

# 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化

刘铁庚 叶霖 周家喜 邵树勋

(中国科学院地球化学研究所地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

**提要:**闪锌矿是自然界常见的重要金属矿物, 含有很多种杂质元素, 其中 Fe、Cd 是闪锌矿最常见, 也是最重要的杂质元素。普遍认为, 闪锌矿中的 Cd、Fe 是类质同象取代了 Zn。但是, 笔者研究发现闪锌矿的 Cd 与 Zn 往往成正相关, 与 Fe 呈负消长。说明闪锌矿的 Cd 类质同象置换主要不是 Zn, 而是 Fe。而且, 闪锌矿 Cd 与 Fe 的相关性随其颜色的改变而变化。深色闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈负相关, 褐色闪锌矿 Cd 与 Fe 既有负消长关系, 又有正消长关系。浅色闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈正相关的数量大增。暗色闪锌矿多形成于高温, Fe 具有强烈置换 Zn 能力。随着形成温度下降, Fe 交代 Zn 的能力不仅逐渐减弱, 而且, 闪锌矿晶格的 Fe 变得不稳定, 而被释放出来, 主要由 Cd 替代。浅色闪锌矿形成于低温, 矿液结晶的后期。矿液中的 Zn 可能不能满足闪锌矿结晶对 Zn 的需求, 就由离子参数相似的 Cd<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>替代。致使闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈正相关, Cd 和 Fe 与 Zn 负消长。

**关键词:** Fe 和 Cd; 相关性; 闪锌矿; 颜色变化

**中图分类号:** P578.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2010)05-1457-12

闪锌矿是金属硫化物矿床中最重要的金属矿物之一, 也是许多非金属矿床常见的金属矿物。所以, 大多数地质学者对闪锌矿进行了深入多方面的探索和研究。发现闪锌矿经常含有多种杂质元素。其中, Fe 和 Cd 是最常见的微量元素, 并认为 Fe 和 Cd 都是以类质同象形式置换了 Zn<sup>[1-4]</sup>。然而, 笔者发现绝大多数矿床闪锌矿的 Cd 与 Zn 主要呈正相关, 与 Fe 呈负消长关系, 而且, Cd 与 Fe 的相关性随闪锌矿颜色的变化而改变。即深色闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈较好负相关关系, 浅色闪锌矿的 Cd 与 Fe 既有正相关的, 也有负相关的。这可能是一种新的认识, 国内外尚未见报道。

## 1 闪锌矿中的 Cd 主要不是类质同象替换 Zn, 而可能是 Fe

在笔者收集的 58 个矿床或地区的 569 组闪锌矿分析样品中, Fe 含量一般为 0.1%~6%, 最高达 26.03% (N=536)。Zn 含量最低为 34.873%, 最高

70.60%, 平均 64.59% (N=542)。Cd 含量从  $63 \times 10^{-6}$  到 37.93%, 平均  $5651.9 \times 10^{-6}$  (N=553)。在这 569 组数据中, 注明闪锌矿颜色的有 228 组数据。其中深色 (包括深色、黑褐色、黑棕色、褐黑色、棕黑色等) 闪锌矿有 65 组数据, Fe 含量通常在 1%~3%, 最低为 0.43%, 最高达 26.03%, 平均为 3.71% (N=44, 不包括张术根等的 7 个特高含量); Cd 含量通常为  $1700 \times 10^{-6}$ ~ $15200 \times 10^{-6}$ , 最高达  $30610 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $5329 \times 10^{-6}$  (N=56, 不包括司荣军等 9 个特高含量); Zn 含量为 50.43%~65.45%, 平均等于 63.60% (N=43, 不包括张术根等的 7 个特高含量)。浅色 (包括浅黄色、淡棕色、浅褐色、淡黄绿色和无色等) 闪锌矿有 65 组数据, 通常含 Fe 为 0.1%, 最低是 0.045%, 最高为 2.51%, 平均 0.848% (N=51); 含 Cd 为  $95 \times 10^{-6}$ ~ $19760 \times 10^{-6}$ , 平均  $6547.24 \times 10^{-6}$  (N=65); Zn 含量 58.8%~66.87%, 平均为 64.77% (97.115% 的数据没参加平均)。褐色 (包括褐色、棕色、黄褐色、红棕色等) 闪锌矿有 98 组数据, 无论是 Fe 含量, 或是 Cd、Zn

都介于深色与浅色闪锌矿之间。其 Fe 含量等于 0.041%~15.17%，平均为 1.499% ( $N=51$ )；含 Cd 为  $63 \times 10^{-6}$ ~ $19676 \times 10^{-6}$ ，平均是  $6527.69 \times 10^{-6}$  ( $N=98$ )；含 Zn 为 55.5%~65.54%，平均是 64.34% ( $N=41$ )，95.13% 的数据没参加计算 (表 1~3)。由此可见，闪锌矿的 Fe 含量从深色到浅色减少，Zn 和 Cd 含量从深色到浅色增加。也就是闪锌矿的 Zn 与 Cd 呈

现出正消长趋势，Zn、Cd 与 Fe 为负消长趋势。闪锌矿的 Zn/Cd 比值，从深色到褐色再到浅色依次减小。其平均比值依次为 120, 99.48 和 98.93。表明闪锌矿的 Zn 和 Cd 含量虽说从深色到浅色都是增长的，但是，Zn 的增加速率不如 Cd 的快。闪锌矿的 Fe/Cd 平均比值从深色到浅色也是依次递减，分别是 6.99, 2.296 和 1.442。也说明深色闪锌矿相对富

表 1 深色闪锌矿的 Gd, Fe, Zn 含量及其比值  
Table 1 Cd, Zn and Fe content and ratios in dark sphalerite

