化范围为0.235%~14.826%,Mn的变化范围为0.004%~4.868%,Cd的变化范围为0.133%~1.576%。其他微量元素的含量极少,不做重点讨论。不同闪锌矿样品中各种杂质离子的含量存在明显的差异,不同类型的矿床中闪锌矿的杂质元素有不同的特征,同一类型的不同矿床中闪锌矿的杂质元素亦不同,甚至同一矿床形成于不同阶段的闪锌矿样品中杂质元素也存在较大的差异。

对比不同金属杂质元素与Zn元素的相关关系可知,天然闪锌矿中Fe、Mn元素的含量随Zn元素含量的升高而降低,呈负相关性,相关系数 $R^2 = 0.984$ (图中投点不包含LM1样品,该样品测试受出溶黄铜矿干扰)。表明 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对 Zn^{2+} 的替代关系明显,图2a亦显示了Fe、Mn元素与闪锌矿颜色的变化关系密切。黑色和黑褐色的闪锌矿中Fe、Mn含量高达14.97%~11.16%,褐色和红褐色闪锌矿中Fe、Mn含量多在7.15%~5.44%之间,而灰色和黄色-黄白色闪锌矿中Fe、Mn含量多在4%以下。随着Fe、Mn含量的增加,闪锌矿的颜色由浅及深直至黑色,具有不同的矿物伴生组合。不同Fe、Mn元素含量对应的不同颜色的闪锌矿也预示了其吸收光谱将会不同。而闪锌矿中另一主要杂质元素Cd的含量不高,也比较稳定,仅YL、BS2-1样品中Cd元素含量明显高于其他样品(图2b)。

黄沙坪样品中Fe含量最高,柿竹园样品中Mn含量最高,一六矿区的Cd含量最高,而拉么矿区1

号样的Cu元素含量最高。各样品的晶体化学式计算表明,不同样品存在S不足或S过剩的现象,可能导致了S空位或Zn空位的存在。闪锌矿样品SZY2、SZY4、HTY、ZXK1和DBS满足 $M/S = 1.00$ (M代表金属原子)的理想分子比,暗示这5个闪锌矿样品表面缺陷可能相对较少。天然闪锌矿化学成分的复杂性,为深入探讨闪锌矿半导体光催化特异性奠定了基础。

2.3 闪锌矿晶体结构特征

在化学成分差异的基础上,挑选出不同矿床化学成分含量不同闪锌矿单矿物进行XRD测试。测试结果表明所有天然实验样品为立方结构,峰型狭窄尖锐,结晶程度高。其特征峰对应标样的 2θ 角为 28.6° 、 33.1° 、 47.5° 、 56.3° 、 69.5° 和 76.8° ,分别对应于闪锌矿的(110)、(200)、(220)、(311)、(400)和(331)面(图3a),相对于标样的 2θ 角的位置,除AX样品外,各样品峰值的位置都向左偏移,表明晶胞参数值均大于标样晶胞参数。其中SZY2样品峰的位置向左偏移量最大。这是由于 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 的离子半径(10^{-10}m)分别为0.74、0.80、0.92,相比于 Zn^{2+} (0.74),闪锌矿中 Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 的替代使其晶胞参数增大。实际上晶胞参数的变化是由所有杂质离子共同影响的结果,所以 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 替代与晶胞参数的线性关系并不明显(图3b)。计算所得的晶胞参数除AX($a_0 = 5.405\text{Å}$)外,所测闪锌矿晶胞参数值均大于标样晶胞参数值(5.406Å)。其中含Mn最高的样品(SZY2)的晶胞参数值高达 5.429Å 。

由XRD测试可知,大部分样品为纯闪锌矿物相(纯度大于98%),在分别含 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 最高的样品中,并未见与其相关的其他矿物物相,说明闪锌矿单矿物中不存在与杂质元素相关的物相,杂质元素皆替代 Zn^{2+} 存在于闪锌矿中(但XRD测试不排除杂质物相嵌入闪锌矿晶格之中)。个别样品中有极少量的方铅矿物相(见于样品SZY2、BS4-1、HSP、QXS6),但BS2-1样品严重不纯(jade5.0 RIR法计算出方铅矿的质量分数为47.4%)。方铅矿常与闪锌矿紧密共生,类似于合成的复合半导体。其对闪锌矿光催化性能可能存在一定的影响。

2.4 闪锌矿能带结构特征

通过紫外可见漫反射光谱测试得到天然闪锌矿的能带结构特征。不同物质的电子受到一定能量的激发后发生跃迁,从而在与带隙宽度所对应的波长处产生一个吸收的陡边。由吸收曲线最大切线斜率

