

文章编号:1000-4734(2004)02-0191-06

贵州牛角塘镉锌矿床中发现原生硫镉矿

刘铁庚,张乾,叶霖,邵树勋

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室,贵州 贵阳 550002)

摘要:在贵州牛角塘镉锌矿床中既有次生硫镉矿的存在,也发现了原生硫镉矿。硫镉矿的产状如下:①呈包裹体形式产于硫化物中;②以不规则晶粒赋存于硫化物粒间;③形成硫镉矿-方铅矿细脉或硫镉矿微脉穿插硫化物;④分布在黄铁矿中方铅矿或闪锌矿周围;⑤被菱锌矿胶结并交代,形成硫镉矿残骸状角砾;⑥组成菱锌矿-硫镉矿疏松集合体或菱锌矿-硫镉矿细脉;⑦呈皮壳状或薄膜状分布在氧化矿石表面或裂隙面上。前五种形式产出的硫镉矿为原生硫镉矿,主要分布在原生矿石或弱氧化的矿石中。后两种产状的硫镉矿为次生硫镉矿,分布于氧化矿石晶洞中或矿石表面和裂隙面上。并从 Cd、Zn 地球化学特性、热力学和结晶化学性质探讨了原生硫镉矿形成机制。

关键词:牛角塘镉锌矿床;硫镉矿;产出形式;矿物共生组合

中图分类号:P578.2 **文献标识码:**A

作者简介:刘铁庚,男,1941年生,研究员,从事矿床地球化学和矿物学研究。

自然界中硫镉矿非常少见,因主要产于硫化物(如铅锌、锑、银、汞铁等)矿床的氧化带,普遍被认为是次生矿物或表生矿物^[1-4]。近二十年来,随着研究工作的深入,在铅锌矿、铜矿、硫铁矿和铀矿等矿床中发现了不少热液或沉积形成的原生硫镉矿。如在澳大利亚昆士兰州的 Lady Loretta 层控铅锌银矿床中发现硫镉矿与闪锌矿、方铅矿和黄铁矿共生,认为是原始沉积的^[5]。与牛角塘镉锌矿床处于同一成矿带上的湖南溆浦三〇一铀矿床中也发现沉积硫镉矿^[6]。美国密执安州古老含铜砂岩型铜矿床中的硫镉矿产于铜矿层上部的黄铁矿层中,其含量远大于闪锌矿,对其成因有两种认识——原始沉积的和深部热水上升过程中淋滤黄铜矿矿层形成的^[7]。在日本东京南 420 km、水深 1114 m 海底的 Myojinsho 破火山口中也发现了硫镉矿,它的周边还镶嵌黄铜矿^[8],为热液成因。周在锐^[9]在研究广东黑石岗硫铁矿床的硫镉矿后指出,在热液作用的早期至晚期形成闪锌矿的 Cd 含量不断增加,在热液晚期 Cd、Zn 分离,形成硫镉矿。

贵州牛角塘镉锌矿床是以沉积为主的层控矿床,在成矿过程中有热水和生物的参与^[10]。通过

电子探针、扫描电镜和透射电镜的研究,我们在矿床中发现有硫镉矿存在,根据它们的产状和矿物共生组合关系,推测这些硫镉矿既有原生的,也有次生的。原生硫镉矿为非风化淋滤成因的硫镉矿,包括沉积成岩过程中形成的硫镉矿和各种热液形成的硫镉矿。

1 矿床产出地质构造背景

牛角塘镉锌矿床位于贵州省都匀地区,产于扬子准地台与江南褶皱带的过渡带断陷盆地中^[11],受同生断层控制(王云华等^[12]称走滑盆地)。矿区主要出露上震旦统和寒武系地层。其岩性主要是一套浅海-滨海相碳酸盐岩、细碎屑岩,黑色页岩和硅质岩等。在下寒武统地层中有重晶石层产出,表明当时盆地中有地下热水活动。中-上寒武统由白云岩、泥质白云岩和页岩组成。矿体赋存于下寒武统清圩洞组藻类白云岩中。含矿层之上常有一层黑色砂质页岩或黑色砂泥质白云岩^[13],对 Zn、Cd 的富集成矿可能起着屏蔽作用。