序号	颜色	矿床 或矿区	样号或样数	Cd / $10^{-6}$	Zn /%	Fe /%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	来源
1			1	8700	62.47	2.41	71.80	2.77	25.92	
2			2	8200	62.46	2.99	76.17	3.65	20.89	
3		贵州	3	8300	60.55	2.98	72.95	3.59	20.32	
4	黑色	牛角	4	15200	63.74	2.09	41.93	1.38	30.50	叶霖等 <sup>[6]</sup>
5		塘镛	5	14500	63.92	0.78	44.08	0.54	81.95	
6		锌矿	6	15200	64.69	1.14	42.56	0.75	56.75	
7		床	7	10200	63.49	4.80	62.25	4.71	13.23	
8			L-11-3	10224	57.35	4.77	56.09	4.67	12.02	
9	黑褐色	Binnatal	SG 114	2400		0.60		2.50		Stefan <sup>[7]</sup>
10			SG 100	7000		2.52		3.60		
11	褐黑色	虎圩多金	89h-22-1	2660	62.27	2.13	234.10	8.01	29.23	本文
12		属矿	902-77-1	5120	65.00	1.12	126.95	2.19	58.04	
13	褐黑色	后江桥	5	5390	50.43	11.54	93.56	21.41	4.37	王育民等 <sup>[8]</sup>
14			5	2450	59.61	3.48	243.31	14.20	17.13	
15			铅锌矿		4070	63.93	2.97	157.08	7.30	
16	暗褐色	桃林矿田	银 A-8	1800	61.65	1.39	342.50	7.72	44.35	
17			上-24-A	1700	64.08	12.29	376.94	72.29	5.21	
18		夏山		3300	65.34		198.10			
19		桓坡		4000						
20		佛子冲		6000	52.04		86.73			
21		香奂		3500						
22	黑色	锡铁山		5200	55.79		107.29			中国矿床 编委会 <sup>[9]</sup>
23			小铁山		3100	58.25		187.90		
24		乌岙		3000						
25		五部		6300	54.78		86.95			
26		柴河		4780						
27	褐黑色	东坡		5400	59.45		110.92			
28	黑色	四川大染 子铅锌矿	DL118	2579.78		2.26		8.76		王乾等 <sup>[10]</sup>

续表 1

序号	颜色	矿床 或矿区	样号或样数	Cd / $10^{-6}$	Zn /%	Fe /%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	来源
31			DL107	3935.7 7		1.78		4.52		
32			DL8	2451.99		1.9		7.75		
33	深黑色	德尔尼 铜钴矿		13						段国莲 <sup>[11]</sup>
34					70.08	25.96			2.70	
35					68.83	26.03			2.64	
36					70.06	25.70			2.73	
37	黑褐色	凡口铅锌 矿			70.90	25.79			2.75	张术根等 <sup>[12]</sup>
38					72.76	25.91			2.81	
49					70.39	25.06			2.81	
40					72.78	25.54				
41	黑褐色	伏牛山	6	4000	78.52	19.36	196.30	48.40	4.06	
42	黑褐色	团山	3	1800	79.60	19.08	442.22	106.00	4.17	丁存根等 <sup>[13]</sup>
43	黑色	黑石岗	均值	5970	62.50	0.43	104.69	0.72	145.35	周在颀 <sup>[14]</sup>
44	暗褐色	姚林铅锌 矿		1800	61.65	3.30	342.50	18.33	18.68	
45	深褐色			1700	64.08	2.29	376.94	13.47	17.98	邹正光 <sup>[15]</sup>
46			FL08	17643	62.6		35.48			
47			FL09	17791	62.1		34.91			
48			FL10	15142	62.6		41.32			
49		云南富	FL14	23874	62.7		26.26			
50	黑棕色	乐铅锌 矿	FL17	23492	62.2		26.48			司荣军等 <sup>[16]</sup>
51			FL43	30610	60.4		19.73			
52			FL44	16321						
53			FL46	16395	60.9		37.15			
54			FL47	14690						
55			T-4	1371		2.12		15.46		
56			T38-BP	1250		1.17		9.36		
57			T33-Qp	1391		2.29		16.46		
58	黑棕色		Sp-I(3)	10300		2.39		2.32		
59		大梁子	Sp-2(2)	7900		2.44		3.09		朱赖民 <sup>[17]</sup>
60			Sp-3(3)	6600		2.85		4.32		
61			Sp-4(2)	8500		2.21		2.60		
62	黑色		层 Sp	70300		2.54		.36		
63	黑棕色		SP-5	5600		2.51		4.48		
64	黑色	关门山铅 锌矿	ZnS1	3500	63.83	2.16		6.7		
65	黑色		ZnS2	0	64.79	2.07				芮宗瑞等 <sup>[18]</sup>
		平均		5329 N=56	63.60 N=43	3.71 N=44	120	6.96	17.1	

注:丁存根等和张术根等的 Zn 和 Fe 含量数据超出闪锌矿的应有的含量范围,没参加平均含量计算。司荣军等的闪锌矿 Cd 含量是闪锌矿通常 Cd 含量的几到几十倍,所以也没有参加平均值计算。

表 2 褐色闪锌矿的 Gd,Fe,Zn 及其比值  
Table 2 Cd, Zn and Fe content and ratios in brown sphalerite