表 1 天然闪锌矿样品化学组成成分表
Table 1 Chemical composition of natural samples

$w_B/\%$

序号	样品编号(n)	颜色	Zn	S	Fe	Mn	Cd	Cu	Pb	Hg	Co	Ge	Sn	总量	晶体化学式
1	HSP(10)	黑色	51.578	33.123	14.826	0.142	0.244	0.070	0.048	0.026	0.027	0.018	0.024	100.125	$(Zn_{0.76}Fe_{0.26})_{1.02}S$
2	ZMP(5)	黑褐色	50.926	33.813	13.426	0.264	0.429	0.068	0.066	0.006	0.009	0.079	0.005	99.091	$(Zn_{0.74}Fe_{0.23})_{0.97}S$
3	CJY2(12)	黑褐色	52.476	33.575	12.738	0.223	0.133	0.084	0.015	0.036	0.037	0.005	0.013	99.335	$(Zn_{0.77}Fe_{0.22})_{0.99}S$
4	DC(9)	黑褐色	53.940	33.312	11.254	0.397	0.396	0.136	0.040	0.049	0.018	0.005	0.010	99.558	$(Zn_{0.79}Fe_{0.19}Mn_{0.01})_{0.97}S$
5	LM2(3)	褐色	54.251	33.591	10.780	0.375	0.413	0.129	0.042	0.000	0.015	0.008	0.000	99.604	$(Zn_{0.79}Fe_{0.18}Mn_{0.01})_{0.98}S$
6	SZY2(5)	褐色	49.996	33.264	9.379	4.868	0.534	0.709	0.127	0.066	0.036	0.008	0.007	98.994	$(Zn_{0.74}Fe_{0.16}Mn_{0.09}Cu_{0.01})_{1.00}S$
7	LMI(3)	黑褐色	51.940	33.880	7.782	0.175	0.395	5.529	0.049	0.024	0.005	0.023	0.010	99.810	$(Zn_{0.75}Fe_{0.13}Cu_{0.08})_{0.96}S$
8	ZXK1(10)	褐色	58.525	32.785	7.043	0.110	0.178	0.391	0.032	0.018	0.015	0.007	0.165	99.269	$(Zn_{0.88}Fe_{0.12})_{1.00}S$
9	ZXK2(5)	红褐色	60.274	32.382	6.334	0.089	0.187	0.053	0.053	0.010	0.013	0.024	0.022	99.442	$(Zn_{0.91}Fe_{0.11})_{1.02}S$
10	BS4-1(3)	灰褐色	59.417	32.098	5.977	0.379	0.502	0.119	0.087	0.000	0.015	0.000	0.000	98.594	$(Zn_{0.91}Fe_{0.11}Mn_{0.01})_{1.03}S$
11	CJY1(12)	浅褐色	60.198	32.589	5.685	0.114	0.181	0.083	0.000	0.036	0.012	0.012	0.006	98.916	$(Zn_{0.91}Fe_{0.10})_{1.01}S$
12	HTY(8)	红褐色	59.963	32.522	5.443	0.216	0.346	0.051	0.001	0.039	0.034	0.003	0.005	98.622	$(Zn_{0.90}Fe_{0.10})_{1.00}S$
13	YL(11)	灰色	59.707	32.830	4.262	0.266	1.576	0.433	0.037	0.045	0.023	0.009	0.019	99.207	$(Zn_{0.89}Fe_{0.08}Cd_{0.01})_{0.98}S$
14	SKS(33)	红褐色	61.064	32.738	3.822	0.922	0.358	0.044	0.019	0.067	0.012	0.005	0.007	99.059	$(Zn_{0.92}Fe_{0.07}Mn_{0.02})_{1.01}S$
15	FK(8)	褐黄色	62.114	32.766	3.639	0.032	0.167	0.089	0.057	0.067	0.019	0.031	0.015	98.995	$(Zn_{0.93}Fe_{0.06})_{0.99}S$
16	FY(7)	褐黄色	62.677	32.391	3.283	0.004	0.245	0.060	0.045	0.044	0.018	0.008	0.002	98.778	$(Zn_{0.95}Fe_{0.06})_{1.01}S$
17	SZY4(7)	褐黄色	61.708	32.862	3.213	0.242	0.650	0.161	0.009	0.044	0.006	0.012	0.007	98.914	$(Zn_{0.92}Fe_{0.06}Mn_{0.02})_{1.00}S$
18	AX(27)	黄色	63.096	32.934	2.805	0.006	0.263	0.042	0.017	0.022	0.010	0.007	0.013	99.215	$(Zn_{0.94}Fe_{0.05})_{0.99}S$
19	HG(6)	红色	63.972	33.041	1.958	0.305	0.156	0.181	0.077	0.064	0.007	0.009	0.001	99.770	$(Zn_{0.95}Fe_{0.03}Mn_{0.01})_{0.99}S$
20	XT(23)	浅黄色	65.270	32.479	1.082	0.015	0.332	0.037	0.029	0.016	0.017	0.028	0.004	99.309	$(Zn_{0.99}Fe_{0.02})_{1.01}S$
21	QXS1(4)	灰白色	65.917	32.237	1.031	0.042	0.248	0.009	0.077	0.003	0.007	0.003	0.000	99.571	$(Zn_{1.00}Fe_{0.02})_{1.02}S$
22	QXS6(4)	浅灰色	66.131	32.374	0.865	0.030	0.395	0.082	0.000	0.041	0.008	0.015	0.020	99.960	$(Zn_{1.00}Fe_{0.02}Mn_{0.01})_{1.03}S$
23	BS2-1(3)	深灰色	65.269	32.000	0.658	0.232	0.855	0.106	0.000	0.000	0.011	0.031	0.013	99.174	$(Zn_{1.00}Fe_{0.01}Cd_{0.01})_{1.02}S$
24	DBS(7)	浅灰色	65.789	32.519	0.310	0.125	0.277	0.180	0.081	0.050	0.003	0.012	0.004	99.349	$(Zn_{0.99}Fe_{0.01})_{1.00}S$
25	HY(6)	黄白色	65.607	32.861	0.235	0.012	0.558	0.043	0.091	0.020	0.011	0.012	0.023	99.472	$Zn_{0.98}S$