矿体主要为层状或似层状,产状与围岩基本一致,与围岩为渐变的过渡关系。矿石以致密块状和稠密浸染状构造为主,还有大量鲕状、草莓状、结核状和微层理构造,偶见角砾状构造,生物碎屑构造,胶状结构和交代结构。草莓体有的以

收稿日期:2003-10-23

基金项目:国家自然科学基金(批准号:40172037;40373021);中国科学院矿床地球化学开放实验室基金

黄铁矿为主,含少量闪锌矿;有的以闪锌矿为主,含少量黄铁矿^[10],表明闪锌矿与黄铁矿密切共生。黄铁矿草莓体为微生物集合体^[14]或沉积过程中形成^[15]。表示牛角塘镉锌矿床是沉积矿床,在成矿过程中有生物和热水的参与。

矿石主要由闪锌矿和黄铁矿组成,其次是方铅矿、纤锌矿和菱锌矿,偶见硫镉矿、菱镉矿和方镉矿(?)。脉石矿物基本都是白云石,少量的粘土矿物、石英和方解石,偶见重晶石。

2 样品采集

样品主要采自未氧化的原生矿石,同时也采集了弱氧化和强氧化矿石以及矿体上、下盘岩石的样品。分析样品基本都是新鲜的原生矿石样品,有一个是弱氧化矿石的样品。

由于牛角塘镉锌矿床的矿体产状比较平缓,矿体之上往往有一薄层隔水的页岩和泥砂质白云岩,氧化带很不发育,只有地表、近地表以及沿断裂带和裂隙才发育氧化矿石或弱氧化矿石。一般离地表十几米,甚至几米深处以下就是很好的原生矿石。后面讲到的 B-6 和 L-21 均为原生矿石样品。B-6 采自马利坡矿段民采坑道 80 m 主巷的掌子面,距地表约 80 m。L-21 采自 ZK-102 钻孔 198 m 的矿芯。B-6 是细粒的致密块状矿石, L-21 是细粒的稠密浸染状矿石。它们没有风化淋滤痕迹,是非常新鲜的矿石样品,主要由闪锌矿、黄铁矿组成,其次是白云石、方铅矿和纤锌矿等,偶见硫镉矿。N-1 样品为弱氧化矿石,采自左弯塘民采坑道主巷 20 m 处,距地表 10 m 左右,它主要由闪锌矿、黄铁矿和白云石组成,矿石表面有铁染现象和浅黄色的次生矿物分布。

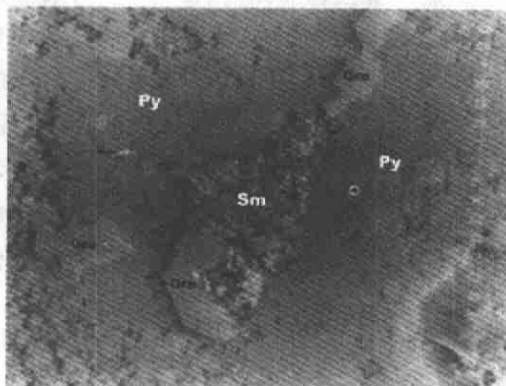


图2 黄铁矿中硫镉矿包体和细脉(400×)

Fig.2. Inclusions of greenockite and greenockite-smithsonite veinlets in pyrite(400×).