序号	颜色	矿床	样数	Cd/10 <sup>-6</sup>	Zn/%	Fe/%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	资料来源
1			8	13100	62.32	0.86	47.57	0.66	72.47	
2			9	15000	63.21	0.97	42.14	0.65	65.16	叶霖等 <sup>[6]</sup>
3			10	11200	63.73	0.82	56.90	0.73	77.72	
4			11	15600	64.70	0.95	41.47	0.61	68.11	
5			L-8-3	10185	61.37	2.68	60.26	3.63	22.90	
6	褐黄色	贵州	L-7-3	15239	60.12	2.09	39.45	1.37	28.77	
7		牛角塘	L-9-3	19676	61.60	1.01	31.31	0.51	60.99	
8		镉锌矿	L-1-3	15239	61.97	1.14	40.67	0.75	54.36	
9			L-8-2	5247	61.35	0.69	116.9	1.32	88.91	本文
10			L-7-2	13117	60.10	0.87	45.82	0.66	69.08	
11			L-9-2	14969	60.70	0.97	40.55	0.65	62.58	
12			L-1-2	17554	60.92	1.11	34.70	0.63	54.88	
13			L-11-2	19676	60.72	1.53	30.86	0.78	39.69	
14	红褐色	虎塘多	89h-22-2	5910	61.36	0.99	103.8	1.68	61.98	本文
15	色	金属矿	8902-7-2	4330	65.45	1.06	151.2	2.44	61.75	
16	褐-棕色	湖南 后江桥 铅锌矿	5	3810	58.02	2.33	152.3	6.12	24.90	王育民等 <sup>[8]</sup>
17	棕色		5	2890	62.15	1.69	215.1	5.85	36.78	
18	褐色		3700	64.82	1.2	175.2	3.24	54.02		
19	棕色		4390	66.00	0.72	150.3	1.64	91.67		
20	褐色	乐梅		63		1.86		295.24	28.09	范德廉等 <sup>[19]</sup>
21	褐色	东坡矿		6200	62.37		100.6			
22	褐黄色		5700	64.89		113.8				
23	黄褐色		2000	58.13		290.7				
24	棕黄色	五部		6000	55.50		92.7			中国矿床 编委会 <sup>[9]</sup>
25	黄绿色	金顶		7500	58.08		77.44			
26	黄褐色	柴河		2800						
27	褐色	密西西 比铅锌		1100						
28	黄绿色	金顶铅 锌矿		15100						张彦丽等 <sup>[20]</sup>
29	腊黄色		14500							
30	肉红色		3940							
31	棕色		DL6	4117.09		1.37		3.33		
32	棕色		DL107	4075.31		1.65		4.04		
33	棕色		DL108	4493.61		1.53		3.40		
34	棕色	四川大	DL1115	3710.08		1.45		3.91		
35	棕色	子铅锌	DL117	5381.89		1.21		2.25		王乾等 <sup>[10]</sup>
36	棕色	矿	DL110	5152.14		1.32		2.56		
37	棕色		DL10	2893.18		1.43		4.94		
38	棕色		PDL19	8492.18		1.12		1.32		
39	棕色		DL7	4465.51		1.64		3.67		

续表 2

序号	颜色	矿床	样数	Cd/10 <sup>-6</sup>	Zn/%	Fe/%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	资料来源
40	棕色		DL6	4548.45		1.66		3.65		
41			H-5	1600	63.92	2.22	399.5	13.88	28.79	
42			上-24-B	1500	64.37	1.81	429.1	12.07	35.55	
43			银-8-B	1400	63.50	1.68	453.6	12.00	37.80	
44	褐色	湖南桃林矿田	上-8	1300	64.79	1.33	498.4	10.23	47.81	
48			FL42	10000	62.0		62.00	0.64		王育民等 <sup>[8]</sup>
49			FL48	8979	61.9		68.94	0.60		
50			FL86-1	14470						
51			FL86-2	10170	61.5		60.47			
52	黄棕		FL128	14435	61.9		42.88			
53				6030	62.71	0.385	104.00	0.64	162.88	
54				6860	61.276	0.041	89.33	0.06	1494	
55	红棕	黑石岗		3290	64.801	0.119	196.96	0.36	54.54	周在镜 <sup>[14]</sup>
56				3900	65.541	0.125	168.78	0.32	524	
57				5000	63.394	0.112	126.78	0.22	566.02	
58				2200	63.815	0.188	290.09	0.85	339.44	
59	褐红色	安基山	3	1000	95.13	3.85	951.30	38.50	24.71	丁存根等 <sup>[13]</sup>
60	黄褐色	团山	3	2000	82.89	15.17	414.45	75.85	5.46	
61			SG895a	1150		0.68		5.91		
62			SG942	2750		0.60		2.18		
63	暗褐色	Binnatal	SG955	2650		0.92		3.47		Stefan.G <sup>[7]</sup>
64			SG228a	3100		0.60		1.94		
65			SG208	4575		1.01		2.21		
67				1500	63.92	2.22	426.13	14.80	28.79	
68	褐色			1600	64.37	1.87	406.31	11.69	34.42	邹正光 <sup>[15]</sup>
69				1400	65.50	1.68	467.86	12.00	38.99	
70	棕褐色	底苏	X002	2060		1.35		6.55	59.74	
71			Q032	2140		1.31		6.12	61.62	
72			Q031	1940		1.19		6.13	173.32	
73			T19-LP	1371		1.95		14.22		
74			C56-LP	1492		1.28		8.58		朱赖民等 <sup>[17]</sup>
75		大梁子	ST-7	7200		1.42		1.97		
76			ST-8(2)	3800		2.51		6.61		
77			ST-9(3)	6600		1.35		2.05		
78			ST-10	3270		1.91		5.84		
80			FL07	7 658	62.0		80.96			
81			FL11	14 129	62.1		43.95			
82			FL13	13 872	60.0		467.86			
83	红棕色	云南富乐铅锌矿	FL42	10 000	62.0		80.96			司荣军等 <sup>[16]</sup>
84			FL48	8 979	61.9		68.94			
85			FL86-1	14 470						
86			FL86-2	10 170	61.5		60.47			
87	黄棕色		FL128	14 435	61.9		42.88			

续表 2

序号	颜色	矿床	样数	Cd/10 <sup>-6</sup>	Zn/%	Fe/%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	资料来源
88	褐色	辽宁 关门山 铅锌矿	ZnS3	4500	65.71	1.10	146.92	2.44	59.74	芮宗瑶等 <sup>[18]</sup>
89			ZnS4	0	65.32	1.06			61.62	
90	ZnS5		3800	65.86	0.38	173.32	1.00	173.32		
91	ZnS6		3400	65.82	6.3	193.59	18.53	10.45		
92	ZnS7		1900	65.32	0.47	343.79	2.47	138.98		
93	黄褐		ZnS8	1700	65.91	0.60	387.71	3.53	109.85	
94	色		ZnS9	0	65.28	0.67			97.43	
95			ZnS10	0	66.04	0.66			100.00	
96			ZnS11	1500	66.6	0.65	444.00	4.33	102.46	
97			ZnS12	500	66.30	0.52	132.60	10.40	100.06	
98		ZnS13	4200	65.49	0.77	155.93	1.83	127.50		
平均				6527.69	64.34	1.499	98.56	2.297	42.922	
				N=98	N=41	N=51				