注：砂卡岩型矿床：1—湖南黄沙坪矿床；2—湖南汝城走马坪矿床；6、17—湖南柿竹园矿床；10、23—湖南宝山矿床；12—青海虎头崖矿床；13—广东—六矿区；14—湖南水口山矿床；19—内蒙古黄岗矿区；岩浆热液型矿床：4—广西大厂矿床；5、7—广西拉么锌铜矿床；8、9—西藏扎西康矿床；18—新疆阿希塔北铅锌矿点；21、22—南京栖霞山矿床；24—广东大宝山矿床；层控型矿床：15—广东凡口铅锌矿；16—陕西峰崖矿床；20—湖南锡田矿床；25—湖南花垣矿床；陆相火山岩沉积型矿床：3、11—河北蔡家营铅锌银矿床。 (n) ：同一样品测试点数。闪锌矿晶体化学式计算皆以 S 为 1 摩尔数来计算。

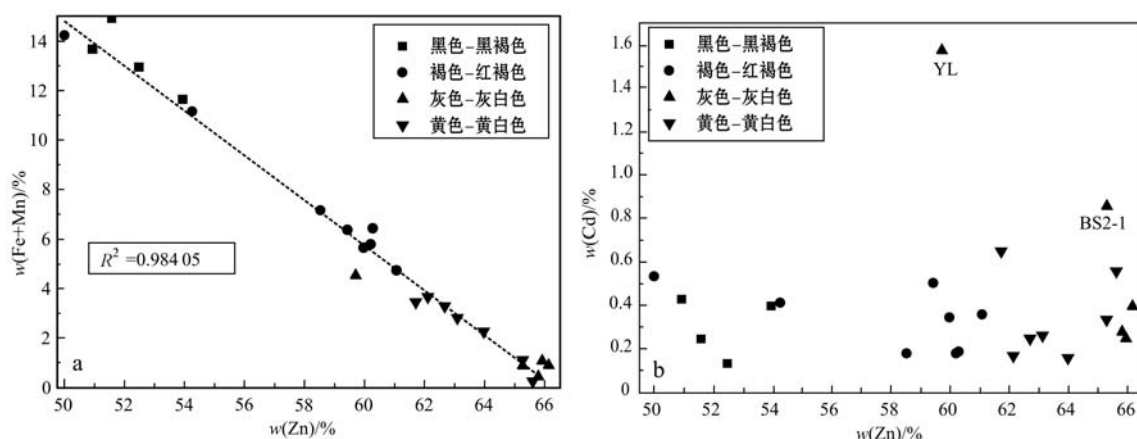
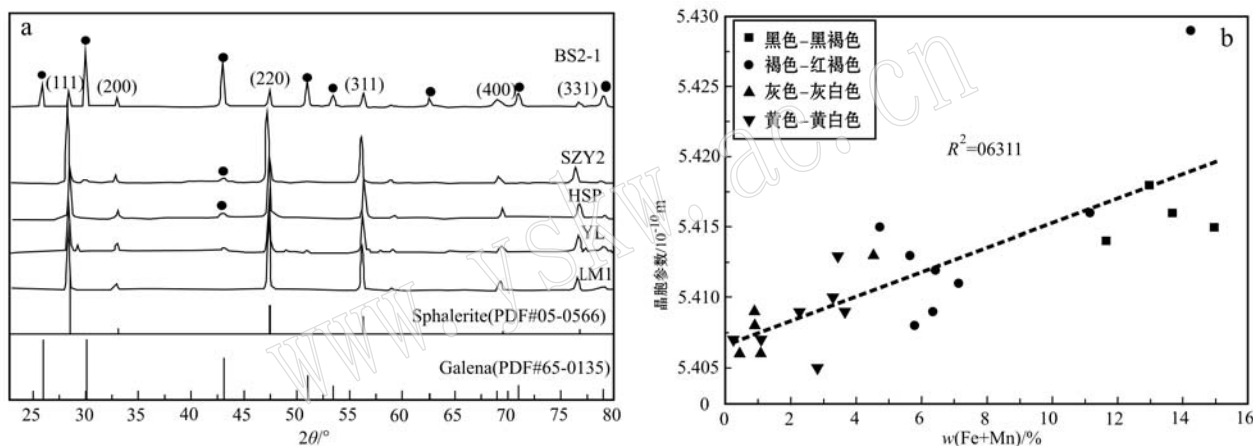


图 2 Zn 与 Fe(a)和 Cd(b)含量关系

Fig. 2 Correlation plot of Zn versus Fe (a) and Cd (b)

图 3 天然闪锌矿 XRD 衍射分析(a)和(Fe+Mn)含量与晶胞参数(a_0)关系(b)Fig. 3 XRD patterns of natural sphalerite (a) and correlation plot of (Fe+Mn) versus a_0 (b)

的位置可以得到吸收陡边的位置。纯闪锌矿的吸收边在 345 nm 处,为闪锌矿的带间跃迁产生的本征吸收。天然闪锌矿由于多种杂质离子的存在,带间跃迁、杂质离子跃迁和带内跃迁共同决定了紫外可见吸收光谱对应的光学吸收(李艳等,2007)。图 4 显示了所有样品的紫外可见漫反射光谱实验结果。