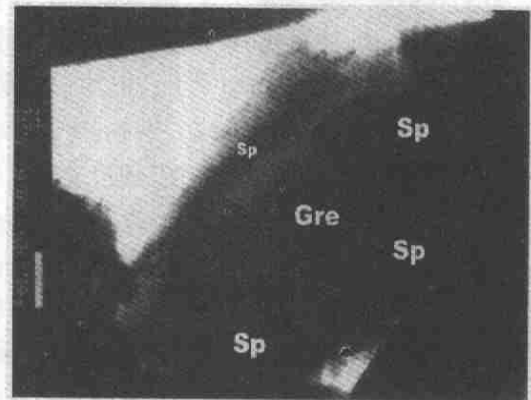
3 硫镉矿存在形式

通过电子探针、扫描电镜和透射电镜分析,绝大部分样品均发现有硫镉矿。根据产状和矿物共生组合关系将硫镉矿分为原生的硫镉矿和次生的硫镉矿。原生硫镉矿主要产于原生矿石,次生硫镉矿只见于氧化矿石,在弱氧化的矿石中既有次生硫镉矿,也有原生硫镉矿。

3.1 原生硫镉矿

3.1.1 以包裹体形式分布在硫化物中的硫镉矿

B-6 样品是致密坚硬的原生块状矿石,见到硫镉矿呈包裹体产在闪锌矿(图1)和黄铁矿(图2)中。图2中还有一条被菱锌矿交代的硫镉矿微脉。图3中除见到硫镉矿-方铅矿细脉或断断续续的微脉分布在闪锌矿中外,还有大量分散分布的硫镉矿-方铅矿包裹体。图4见到大量的硫镉矿分布在黄铁矿中,形状不规则,有分枝、分叉现象。这些都表明闪锌矿、硫镉矿和方铅矿大致同时形成。



Gre. 硫镉矿 Sp. 闪锌矿 Py. 黄铁矿 Sm. 菱锌矿 Ga. 方铅矿

图1 闪锌矿中的硫镉矿包体(6000×)

Fig.1. Inclusions of greenockite in sphalerite(6000×).

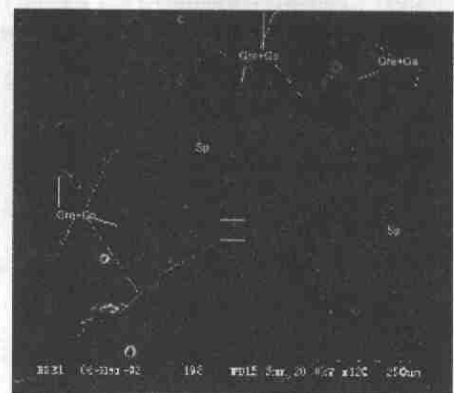


图3 闪锌矿中硫镉矿-方铅矿包裹体及微脉

Fig.3. Veinlets and inclusions of greenockite-galena in sphalerite.

3.1.2 分布于硫化物粒间的硫镉矿

产于闪锌矿与黄铁矿粒间的硫镉矿比较常见。硫镉矿呈不规则的他形粒状分布于闪锌矿与黄铁矿晶粒间,边界清晰,圆滑(图 5),表明硫镉矿与闪锌矿和黄铁矿基本同期形成或稍晚于闪锌

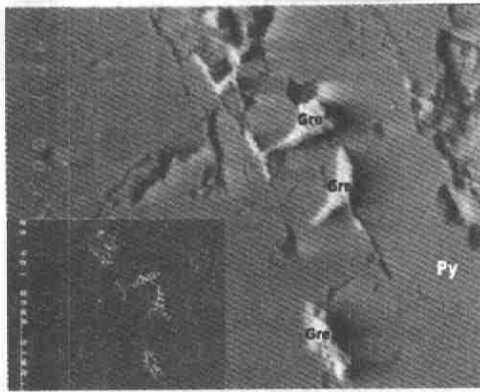


图 4 黄铁矿中的硫镉矿(480×), 左下角为 Cd 面衍射图
Fig. 4. Greenockite in pyrite.