注:由于丁存根等和张术根等的闪锌矿的 Zn 含量明显偏高,所以没参加平均值的计算。

表 3 浅色闪锌矿的 Cd,Zn,Fe 含量及其比值

Table 3 Cd, Zn and Fe content and ratios in light-colored sphalerite

序号	颜色	矿床	样号 (数)	Cd10 <sup>-6</sup>	Zn%	Fe%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	资料来源
1	浅黄- 淡红色	贵州牛 角塘镉 锌矿	12	15000	65.91	0.77	43.94	0.51	85.6	叶霖等 <sup>[6]</sup>
2			13	15400	66.36	0.80	43.09	0.52	82.95	
3			14	14600	64.09	0.71	43.90	0.48	90.27	
4			15	10600	65.11	0.35	61.4	0.33	186.03	
5			16	16400	63.17	0.98	38.5	0.6	64.46	
6			17	19700	64.64	1.01	32.8	0.52	64.00	
7			18	17600	63.85	1.11	36.3	0.63	57.52	
8			19	19600	64.30	1.53	32.8	0.78	42.03	
9			20	19200	64.62	0.45	33.66	0.23	143.06	
10			21	13700	64.57	0.50	47.13	0.36	129.14	
11	浅黄- 淡红色	贵州牛 角塘镉 锌矿	L-8-1	10648	61.71	0.69	57.96	0.65	89.43	本文
12			L-7-1	16358	60.50	0.98	37.0	0.60	61.73	
13			L-9-1	14506	61.64	0.78	42.49	0.54	79.03	
14			L-1-1	11188	61.72	0.82	55.17	0.73	75.27	
15			L-11-1	15625	62.10	0.95	39.74	0.61	65.37	
16	淡黄-棕色	湖南 后江桥 铅锌矿	5	5410	65.12	0.42	120.4	0.78	155.05	王育民等 <sup>[8]</sup>
17	淡黄色		6	7900	65.59	0.41	83.05	0.52	159.98	
18	淡黄-桔		1560	65.5	0.71	420.0	4.55	92.25		
19	红色		2180	64.5	0.63	295.8	2.89	102.38		
20	浅色		乐梅	95		0.47		49.5		
21		会泽	1600	58.80		368				
22		凡口	1700	61.59		362				
23	浅色	杉木林	1000	51.35		513.5			中国矿床 编委会 <sup>[9]</sup>	
24		渔塘	8820	62.81		71.2				
25		五部	2300							

续表 3

序号	颜色	矿床	样号 (数)	Cd10 <sup>-6</sup>	Zn%	Fe%	Zn/Cd	Fe/Cd	Zn/Fe	资料来源
26		棲栖		3000						
27	无色	五部		14100	59.00		41.8			
28	浅黄	东坡		6000	65.06		108.4			
29	淡黄绿			7800						
30	淡兰	云南金		5250						
31	无色	顶		2400						张彦丽等 <sup>[20]</sup>
32	无色	架崖山		4340						
33	浅绿			2900						
34	浅色	柴河	17	4760						涂光炽等 <sup>[21]</sup>
35	米黄色		DL109	14131.47		0.35		49.47		
36	米黄色	大梁子	DL2	7205.11		0.81		1.12		王乾等 <sup>[10]</sup>
37	米黄色	铅锌矿	DL2	7296.07		0.68		0.93		
38			上-3	1300	64.71	1.65	497.77	12.69	39.22	
39	浅褐色	湖南桃	银-8-C	1100	65.71	0.84	597.36	7.76	39.21	王育民等 <sup>[8]</sup>
40		林矿田	上-2	1400	65.88	0.60	470.57	0.43	78.23	
41			上-4	1300	68.44	0.55	526.46	4.23	109.80	
42				6260	62.60	0.270	100.00	0.43	124.44	
43			1	6050	65.050	0.126	107.52	0.21	231.85	
44	淡黄色	黑石岗	2	2980	65.402	0.202	219.46	0.68	516.27	周在鏡 <sup>[4]</sup>
45			3	2850	65.757	0.063	230.74	0.22	323.77	
46			4	2800	66.865	0.045	238.82	0.16	1486	
47			5	5120	65.850	0.050	128.61	0.98	1317	
48	浅棕红色	盘龙岗	3	4300	97.11	2.33	225.87	5.42	41.687	丁存根等 <sup>[13]</sup>
49	浅黄色		L426	1475		0.63		4.23		
50	亮黄色		SG895c	1550		1.10		7.10		
51	浅黄色	Binnata	SG882	5500		0.60		1.09		Stefan.G <sup>[7]</sup>
52	浅黄色	I	SG 397	3500		0.58		1.66		
53	浅黄色		SG 180	4300		0.80		1.86		
54	浅褐			1300	64.79	1.33	498.38	10.23	478.71	
55	浅褐	姚林铅		1300	65.71	1.05	505.46	8.08	62.58	
56	浅黄	锌矿		1100	65.71	0.84	597.36	7.64	78.23	邹正光 <sup>[15]</sup>
67	浅黄			1100	65.88	0.60	598.91	5.45	109.8	
58	浅黄			1300	66.44	0.55	511.07	4.23	120.8	
59	浅褐色	底苏	P102	2080		1.09		5.24		
60			T19-LP	1371		1.95		14.22		
61				1492		1.28		8.58		
62	浅桔黄色	大梁子		7200		1.42		1.97		朱赖民 <sup>[17]</sup>
63		铅锌矿		3800		2.51		6.61		
64				6600		1.35		2.05		
65				3270		1.91		5.84		
总平				6547.24	64.77	0.848	98.93	1.295	76.380	
				N=65	N=41	N=51				

Fe, 贫 Cd, 浅色闪锌矿相对贫 Fe, 富 Cd。从笔者对 58 个矿床或地区统计的结果, 75% 以上的矿床或地区的 Zn 与 Cd 呈正相关, Cd 与 Fe 呈负消长关系或趋势, 小于 15% 矿床或地区的 Zn 与 Cd 呈负相关和 Cd 与 Fe 呈相关, 说明闪锌矿 Cd 以类质同象取代 Fe 为主<sup>⑤</sup>。