图 4a 为黑色-黑褐色高铁闪锌矿样品,较强的可见光吸收光谱是 $S^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ 的电子转移所致。吸收光谱中 520 nm 的强吸收边,是硫 3p 轨道上的电子转移到 Fe^{2+} 能级产生的,且含铁量越高,吸收越强(李迪恩等,1990)。受高 Fe^{2+} 吸收的影响,吸收光谱显示极高的背景值,无法观测到闪锌矿本征吸收的陡边值。图 4b 为黄色-黄白色低铁闪锌矿样品,吸收陡边位于紫外区约 370 nm 处,接近纯 ZnS 的吸收值,在可见光区(390~500 nm)仅可见微弱的吸收。

图 4c 褐色-红褐色闪锌矿样品中 Fe 含量相对较少,可见位于 385 nm 或 390 nm 吸收陡边,且在可见光区 450~760 nm 可以观察到强弱不一的吸收肩带,可能与替代离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 等共同影响有关,它们在闪锌矿禁带中引入施主或受主能级,电子可以从这些杂质施主能级跃迁到闪锌矿导带上,或从闪锌矿价带跃迁到杂质受主能级,从而产生不同强度的吸收肩带。图 4d 灰色闪锌矿中 Fe 含量更少,QXS1、DBS、QXS6、YL 样品吸收陡边位于 375 nm 处,在 450~850 nm 之间有一持平的吸收区,强度逐渐增强,其中 YL 强度最强。BS2-1 受杂质相方铅矿影响,亦不能区分其吸收陡边的位置,其在可见光区有较强的吸收。

综上所述,天然闪锌矿的吸收光谱特征与其所含替代离子的种类与含量相关,当 Fe^{2+} 含量很高时,

吸收光谱陡边的位置会被覆盖,在可见光区表现出极高的吸收域,但并不能确认其具有最好的可见光催化性能。随着 Fe^{2+} 的减少,闪锌矿本征吸收位于 385~390 nm 之间,说明其能被可见光激发,且在可见光区能观测到其吸收肩带。此为天然闪锌矿具有一定的可见光催化性能提供了科学依据。含 Fe^{2+} 极少的黄色-黄白色闪锌矿本征吸收仍位于紫外区,相