矿和黄铁矿结晶。

3.1.3 被菱锌矿胶结并交代的硫镉矿残骸状角砾

硫镉矿被菱锌矿胶结和交代,大部分呈残骸状角砾,个别还保留尖锐棱角状(图 6),说明硫镉矿形成明显比菱锌矿早。

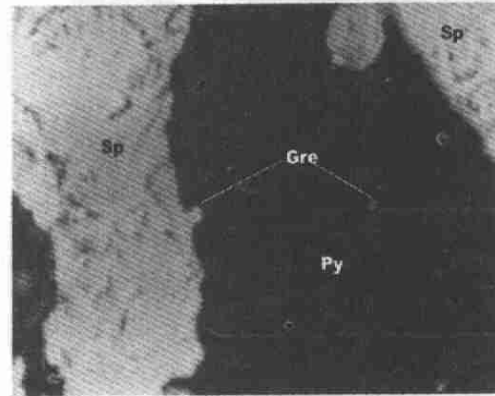


图 5 黄铁矿与闪锌矿粒间的硫镉矿(260×)
图中两条衍射线:上面为 S,下面为 Cd
Fig. 5. Greenockite interstitial to sphalerite and pyrite.

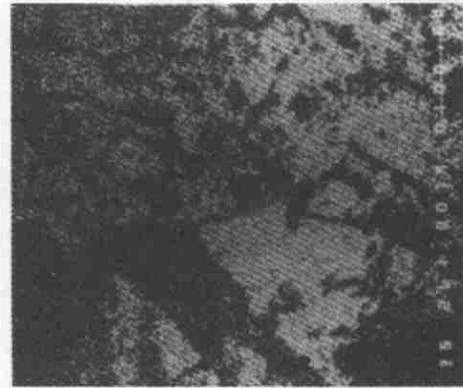
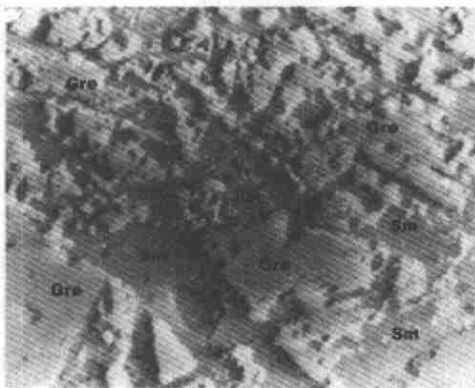


图 6 被菱锌矿交代的残骸状硫镉矿(360×),右图为 Cd 的面衍射图
Fig. 6. The topotaxy of brecciated greenockite. On the right is the diffractogram of cadmium.

3.1.4 围绕黄铁矿中方铅矿四周分布的硫镉矿

被硫镉矿包围的方铅矿分布在黄铁矿中,硫镉矿与方铅矿和黄铁矿的边界明显,没有明显的相互交代现象(图 7)。

3.1.5 细脉状硫镉矿

脉体的矿物组成将硫镉矿微脉分为三种脉体。除了一种可能是次生脉体外,有两种可能是原生脉体。

(1) 硫镉矿细脉体,脉体基本全由硫镉矿组成。这种脉体基本都局限于闪锌矿中,很少超出闪锌矿,脉体形状不规则,弯弯曲曲,与闪锌矿的边界不明显,好像渐变过渡关系(图 8)。说明硫镉矿可能交代闪锌矿,硫镉矿稍晚于闪锌矿形成。

(2) 硫镉矿-方铅矿微脉该种脉体主要分布在闪锌矿中,但不局限于闪锌矿,可以切穿闪锌矿。脉体由硫镉矿和方铅矿组成,硫镉矿与方铅矿为镶嵌关系(图 3)。说明硫镉矿和方铅矿同时形成,比闪锌矿形成晚。

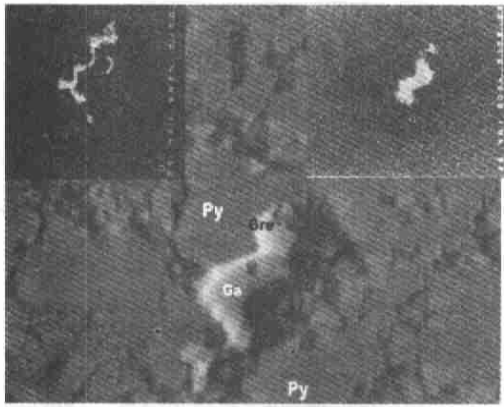


图7 黄铁矿中方铅矿周围的硫镉矿(400×),
左上角为Cd的衍射图,右上角为Pb的衍射图

Fig.7. Greenockite inclusions distributed
around galena in pyrite.