上述规律, 具体到每一个矿床或地区也基本符合, 但是, 也有个别相反的情况。在统计的 58 个矿床, 569 组分析数据组中既有 Cd, 又有 Zn 数据的 42 个矿床, 439 组数据。其中, 33 个矿床闪锌矿的 Cd 与 Zn 呈正相关关系, 占 42 个矿床的 78.6%。9 个矿床成反消长关系, 占 21.4%。表明闪锌矿的 Cd 与 Zn 以正消长为主<sup>⑤</sup>。由此可见, 闪锌矿的 Cd 类质同象代替 Zn 的认识有待商讨。既有 Cd, 又有 Fe 数据的 40 个矿床中, 499 组分析数据。其中 35 个矿床闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈负相关, 占 78.5%。9 个矿床为正相关, 占 21.5%<sup>⑤</sup>。表明闪锌矿的 Cd 与 Fe 主要呈负相关, 可能成为类质同象关系。更有意义的是当 Cd 与 Fe 呈负相关时, Cd 与 Zn 呈正相关; 当 Cd、Fe 成正消长时, Cd、Zn 呈负消长, 表示三者之间存在紧密关系<sup>⑤</sup>。37 个矿床的闪锌矿中有 488 组分析数据既有 Zn, 又有 Fe。其中呈负相关的 35 个矿床, 占 37 个矿床 94.6%, 呈正相关的只有 2 个矿床, 占 5.4%<sup>⑤</sup>。与大家公认的闪锌矿的 Fe 类质同象取代 Zn 的认识一致。

## 2 闪锌矿 Cd 与 Fe 的相关性与其颜色的关系

将统计的 36 个矿床, 228 组数据闪锌矿数据, 按闪锌矿颜色, 分别投于 Cd 对 Fe 的坐标图上。其

中, 深色闪锌矿在 Cd 对 Fe 坐标图上, 主要置于  $Cd=1700 \times 10^{-6} \sim 18000 \times 10^{-6}$ ,  $Fe=0.49\% \sim 12.29\%$  区域。在这个区块的样品呈向右倾斜的带状分布 (图 1)。说明深色闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈负相关趋势, 相关系数是  $-0.10626 (N=37)$ 。褐色闪锌矿样品在 Cd 对 Fe 图上, 明显有两个区块 (图 2)。一个是 Cd 含量小于  $10000 \times 10^{-6}$  的区段。在这个区块分布的样品呈向右陡倾斜的带状产出, 表示 Cd 与 Fe 为负相关趋势, 相关系数是  $-0.1696147 (N=54)$ 。另一个是 Cd 含量大于  $10000 \times 10^{-6}$  的区块。在这个区块的样品呈向左缓倾斜的带状分布, 显示 Cd 与 Fe 正消长关系, 相关系数为  $0.47232245 (N=13)$ 。褐色闪锌矿 Cd 与 Fe 总的呈负消长关系, 相关系数为  $-0.1340342 (N=67)$ 。浅色闪锌矿在坐标图上略呈弧形分布。Cd 与 Fe 总的呈负相关关系, 相关系数为  $-0.039225 (N=51)$ 。但明显分两个区段。一个是 Cd 含量大于  $10000 \times 10^{-6}$  的区段。在这个区段中的闪锌矿样品呈向左缓倾斜的带状分布。表明在该区域闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈正相关趋势, 相关系数是  $0.56244412 (N=16)$ 。另一个是 Cd 小于  $10000 \times 10^{-6}$  的区域, 呈向右倾斜的带状分布 (图 3)。说明, Cd 与 Fe 呈负消长趋势。相关系数为  $-0.095962715 (N=35)$ 。把三种颜色的闪锌矿综合起来, 再投于 Cd 对 Fe 的坐标图上。呈现出一个开口向上的弧形带 (图 4)。在 Cd 含量小于  $10000 \times 10^{-6}$  区段, 样品呈向右倾斜的带状分布。在 Cd 含量大于  $10000 \times 10^{-6}$  区段, 呈向左缓倾斜的带状。说明前者: Cd 与 Fe 呈负相关趋势, 相关系数为  $-0.043922 (N=121)$ , 后者, 成正相关, 相关系数为  $0.3727784 (N=33)$ , 总呈负消长关系, 相关系数为