对于纯 ZnS 有一定的红移,但其可见光吸收极弱。含 Fe^{2+} 较少的灰色闪锌矿,吸收陡边位于可见光区的 375 nm 左右,且在可见光区有较稳定的吸收强度,其可见光催化性能可能优于黄色-黄白色样品。闪锌矿中方铅矿的混入,影响了闪锌矿的可见光吸收强度,可能也是影响闪锌矿催化性能的另一个重要因素。

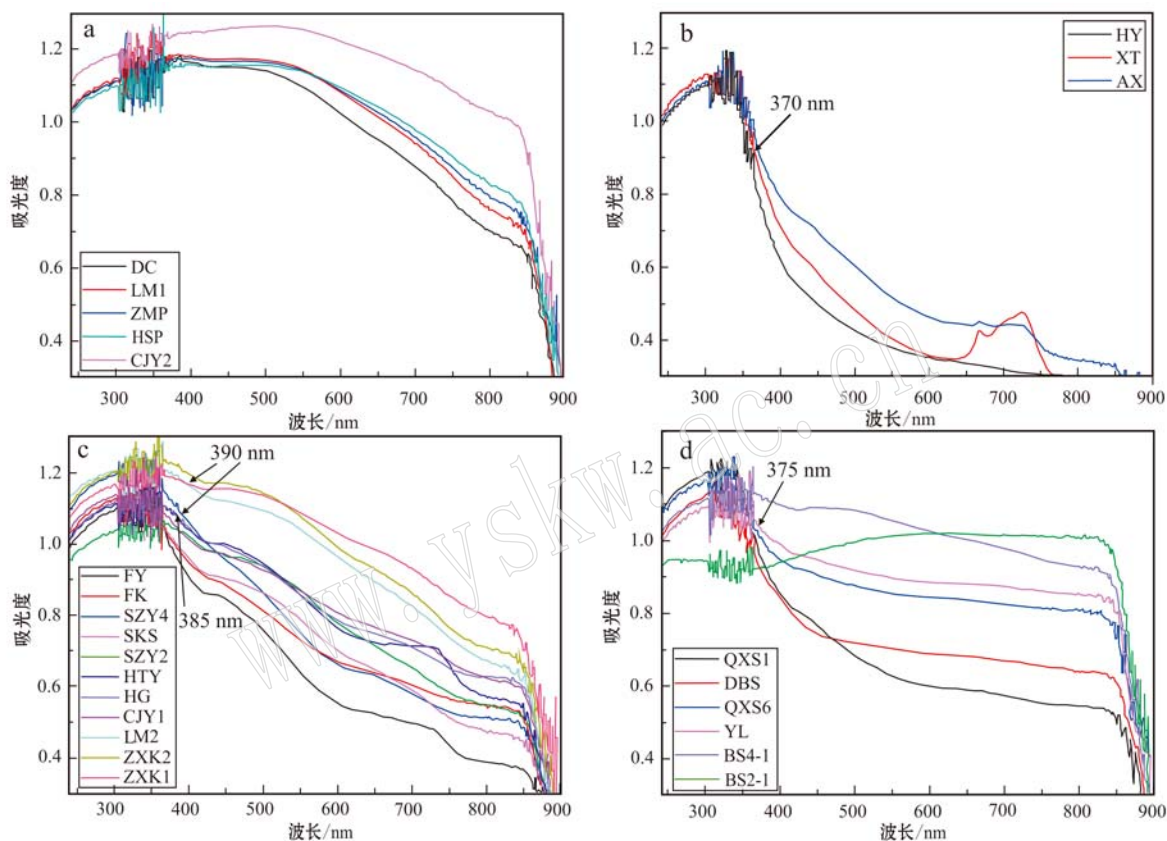


图4 天然闪锌矿紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of natural sphalerite