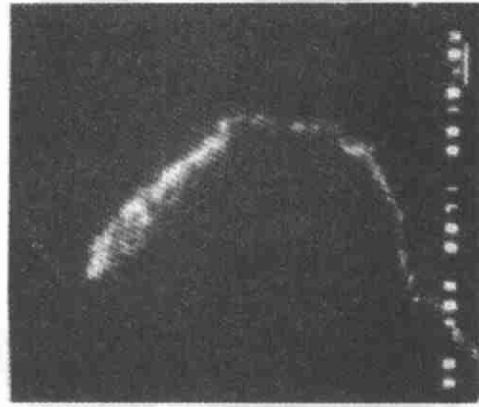


图8 闪锌矿中Cd的面衍射图(1000×)

Fig.8. The diffractogram of cadmium in
sphalerite (1000×).

3.2 次生硫镉矿

次生硫镉矿见于地表或近地表的氧化矿石中以及矿石表面或裂隙面上,多与菱锌矿和褐铁矿共生,颜色为浅黄色或淡黄绿色。

3.2.1 包围在被菱锌矿交代成残骸的闪锌矿周围

菱锌矿为自形或半自形晶体,闪锌矿为菱锌矿交代的残骸,硫镉矿紧紧包裹在闪锌矿周围(图9)。

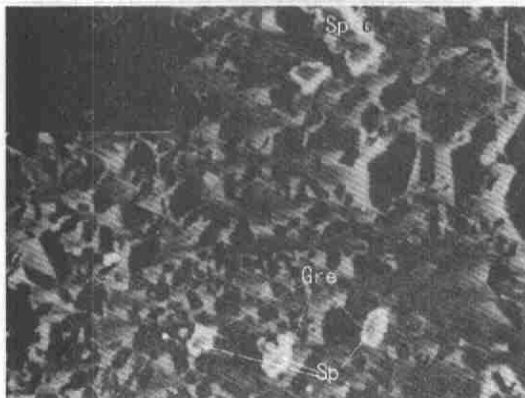


图9 分布在被菱锌矿交代成残骸的闪锌矿周围(600×)

Fig.9. The rimmed structure of sphalerite metasomatized by
greenockite in the aggregate of smithsonite.

3.2.2 菱锌矿-硫镉矿细脉

这种脉体由菱锌矿和硫镉矿组成。脉体可以穿插硫化物,也可以穿插白云石。硫镉矿和菱锌矿均呈不规则晶粒,二者成镶嵌关系,表明菱锌矿与硫镉矿同时形成。

3.2.3 呈菱锌矿-硫镉矿疏松集合体

这种集合体主要分布在氧化矿石表面或晶洞中,呈现淡黄色、浅褐黄色、淡黄绿色,主要由菱锌矿组成,含有少量的硫镉矿,有时有褐铁矿。

3.2.4 呈皮壳或薄膜状产出的硫镉矿

呈皮壳状或薄膜状产出的硫镉矿主要分布在地表或近地表氧化矿石的表面或裂隙面上,由菱锌矿、硫镉矿和褐铁矿组成,呈淡黄色、黄绿色或浅褐黄色。

4 原生硫镉矿形成机制

关于次生硫镉矿的成因,一般认为是含镉闪锌矿出露地表后,由于风化淋滤作用,闪锌矿发生分解后,锌被地表水带走,镉残留下来形成硫镉矿。

Cd与Zn性质相似,其亲硫性更强^[16]。CdS的溶度积为 1×10^{-29} (或 3.6×10^{-29}),ZnS- α 或是ZnS- β 的溶度积均为 6×10^{-26} (或 1.2×10^{-25})^[17],从热力学图上看,CdS与ZnS可以同时并存^[18]。Булах^[18]认为沉积岩中的含镉矿物可以有硫镉矿,硒镉矿和菱镉矿,以及锌的硫化物,硒化物和菱锌矿等,在一些情况下这些矿物彼此共生,在另一些情况下镉矿物与锌矿物分离。周在铨^[9]指出在热液作用的早期至晚期形成闪锌矿的Cd含量不断增加,在热液晚期Cd、Zn分离,形成硫镉矿。