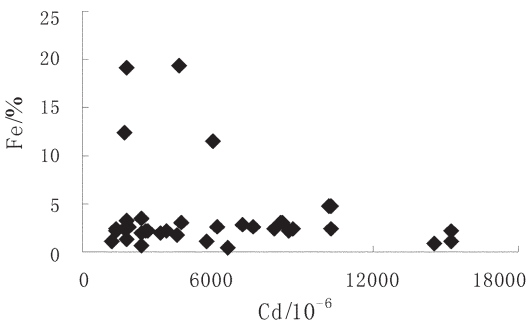


图 1 暗色闪锌矿的 Cd-Fe 图

Fig.1 Cd versus Fe diagram of dark sphalerite

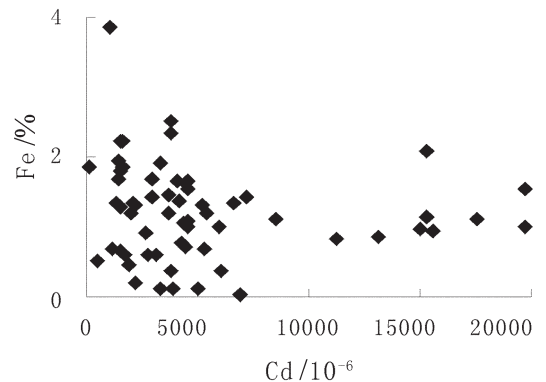


图 2 褐色闪锌矿的 Cd-Fe 图

Fig.2 Cd versus Fe diagram of brown sphalerite



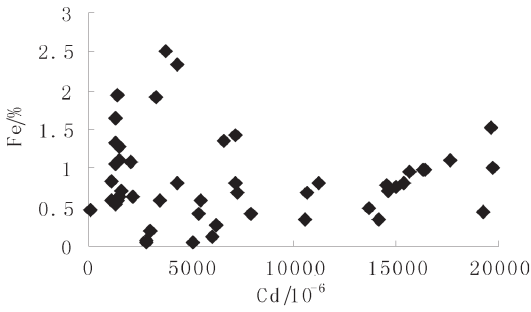


图 3 浅色闪锌矿 Cd-Fe 图

Fig.3 Cd versus Fe diagram of light-colored sphalerite

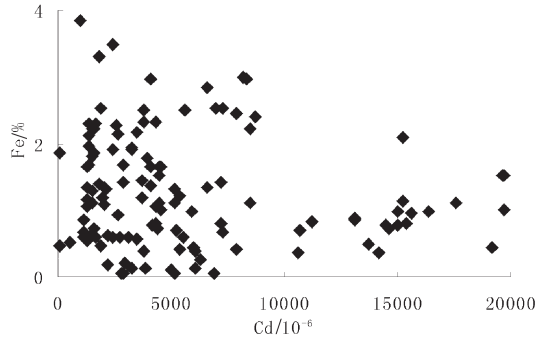


图 4 闪锌矿的 Cd-Fe 图

Fig.4 Cd versus Fe diagram of sphalerite

-0.140219(N=159)。

### 3 机理探讨

#### 3.1 Cd 可以类质同象置换 Fe

##### 3.1.1 Fe<sup>2+</sup>的地球化学特性及离子参数与 Cd<sup>2+</sup>相似或相同

曹添等<sup>[2]</sup>指出:类质同象共存的元素,首先必须电负性、极化性能相差不大,形成的化学键性质相同,否则即使符合其他条件,也几乎很难或很少发生类质同象代替。Cd、Fe、Zn 三元素电负性相似,都是弱极化性能,形成的硫化物均为共价键,所以,三元素可以进行互相类质同象置换。闪锌矿的 Fe 类质同象替换 Zn。Cd 也可以类质同象交代 Zn,这是众所公认。既然 Fe 可以类质同象置换 Zn,Cd 也可以类质同象交代 Zn,那么,Cd、Fe 也应该可以类质同象替换。因为 Zn、Fe<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>离子参数非常相似,其中 Fe<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>有些离子参数比 Fe<sup>2+</sup>与 Zn 的更相似(表

4),如电负性,Fe<sup>2+</sup>与 Zn 电负性相差 1~2,而 Cd 与 Fe<sup>2+</sup>的电负性差为 0.01~0.08;Zn 与 Fe 的晶格能相差 85.8 kJ/克分子,Cd 与 Fe<sup>2+</sup>相差 42.7 kJ /克分子;Zn 与 Fe<sup>2+</sup>电离势相差(1.56~1.52)eV,而 Cd 与 Fe<sup>2+</sup>相差(1.12~1.161)eV 等,故 Cd<sup>2+</sup>更能类质同象替代 Fe<sup>2+</sup>。

##### 3.1.2 闪锌矿 Cd、Fe 确实存在负的相关关系

在笔者统计的 40 个矿床,499 组分析数据中,31 个矿床闪锌矿的 Cd 与 Fe 呈负相关,占 78.5%。9 个矿床为正相关,占 21.5%。而且,相关性很好。如贵州牛角塘镉锌矿闪锌矿的 Cd 与 Fe 的相关系数等于 -0.55125(N=21),四川大梁子铅锌矿闪锌矿的 Cd、Fe 相关系数为 -0.85498(N=18)。说明 Cd 与 Fe 呈类质同象置换关系。

#### 3.2 在高温条件下 Fe 具有强烈置换 Zn 的能力,在低温环境 Cd 取代 Zn 能力加强

刘英俊等<sup>[3]</sup>指出:一些含铁的热液矿物(如黄铜

表 4 Zn、Cd、Fe<sup>2+</sup>的主要化学参数  
Table 4 Major chemical parameters of Zn, Cd, Fe<sup>2+</sup>

元素	配位数	电负性	原子半径 10 <sup>-10</sup> m	离子半径 10 <sup>-10</sup> m	共价半径 10 <sup>-10</sup> m	电离势 eV	离子电位	晶格能	晶格
								kJ/ 克分子	常数
Zn	4 <sup>1)</sup>	1.6 <sup>1)</sup>	1.333 <sup>1)</sup>	0.74 <sup>1)</sup>	1.25 <sup>1)</sup>	9.391 <sup>1)</sup>	3589.5	2.2 <sup>1)</sup>	
	4 <sup>2)</sup>	1.6 <sup>2)</sup>	1.34 <sup>2)</sup>	0.83 <sup>2)</sup>		9.39 <sup>2)</sup>		2.20 <sup>2)</sup>	
Cd	4 <sup>1)</sup>	1.71	1.4901 <sup>1)</sup>	0.97 <sup>1)</sup>	1.481	8.991 <sup>1)</sup>	3461.0	2.08 <sup>1)</sup>	
	4 <sup>2)</sup>	1.72	1.51 <sup>2)</sup>	0.992		8.99 <sup>2)</sup>		2.00 <sup>2)</sup>	
Fe <sup>2+</sup>	4 <sup>1)</sup>	1.7 <sup>1)</sup>	1.241 <sup>1)</sup>	0.74 <sup>1)</sup>	1.17	7.87 <sup>1)</sup>	3503.7	2.12 <sup>1)</sup>	
	4 <sup>2)</sup>	1.8 <sup>2)</sup>	1.26 <sup>2)</sup>	0.80 <sup>2) 3)</sup>		7.83 <sup>2)</sup>		2.12 <sup>2)</sup>	

注:1) 刘英俊等<sup>[1]</sup>; 2)H.J. 勒斯勒, H. 朗格<sup>[3]</sup>; 晶格能是根据二元化合物晶格能计算式:U=256.1(a<sup>3</sup>KK+b<sup>3</sup>KA)算得。

矿、黄锡矿等)具有与闪锌矿相似的四面体构造,在四面体中  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径相等,闪锌矿中的 Fe 交代 Zn 能力较其他元素都强。Cd 有较大的能量系数和大的离子半径,进入闪锌矿晶体,能降低晶格的自由能,所以,Cd 富集于热液晚期低温的闪锌矿中。王濮等<sup>[3]</sup>指出在闪锌矿中 Fe 取代 Zn,使晶胞增大。铁原子和离子的半径虽然比锌小,但 Fe-S 的键性比 Zn-S 较强的离子键,因此,Fe 代替 Zn 后,导致 (Zn,Fe)-S 的间距增大。当温度升高、压力减少时,有利于类质同象进行,反之,促使固熔体分解,析出 FeS。暗色闪锌矿多形成于高温环境。在高温环境中 Fe 具有强烈类质同象置换闪锌矿 Zn 的能力。随着形成环境温度降低,Fe 不仅交代闪锌矿中 Zn 的能力减弱,而且,闪锌矿中已存在 Fe 的稳定性降低,很容易熔离出。温度的降低,Cd 置换能力加强,乘机进入闪锌矿,占据原来 Fe 占据的晶格位置。因而,暗色闪锌矿的 Cd、Fe 呈现负相关。浅色闪锌矿形成一般比较晚,多为热液结晶的后期,这时,矿液中 Zn 由于前期闪锌矿的大量晶出,消耗了大量的 Zn。所以,热液中的 Zn 已不能满足闪锌矿结晶的需要。离子参数相近、地球化学性质相似的 Cd、Fe 补充。因而,出现 Cd 与 Fe 同时进入闪锌矿,故二者呈弱的正相关趋势。在浅色闪锌矿的 Cd 含量大于 6000 时,Fe/Cd 比值基本是个常数(图 5),表明当闪锌矿的 Cd 与 Fe 是同步增减的。