通过漫反射光谱和 Tauc 公式 $(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n$, 可以估算天然闪锌矿样品的禁带宽度 [α 吸收系数, $h\nu$ (eV) 为离散光能, C 为常数, E_g (eV) 为禁带宽度, 直接带隙半导体 $n = 1/2$, 间接半导体 $n = 2$]. 对于闪锌矿 $n = 1/2$. 且由朗伯-比尔定律可知, $A = acb$ (A 为紫外-可见漫反射吸收光谱所测的吸光度, c 为物质浓度, b 为薄膜样品厚度), 由此可知, 吸收系数 α 与吸光度呈正比关系。将吸光度的波长值转换为能量值 $h(c/\lambda)$ 作为 X 轴值, $(Ah\nu)^2$ 作为 Y 轴的值, 即为 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 的关系图, 在关系图最大斜率处作切线与 X 轴的交点值即为所求的禁带宽度值。

获得天然闪锌矿样品禁带宽度计算值见表 2 所示, 分布范围为 2.28~3.18 eV, 明显低于纯 ZnS 的禁带宽度 3.68 eV (Khosravi *et al.*, 1995), 表明天然闪锌矿普遍具有可见光响应。

天然闪锌矿的禁带宽度计算值皆小于纯闪锌矿的计算值, 这与其含有丰富的共掺杂离子相关。 Fe^{2+} 是闪锌矿中最主要的过渡金属掺杂离子, Fe^{2+} 可以在闪锌矿导带与价带之间引入位于 1.75 eV 的施主能级 (Caldas *et al.*, 1984), 所以含 Fe^{2+} 的闪锌矿能有效的吸收可见光激发其施主能级上的电子跃迁到闪锌矿导带, 降低闪锌矿的禁带宽度。图 5 为 Fe、Mn 元素含量与禁带宽度的关系图, 从图中可以

表 2 天然闪锌矿禁带宽度值

Table 2 Band gap value of natural sphalerite

样号	$E_g(\text{eV})$
ZXK1	2.28
BS4-1	2.43
ZXK1	2.52
JY2	2.57
SZY2	2.58
ZMP	2.60
HG	2.72
HTY	2.74
SZY4	2.75
CJY1	2.75
SKS	2.60
YL	2.62
LM2	2.75
DC	2.80
FK	2.80
LM1	2.90
BS2-1	2.90
FY	2.92
QXS6	2.94
HSP	2.96
DBS	3.04
AX	3.05
XT	3.09
QXS1	3.10
HY	3.18

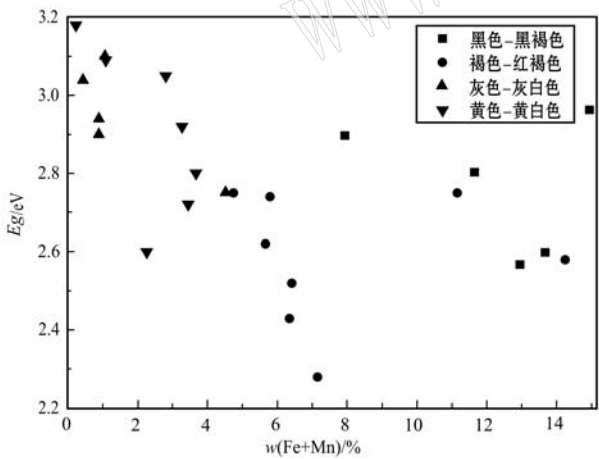


图 5 Fe+Mn 含量与禁带宽度 E_g 关系
Fig. 5 Correlation plot of (Fe+Mn) versus E_g

看出, 尽管整体上无明显相关关系, 但在不同颜色的闪锌矿分组中, 随着 Fe、Mn 元素替代的增加, 禁带宽度符合减小的趋势。闪锌矿禁带宽度计算值可作为光催化性能研究的参考值。

2.5 闪锌矿光催化性能

已有的研究表明, 闪锌矿本身不与甲基橙发生反应, 在光照和抗坏血酸存在而无闪锌矿时, 甲

基橙会发生很少的褪色现象, 只有在光照、闪锌矿和抗坏血酸同时存在时, 甲基橙会发生明显的褪色现象(Li *et al.*, 2008)。为揭示天然闪锌矿光催化活性, 在相同实验条件下, 以抗坏血酸作为空穴捕获剂, 开展天然闪锌矿可见光光催化还原降解甲基橙实验。

实验结果如图 6 所示。所有实验在无光照条件下预反应 2 h 预吸附达到平衡后, 再进行光照实验。预吸附实验对甲基橙的脱色率一般不超过 20%, 光照实验开始后脱色率明显提高, 几乎所有闪锌矿样品随着光催化反应时间延长, 对甲基橙的光催化脱色率逐步增加。还可以看出, 可见光催化反应 4 h 之后, 样品 BS2-1 脱色率为 99.89%, 基本完全脱色。该闪锌矿样品中 Fe 含量较低(0.658%), 但 Cd 含量较高(0.855%), 且含有较多的方铅矿, 禁带宽度为 2.90 eV, 为可见光范围。