自然界中很少发现硫镉矿主要是因为Cd含量非常低。但是,随着研究工作的深入,研究矿床数目的增多,近二十年来,科学家们已在多处发现了原生的硫镉矿。如我国广东黑石岗硫铁矿床^[9],湖

南二零一铀矿^[6],澳大利亚昆士兰州的 Lady Loretta 层控铅锌银矿床^[5],美国密执安州古老含铜砂岩型铜矿床^[7],日本东京南 420 km、水深 1114 m 海底的 Myojinsho 破火山口中也发现了硫镉矿^[8]。

牛角塘镉锌矿床是目前发现的世界镉含量最高的矿床,一般为 $1000 \times 10^{-6} \sim 8000 \times 10^{-6}$, 最高达 1.43%, 平均为 4262×10^{-6} ^[10]。比地壳克拉克值高 5~6 个数量级, 是其他铅锌矿床 Cd 含量的几十到数百倍。Zn/Cd 比值小, 一般为 35~85, 最大为 107^[10], 比其他矿床明显偏低(其他铅锌矿床的 Zn/Cd 比值一般 > 100, 最高达 513^[19~23])。闪锌矿含 Cd 量也明显偏高, Zn 含量相应偏低。Cd 含量一般大于 1%, 最高达 37.93% 以上, 是其他矿床闪锌矿 Cd 含量的几百到几万倍; Zn 含量一般为 66.03%~54.61%, 最低为 38.71% (表 1)。硫镉矿的 Cd 含量有较大的变化范围, 从 46.23% 增 75.14%, 相应的 Zn 含量从 34.03% 减至 2.43% (表 1)。闪锌矿与硫镉矿的 Zn、Cd 含量成

负相关关系, 而且是连续变化的(图 10), 相关系数为 -0.99752, 表明 Cd 与 Zn 是一一对一的置换, 形成了 CdS 与 ZnS 的完全类质同象系列^[24]。说明形成牛角塘镉锌矿床的溶液有非常高的 Cd 含量, 完全可能形成原生硫镉矿。

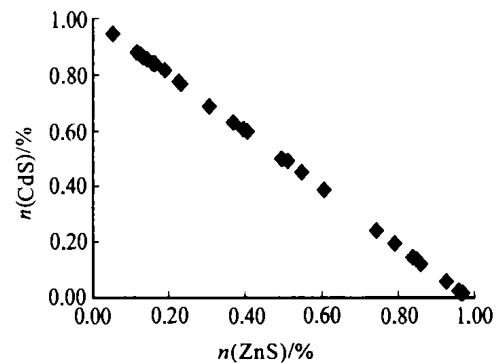


图 10 闪锌矿和硫镉矿中 ZnS 与 CdS 分子的关系
Fig. 10. Relationship between ZnS and CdS molecules in sphalerite and greenockite.

表 1 闪锌矿-硫镉矿的电子探针分析结果(%)

Table 1. Electron microprobe analyses of zinc-cadmium sulfides (%)