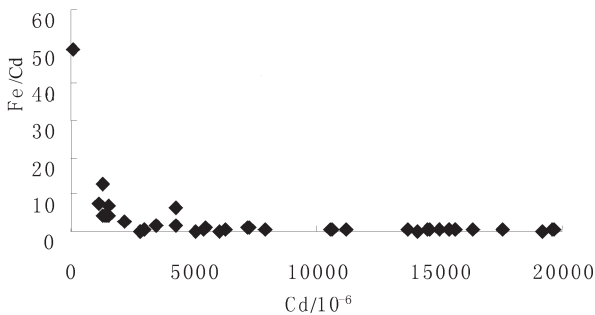


图 5 浅色闪锌矿的 Cd-Cd/Fe 图

Fig.5 A plot of Cd-Cd/Fe sphalerite of tint color

## 4 结 论

(1)Cd 可以类质同象置换  $\text{Fe}^{2+}$ ,也可以类质同象取代 Zn,但以取代 Fe 为主。因为  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 三

者的离子参数相同或相似,其中  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的一些离子参数比  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的更相似,既然  $\text{Fe}^{2+}$  可以取代  $\text{Zn}^{2+}$ ,那么, $\text{Cd}^{2+}$  更可以替换  $\text{Fe}^{2+}$ 。实际测试和计算结果显示,Cd 以替换 Fe 为主。

(2)闪锌矿的 Cd 与 Fe 的相关性,随其颜色的变化而不同。深色闪锌矿的 Cd 与 Fe 一般呈负相关,浅色闪锌矿主要呈正相关,褐色闪锌矿 Cd 与 Fe 既有正相关,也有负相关。说的更准确些,当闪锌矿的 Cd 含量小于  $10000 \times 10^{-6}$  时,Fe 与 Cd 多为负相关,一般为深色闪锌矿。当闪锌矿的 Cd 含量大于  $10000 \times 10^{-6}$  时,Cd 与 Fe 常为正相关,通常是浅色闪锌矿。

## 参考文献 (References):

- [1] 刘英俊, 励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984:264-276.  
Liu Yingjun, Li Ming, Li Zhaolin, et al. Geochemistry of Element [M]. Beijing: Science Press, 1984:264-276 (in Chinese with English abstract).
- [2] 涂光炽, 等. 分散元素地球化学及成矿机理[M]. 北京: 地质出版社, 2003:56-78.  
Tu Guangzhi, et al. Geochemistry and Its Ore-forming Mechanism of Dispersed Elements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003:56-78 (in Chinese with English abstract).
- [3] 王濮, 潘兆麟, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(上)[M]. 北京: 地质出版社, 1982:266-269.  
Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. Systematic Mineralogy (up) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982:266-269 (in Chinese with English abstract).
- [4] 南京大学地质系岩矿教研室. 结晶学和矿物学(上)[M]. 北京: 地质出版社, 1978:189-206.  
Teaching and Research Group on Petrology and Mineralogy Department of Geology, in Nanjing University. Crystallography and Mineralogy (to) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1978: 189-206 (in Chinese with English abstract).
- [5] 刘铁庚, 叶霖, 等. 闪锌矿中的 Cd 主要是类质同象替换 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报, 2010, 30(2):180-184.  
Liu Tiegeng, Ye Lin, et al. The Cadmium mainly isomorphous replacement iron, rather than the zinc of sphalerite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(2):180-184 (in Chinese with English abstract).
- [6] 叶霖, 刘铁庚. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿中镉的赋存状态 [J]. 矿物学报, 2001, 21(1):115-118.  
Ye Lin, Liu Tiegeng. The Cadmium state of Niujiaotang rich-cadmium zinc deposit, in Duyun, Guizhou, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(1):115-118 (in Chinese with English abstract).