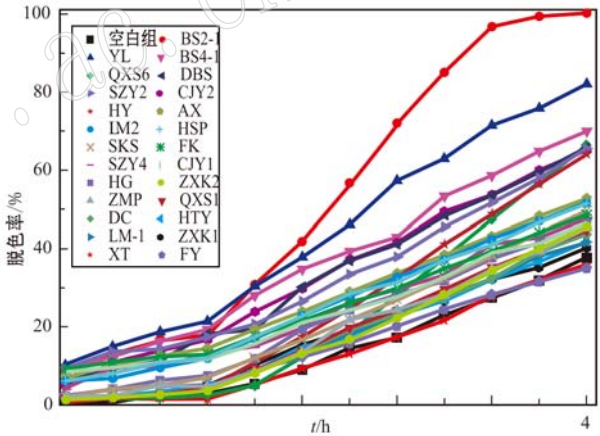


图 6 不同天然闪锌矿光催化降解脱色甲基橙效率
Fig. 6 Photocatalytic degradation efficiency of MO by different kinds of natural sphalerite

灰色纯闪锌矿中最佳脱色率的样品为 YL, 脱色率达 82.11%, 其 Fe 含量不高(4.262%), Cd 含量最高(1.576%), 禁带宽度为 2.75 eV。与空白实验脱色率相当的闪锌矿样品 FY 和 XT 中, Fe 和 Cd 含量均较低, 禁带宽度分别为 2.92 eV 和 3.09 eV, 向紫外光范围移动。脱色效果较差, 可能与偏离可见光范围有关。

Fe 含量较高的黑色-黑褐色闪锌矿降解甲基橙效果, 虽然随着光催化反应时间延长, 甲基橙脱色率逐步增加, 但光照反应 4 h 时之后最高脱色率仅有 64.91%(样品 CJY2), 其 Cd 含量低(0.133%)。Fe 含量中等的褐色-红褐色闪锌矿最高脱色率为 70%

(样品 BS4-1), Fe 含量为 5.977%, Cd 含量中等 0.502%。

由闪锌矿光催化降解甲基橙的实验结果可知, Cd 含量相对较高的样品, 脱色率较优。这表明 Cd 的含量影响着闪锌矿的光催化性能。 Cd^{2+} 是闪锌矿中主要的同族替换离子, 已有研究表明, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 固溶体中, 随着 Cd 含量增加, 其禁带宽度可从 3.10 eV 减小到 2.30 eV, 显示 Cd 对 Zn 的替代不仅能减小闪锌矿的禁带宽度, 还能拓宽闪锌矿的可见光响应的范围(Li *et al.*, 2013)。从而使闪锌矿可以吸收更多的光子能量, 使价带上的电子更多的激发到导带上, 提高闪锌矿的催化效率。本研究中天然闪锌矿中 Cd 的含量不高, 也较稳定, 所以其禁带宽度与 Cd^{2+} 并没有表现出直接函数关系, 但 Cd 含量相对较高的个别样品中, 催化效率最优。

由此可见, 天然闪锌矿中 Fe 含量高, 能够减小其禁带宽度, 增强对可见光的吸收强度, 但可见光催化降解甲基橙效果并不最佳。天然闪锌矿中 Fe 含量低, 不能减小其禁带宽度, 影响到对可见光吸收强度, 也反映出对可见光催化降解甲基橙效果不佳。从本文研究结果来看, 含 Fe 较低、含 Cd 较高的天然闪锌矿可见光催化还原降解甲基橙效果最佳, 且方铅矿对闪锌矿的催化起到一定的促进作用。如样品 BS2-1 和 YL(表 1 和图 6)。由此可见影响天然闪锌矿可见光催化性能的因素较为复杂, 并不能以估算的禁带宽度作为唯一评价指标, 有待进一步深入探讨。

3 结论

(1) 我国天然闪锌矿资源丰富, 复杂地质作用下形成的铅锌矿床中闪锌矿化学成分特征变化较大, 主要表现在有限的 Fe 对闪锌矿中 Zn 的替代上, 还有 Mn 和 Cd 等微量元素的替代作用, 直接导致闪锌矿颜色变化, 闪锌矿含 Fe 量由低到高颜色由浅变深直至呈黑色。