样号	测点	Zn	Cd	S	Fe	Pb	合计	样号	测点	Zn	Cd	S	Fe	合计	
L ₃ -21	P ₂ -1	66.62	1.47	32.64	1.02		101.75	N-1	P-2	63.18	1.94	33.20	0.05	98.77	
	P ₂ -2	52.07	22.29	25.06	0.39		99.80		P-5	57.64	17.26	22.10	0.02	96.85	
	P ₂ -3	66.28	1.47	32.96	1.03		101.70		P-6	64.10	17.91	19.06	0.06	101.04	
	P ₂ -4	11.05	62.20	20.18	0.04		93.46		P-7	19.54	57.37	23.09	0.00	100.00	
	P ₂ -5	10.34	60.93	19.74	0.05		91.06		P-8	64.68	1.69	33.59	0.04	100.00	
	P ₂ -6	8.90	65.84	21.47	0.04		96.25		P-9	15.98	61.05	21.04	0.38	98.54	
	P ₂ -7	7.68	68.50	20.36	0.06		96.59		P-10	21.65	56.95	21.48	0.06	100.00	
	P ₂ -9	26.30	46.23	25.08	0.17		97.77		P-11	34.03	48.71	17.24	0.03	100.00	
	P ₂ -12	6.13	69.11	20.96	0.08		96.26		P-12	46.66	26.32	27.64	0.00	99.62	
	P ₂ -13	20.58	52.17	23.19	0.09		96.02		P-13	55.51	13.78	30.70	0.01	100.00	
	DL-6	1	5.98	72.55	18.19		0.53		98.95	P-14	61.36	6.72	32.06	0.02	100.15
		2	2.43	75.14	21.73		0.71		100.00	P-15	62.64	2.98	33.40	0.05	99.05
		3	27.18	44.71	27.95		0.05		99.89	P-16	77.03	2.31	20.61	0.05	100.00
4		6.70	68.73	22.75		0.46	98.28		Ⅲ龙 1	22.59	56.73	18.70	0.14	98.18	
5		5.33	69.68	22.71		0.34	98.06		Ⅲ-4	7.81	70.39	21.34	0.44	99.98	

注:样品号是 DL-6, Ⅲ龙-1 和 Ⅲ-4 的数据引自谷团^[25], 其余为本文数据, 由武汉工业大学叶先贤教授分析。

5 结 论

牛角塘镉锌矿床有很高的 Cd 含量, 可以满足形成硫镉矿的需要。硫镉矿有如下存在形式: ①以包裹体的式存在于闪锌矿或黄铁矿中; ②呈不规则晶粒赋存在闪锌矿与黄铁矿晶粒间; ③形成硫镉矿微脉或硫镉矿-方铅矿细脉穿插闪锌矿或黄铁矿; ④分布在黄铁矿中方铅矿或闪锌矿周围; ⑤被菱锌矿胶结和交代, 形成硫镉矿残骸状

角砾; ⑥组成菱锌矿-硫镉矿疏松集合体或菱锌矿-硫镉矿细脉; ⑦呈皮壳状或薄膜状分布在矿石表面或裂隙面。前五种形式产出的硫镉矿可能是原生硫镉矿, 后两种形式产出的硫镉矿是次生硫镉矿。并从地球化学、结晶化学和热力学诸方面论证, 只要溶液中镉浓度足够高, 完全可以在沉积成过程中, 或是直接从热液中沉淀结晶出硫镉矿。

参 考 文 献:

- [1] 南京大学地质系岩矿教研组. 结晶学与矿物学[M]. 北京:地质出版社, 1978. 297 ~ 298.
- [2] 王 濮, 潘兆禧, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(上)[M]. 北京:地质出版社, 1984. 264 ~ 466.
- [3] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984. 295 ~ 398.
- [4] 中国地质科学院地质矿产研究所. 金属矿物显微镜鉴定[M]. 北京:地质出版社, 1978. 136.
- [5] Patterson D. J. Zincian greenockite in stratiform lead-zinc-silver mineralization at Lady Loretta, Northwest Queensland[J]. *Canadian Mineralogist*, 1985, 23(1): 89 ~ 94.
- [6] 湖南地质局实验室. 溆浦三零一矿区镉的运移富集过程初步探讨[R]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 1973.
- [7] Iizosa K, Yuasa M, and Yokota S. Mineralogy and geochemistry of volcanogenic sulfide from the Myojinsho submarine caldera the Shichito-Iwojima Ridge, Izu-Ogasawara Arc, Northwest Pacific[J]. *Marine Geology*, 1992, 108(1): 39 ~ 58.
- [8] White W S, and Wright. Sulfide-mineral zoning in the Basal Nonesuch shal, Northern Michigan[J]. *Economic Geology*, 1966, 61(7): 1171 ~ 1190.
- [9] 周在铤. 广东阳春黑石岗硫铁矿床溶洞矿中硫镉矿的地球化学及硫镉矿成因意义[J]. 化工地质, 1989(1): 54 ~ 65.
- [10] 刘铁庚, 叶 霖. 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征[J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 279 ~ 281.
- [11] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1986. 56 ~ 107.
- [12] 王华云, 梁福凉, 曾鼎权, 等. 贵州铅锌矿地质[M]. 贵阳:贵州科技出版社, 1996. 1 ~ 29.
- [13] 陈国勇, 钟变天, 黄根深. 都匀牛角塘锌矿床地质特征及矿条件初探[J]. 贵州地质, 1992, 9(3): 203 ~ 211.
- [14] 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 等. 海相黑色面岩地球化学和与成矿意义[M]. 北京:科学出版社, 1987. 206 ~ 209.
- [15] 陈 庆. 南海沉积物中自生黄铁矿研究[J]. 地质学报, 1981, 55(3): 56 ~ 61.
- [16] 曹 添, 於崇文, 张本仁, 等. 地球化学[M]. 北京:中国工业出版社, 1966. 26 ~ 74.
- [17] 张家斌, 李文范. 地学基本数据手册[M]. 北京:海洋出版社, 1986. 126 ~ 164.
- [18] Булах А. Г. 矿物学中的热力学方法[M]. 夏林圻(译). 刘浩龙(校). 北京:地质出版社, 1982. 90 ~ 115.
- [19] 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. 13 ~ 70.
- [20] 中国矿床编委会. 中国矿床(上册)[M]. 北京:地质出版社, 1989. 1116 ~ 202.
- [21] 王育民, 朱学鳌, 余琼华, 等. 湖南铅锌矿地质[M]. 北京:地质出版社, 1988. 19 ~ 375.
- [22] Kja H. Cadmium(48)[A]. Wedepohl K H. *Handbook of Geochemistry*[M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-verlag, V. 2.
- [23] 南京大学地质系. 地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1987. 157 ~ 168.
- [24] 刘铁庚, 张 乾, 叶 霖. 自然界中 ZnS-CdS 完全类质同象系列的发现和初步研究[J]. 中国地质, 2004, 31(1): 40 ~ 45.
- [25] 谷 团. 牛角塘独立镉矿床初步研究 [D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所(硕士论文), 1999. 26.

DISCOVERY OF PRIMARY GREENOCKITE IN NATURE, AS EXEMPLIFIED BY THE NIUJIAOTANG CADMIUM-ZINC DEPOSIT, GUIZHOU

LIU Tie-geng, ZHANG Qian, YE Lin, SHAO Shu-xun

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: It is thought that greenockite is a secondary (supergenic) mineral, but there has been found primary greenockite in the Niujiatong cadmium-zinc deposit in Guizhou. Its occurrence is described as follows: 1) as inclusions occurring in sulfide; 2) as irregular crystal grains occurring among sulphides; 3) as greenockite or greenockite-galena veinlets penetrating sulfides, or as smithsonite-greenockite veinlets penetrating dolomite; 4) around sulphide; 5) as loose aggregates of smithsonite-greenockite; 6) as crusts of smithsonite-greenockite. Genetically, greenockites can be divided into three types: 1) occurring at the stage of precipitation and rock-formation; 2) by hydrothermal process; 3) occurring after outcropping on the surface due to weathering-leaching. But the mechanism of formation of primary greenockite is discussed in terms of thermodynamics and crystallography.

Key words: Niujiatong cadmium-zinc deposit; greenockite; occurrence; coexisting minerals