- [7] Stefan -Graeser. Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal[J]. Contr. Mineral. and Petrol. 1969, 24:156-163.
- [8] 王育民, 朱家鳌, 余琼华. 湖南铅锌矿地质[M]. 北京:地质出版社, 1988:47-252.  
Wang Yumin, Zhu Jiaao, Yu Qionghua. The Geology of Pb-Zn Deposit in Hunan China[M]. Beijing:Geological Publishing House, 1988:47-252(in Chinese with English abstract).
- [9] 中国矿床编委会. 中国矿床 (上)[M]. 北京:地质出版社, 1989:50-69.  
The Editorial Board of Chinese Deposit. Chinese Deposit [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1989:50-69(in Chinese with English abstract).
- [10] 王乾, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 四川大梁子铅锌矿床闪锌矿和镉富集规律及意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(3):291-292.  
Wang Qian, Gu Xuexiang, Fu Shaohong, et al. The Sphalerite and enrichment low and significance of cadmium of Daliangzi Pb-Zn deposit in Sichuan, in China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(3):291-292(in Chinese with English abstract).
- [11] 段国莲. 德尔尼黄铁矿型铜钴矿床物质成分赋存状态及综合评估[J]. 化工矿产地质, 1992, 14(1):8-16.  
Duan Guolian. The forms of occurrence and comprehensive assessment of material composition of Dereni pyrite-type copper-cobalt deposit, in China[J]. Geology of Chemical Minerals, 1992, 14(1):8-16(in Chinese with English abstract).
- [12] 张术根, 丁存根, 李明高, 等. 凡口铅锌矿区闪锌矿成因矿物学特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28, (4):364-374.  
Zhang Shugen, Ding Cungen, Li Minggao, et al. Research of causes mineralogic research of sphalerite of Fankou Pb-Zn ore in China [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(4):364-374 (in Chinese with English abstract).
- [13] 丁存根, 张术根, 马春, 等. 宁镇中段砂卡岩型矿床的闪锌矿及其地质压力计应用讨论[J]. 地质学报, 2009, 33(2):124-129.  
Ding Cungen, Zhang Shugen, Ma Chun, et al. Research of sphalerite and appropriate manometer of Ningzhen Central Skarn-type deposit in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 33(2):124-129(in Chinese with English abstract).
- [14] 周在鏞. 广东阳春黑石岗硫铁矿床溶洞矿中镉的地球化学及硫镉矿的成因意义[J]. 化工矿产, 1989, (2):54-68.  
Zhou Zaihuang, Cadmium geochemistry and genetic significance of CdS Mine, of Heishigang pyrite, in Yangcun, Guangdong, China[J]. Geology of Chemical Minerals, 1989, (2):54-68(in Chinese with English abstract).
- [15] 邹正光. 姚林闪锌矿的矿物学特征 [J]. 湖南地质, 1993, 12(2):102-106.  
Zou Zhengguang. Mineralogical characteristics of sphalerite of Yaolin lead-zinc deposit, in China [J]. Hunan Geology, 1993, 12(2):102-106 (in Chinese with English abstract).
- [16] 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 等. 云南富乐铅锌矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2006, 16(1):75-80.  
Si Rongjun, Gu Xuexiang, Pang Xucheng, et al. Geochemistry features of dispersed elements of sphalerite of fuller Lead-zinc deposit, in Yunnan, China[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2006, 16(1):75-80(in Chinese with English abstract).
- [17] 朱赖民, 袁海华, 栾世伟, 等. 金阳底苏, 会东大梁子铅锌矿微量元素标型特征及其研究意义[J]. 四川地质学报, 1995, 15(1):49-55.  
Zhu Laimin, Yuan Haihua, Luan Shiwei, et al. Standard model features characteristics of trace elements and its significance of Disu, Jinyang and Big Liangzi, Huidong Lead-zinc deposit, in Sichuan, China[J]. Acta Geologica Sichuan, 1995, 15(1):49-55(in Chinese with English abstract).
- [18] 芮宗瑶, 李宁, 王龙生, 关门山铅锌矿床盆地热卤水成矿及铅同位素打靶[M]. 北京:地质出版社, 1991.  
Rui Zongyao, Li Ning, Wang Longsheng. Heat Brine Mineralization of Basin and Carget Practice of Lead Isotope in Guanmenshan Lead-zinc Deposit [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1991(in Chinese).
- [19] 范德廉, 张涛, 叶杰, 等. 中国的黑色岩系及有关矿床[M], 北京:科学出版, 2004:255-257.  
Fan Delian, Zhang Tao, Ye Jie, et al. The Series of Black and Related Deposit in China [M]. Beijing:Science Press, 2004:255-257(in Chinese with English abstract).
- [20] 张彦丽, 杨锡惠. 金顶氧化铅锌矿石中镉的赋存状态[J]. 地质与勘探, 1986, 22(6):36-40.  
Zhang Yanli, Yang Xihui. The forms of Occurrence of cadmium of Jinding oxidation of lead-zinc Ore, in China [J]. Geology and Prospecting, 1986, 22(6):36-40(in Chinese with English abstract).
- [21] 涂光炽, 等. 中国层控矿床地球化学(第一卷)[M]. 北京:科学出版社, 1984:22-24.  
Tu Guangzhi, et al. Geochemistry of Stratabound Ore Deposit in China(vol.1)[M]. Beijing: Science Press, 1984:22-24(in Chinese with English abstract).
- [22] 曹添, 於崇文, 张本仁. 地球化学 [M]. 北京:中国工业出版社, 1962:63-69.  
Chao Tian, Yu Chongwen, Zhang Benren. The Geochemistry[M]. Beijing:Publishing Company of Chinese Industry, 1962:63-69(in Chinese with English abstract).
- [23] 勒斯勒 H J, 朗格 H. (卢焕章, 徐正伦, 译). 地球化学表[M]. 北京:科学出版社, 1985:87-98.  
Leslie H J, Langge H (translated by Lu Huanzhang, Xu Zhenglun). Geochemical Table [M]. Beijing:Science Press, 1985:87-98 (in Chinese with English abstract).

## The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color

LIU Tie-geng, YE Lin, ZHOU Jia-xi, SHAO Shu-xun

(Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China)

**Abstract:** Sphalerite is a common metal mineral in nature and contains many types of impure elements, among which, Fe and Cd are the most common and important trace elements. It is generally agreed that Cd and Fe replace Zn by isomorphic replacement in sphalerite. However, the authors have found that Cd and Fe are positively correlated with each other and show negative correlation with Fe in sphalerite. Therefore, in the isomorphic replacement in sphalerite, Cd mainly replaces Fe instead of Zn. In addition, the relativity of Cd and Fe in sphalerite varies with the variation of the color. Cd and Fe generally show negative correlativity in dark sphalerite. Cd and Fe show both negative correlativity and positive correlativity in brown sphalerite. In light-colored sphalerite, Cd and Fe primarily show positive correlation. As dark sphalerite primarily formed at high temperature, Fe has strong isomorphous replacement capacity for Zn at high temperature. With the dropping of the formation temperature, the Fe replacement of Zn gets weakened. Moreover, with the dropping of the formation temperature, Fe in sphalerite lattice becomes unstable, and is released out of the lattice. In ore fluid, Cd takes the opportunity to occupy the original lattice position of Fe. Light-colored sphalerite formed at lower temperature. As Zn in ore fluid cannot meet the sphalerite crystallization need for Zn,  $Cd^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  ions with similar parameters perform the function of Zn, and hence Cd and Fe show positive correlation, whereas Cd, Fe and Zn show negative growth and decline relationship.

**Key words:** sphalerite; Fe and Cd; correlativity; variation of color

---

**About the first author:** LIU Tie-geng, male, born in 1941, senior researcher, engages in the study of geochemistry of ore deposits; E-mail: liutieeng1@yahoo.com.cn.