(2) 含 Fe 量高低直接影响到闪锌矿半导体禁带宽度, 随着 Fe 含量增加禁带宽度减小, 估算获得我国天然闪锌矿半导体禁带宽度分布范围为 2.28 ~ 3.18 eV, 明显低于纯 ZnS 的禁带宽度 3.68 eV, 天然闪锌矿光响应均在可见光范围, 为开发利用天然闪锌矿可见光催化功能奠定了物质基础。

(3) 验证实验结果表明, 天然闪锌矿中含 Fe 量高、禁带宽度小并不一定表现出优良的可见光催化

效果, 而含 Fe 较低(4.262%)、含 Cd 高(1.576%)的天然闪锌矿可见光催化降解甲基橙效果较佳, 如 1 g/L 闪锌矿对 30 mg/L 甲基橙可见光催化反应 4 h 后的还原降解率达到 82.11%。

References

- Caldas M J, Fazzio A and Zunger A. 1984. A universal trend in the binding energies of deep impurities in semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 45(6): 671~673.
- Chang C, Chu K W, Hsu M H, *et al.* 2015. Ni-doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42): 14 498~14 506.
- Chantada-Vázquez M P, Sánchez-González J, Pe A-Vázquez E, *et al.* 2016. Synthesis and characterization of novel molecularly imprinted polymer-coated Mn-doped ZnS quantum dots for specific fluorescent recognition of cocaine[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 75: 213~221.
- Chauhan R, Kumar A and Chaudhary R P. 2013. Photocatalytic degradation of methylene blue with Fe doped ZnS nanoparticles[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113: 250~256.
- Choi Y I, Lee S, Kim S K, *et al.* 2016. Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 675: 46~56.
- Gi-Woo K, Min-Young C and Ji-Sik K. 2016. Frequency response analysis of mechanoluminescence in ZnS:Cu for non-contact torque sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 240: 23~30.
- Hanifehpour Y, Soltani B, Amani-Ghadim A R, *et al.* 2016a. Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: Hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34: 41~50.
- Hanifehpour Y, Soltani B, Amani-Ghadim A R, *et al.* 2016b. Synthesis and characterization of samarium-doped ZnS nanoparticles: A novel visible light responsive photocatalyst[J]. *Materials Research Bulletin*, 76: 411~421.
- Hu L, Chen F, Hu P, *et al.* 2016. Hydrothermal synthesis of SnO_2/ZnS nanocomposite as a photocatalyst for degradation of Rhodamine B under simulated and natural sunlight[J]. *Journal of Molecular*

- Catalysis A: Chemical Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 411: 203~213.
- Khosravi A A, Kundu M, Jatwa L, *et al.* 1995. Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles[J]. Applied Physics Letters, 67(18): 2 702~2 704.
- Lee G, Anandan S, Masten S J, *et al.* 2016. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation[J]. Renewable Energy Renewable Energy, 89: 18~26.
- Li Di'en and Peng Mingsheng. 1990. Absorption spectra and coloration of sphalerite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 10(1): 29~34(in Chinese with English abstract).
- Li Q, Meng H, Zhou P, *et al.* 2013. $Zn_{1-x}Cd_xS$ solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity[J]. Acs Catalysis, 3(5): 882~889.
- Li Y, Lu A H, Jin S, *et al.* 2009. Photo-reductive decolorization of an azo dye by natural sphalerite: Case study of a new type of visible light-sensitized photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials Journal of Hazardous Materials, 170(1): 479~486.
- Li Y, Lu A H, Wang C Q, *et al.* 2008. Characterization of natural sphalerite as a novel visible light-driven photocatalyst[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(8): 953~959.
- Li Y, Lu A H and Wang C Q. 2006. Photocatalytic reduction of Cr^{VI} by natural sphalerite suspensions under visible light irradiation[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 80(2): 267~272.
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2007. Visible light-induced photoreductive activity of natural Fe-bearing sphalerite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 26(6): 481~486(in Chinese with English abstract).
- Yang X, Li Y, Lu A H, *et al.* 2011. Photocatalytic reduction of carbon tetrachloride by natural sphalerite under visible light irradiation[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(7): 1 915~1 921.
- Zhou B, Zhou Z, Huang G, *et al.* 2015. Mass production of $Zn_xCd_{1-x}S$ nanoparticles with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Materials Letters Materials Letters, 158: 432~435.

附中文参考文献

- 李迪恩, 彭明生. 1990. 闪锌矿的吸收光谱和颜色的本质[J]. 矿物学报, 10(1): 29~34.
- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究[J]. 岩石矿物学杂志, 26(6): 481~486.