

文章编号: 1000-4734(2010)02-0179-06

## 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn

刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 王兴理

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

**摘要:** 闪锌矿是自然界广泛分布的金属矿物, 经常含微量的 Fe、Cd 等杂质元素, 并认为 Cd 和 Fe 以类质同象方式取代了 Zn。但是作者注意到, 闪锌矿中的 Cd 与 Zn 基本都呈正相关关系, 而与 Fe 呈很好的负相关关系。依照类质同象的定义, 类质同象替换的二个元素应该呈负相关关系。因此, 我们认为闪锌矿中的 Cd 主要不是类质同象替换 Zn 而是取代了 Fe。闪锌矿中的铁主要是 Fe<sup>2+</sup>。Fe<sup>2+</sup>与 Cd<sup>2+</sup>地球化学性质相似, FeS 与 CdS 的键长和晶格能相近, 因此, Cd 完全可以类质同象置换闪锌矿中的 Fe<sup>2+</sup>。

**关键词:** 闪锌矿; 类质同象; 锌; 镉; 铁

**中图分类号:** B74.2 B78.2 **文献标识码:** A

**作者简介:** 刘铁庚, 男, 1939 年生, 研究员, 长期从事矿床地球化学研究。E-mail: liutiegenq@yahoo.com.cn

类质同象是常见的一种自然现象, 也是矿物中微量元素存在的一种普遍形式。所谓类质同象是指, 矿物结晶时本应由甲元素占有的位置被地球化学性质相似的乙元素代替, 而不引起晶体结构、键性和特性本质的变化。由此可知, 矿物中的乙元素含量增加, 甲元素的含量必然减少。反之, 甲元素含量增加, 乙元素的含量就减少。两种元素的含量应呈反消长关系。

闪锌矿是自然界广泛分布的金属矿物, 是提炼锌的唯一原料。闪锌矿还是 Cd、Ge、Ga、In 等微量元素的主要载体, 也是提炼这些金属的重要原料。地质工作者对闪锌矿进行了广泛深入的研究, 发现闪锌矿中除主要成分 Zn 和 S 外, 一般含微量的 Fe、Mn、Cd、Ga、Co、I 等其他杂质元素, 并认为 Fe 和 Cd 以类质同象置换形式替换了 Zn<sup>[1-5]</sup>。

但是, 我们在研究贵州牛角塘镉锌矿、河南破山银铅锌矿和江西虎墟金铅锌多金属矿闪锌矿时发现, 其中的 Cd、Zn 含量成正相关关系或趋势, 与前人公认的闪锌矿中的 Cd 是以类质同象形式替换 Zn 的认识不符。为此, 我们收集了国内外 44 组 (其中国外 5 组) 矿床、地区或不同类型闪锌

矿 Cd、Zn 和 Fe 的含量数据, 并进行换算和作图, 发现绝大多数矿床闪锌矿的 Cd 与 Zn 同样呈正相关关系或趋势, 而与 Fe 呈现非常好的反消长关系。因此, 我们提出闪锌矿中的 Cd 主要类质同象替代 Fe 而不是 Zn 的新认识。

## 1 闪锌矿中 Zn、Fe、Cd 相关性

## 1.1 闪锌矿中 Fe、Zn 关系

Fe<sup>2+</sup>与 Zn<sup>2+</sup>的地球化学性质相似, 离子半径、晶格能近似<sup>[6]</sup>, 因此, 一般认为闪锌矿中 Fe 是以类质同象的形式置换 Zn。我们研究的结果也显示, 闪锌矿中 Zn 与 Fe<sup>2+</sup>呈很好的负相关关系。我们收集了 (包括我们研究的) 共 37 组矿床闪锌矿的 Fe、Zn 分析数据, 其中 2 组数据呈正消长趋势, 占收集数据组的 5.4%, 并且相关系数都较小 (0.3271, N=12 和 0.0981, N=69); 35 组数据呈负消长关系或趋势, 占收集数据组的 94.6%, 而且相关系数的绝对值一般都大于 0.6 以上, 最好的绝对值达 0.9992 (N=4)。如内蒙孟恩套勒盖铅锌银矿床中闪锌矿的 Zn 与 Fe 呈反消长关系 (图 1), 相关系数为 -0.9435 (N=40 表 1)。再如, 湖南热液交代型铅锌矿床闪锌矿 Zn 与 Fe 也为负消长关系 (图 2), 相关系数是 -0.9992 (N=4 表 1)。说明 Fe 以类质同象的形式取代了闪锌矿中的 Zn。

收稿日期: 2009-07-06

基金项目: 国家 973 项目 (编号 2009CB421003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (编号: KZCX2-YW-111-03)

表 1 闪锌矿的 Cd Fe含量及 Cd Zn Fe<sup>+</sup>的相关系数  
Table 1. The correlation coefficients of Cd Zn and Fe of sphalerite

序号	矿床	w(Cd)/10 <sup>-6</sup>	w(Fe)/%	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	数据数	数据来源	备注
1	贵州牛角塘铅锌矿	14205	1.26	0.5539	-0.5513	-0.6990	21	Ye等 <sup>[7]</sup>	单样
2	江西虎墟金铅锌矿	4090	1.96	0.4196	-0.8603	-0.7413	6	作者	单样
3	河南破山银铅锌矿	7611	4.59	0.1365	-0.2199	-0.9587	7	作者	单样
4	河南变质型铅锌矿	7583	4.67	0.1345	-0.2145	-0.9593	6	储同庆 <sup>[8]</sup>	单样
5	铅锌铜多金属矿	4118		0.7266			11	储同庆 <sup>[8]</sup>	均值
6	突尼斯磷矿	57890	0.10	0.3005	-0.0500	-0.0341	10	Sass等 <sup>[9]</sup>	单样
7	湖南黄沙坪多金属矿	1500	16.55	0.7330	-0.9019	-0.6923	3	宋谢炎等 <sup>[10]</sup>	单样
8	广东黑石岗硫铁矿	6087	0.36	0.1690	-0.9969	-0.2461	3	周在赜 <sup>[11]</sup>	均值
9	广东黑石岗硫铁矿	4157	0.11	-0.3927	-0.1831	-0.0162	18	周在赜 <sup>[11]</sup>	单样
10	湖南东波铅锌矿	5825		0.5052			4	中国矿床编委会 <sup>[12]</sup>	均值
11	五部铅锌矿	8475		0.8125			4	中国矿床编委会 <sup>[12]</sup>	单样
12	东北柴河铅锌矿	4795	0.86	0.6514	-0.3700	-0.9459	4	中国矿床编委会 <sup>[12]</sup>	均值
13	湖南东坡铅锌矿	5825		0.6337			4	涂光炽等 <sup>[13]</sup>	单样
14	孟恩套勒盖铅锌矿	2970	6.05	0.8114	-0.7653	-0.9435	40	涂光炽等 <sup>[14]</sup>	单样
15	柴河铅锌矿	4795	0.86	0.6514	-0.3700	-0.9459	5	涂光炽等 <sup>[13]</sup>	单样
16	贵州铅锌矿	2148	1.78		-0.4702		27	王华云 <sup>[15]</sup>	单样
17	湖南后江桥铅锌矿	3836	1.46	0.2881	-0.3201	-0.7537	10	王育民等 <sup>[16]</sup>	单样
18	湖南不同颜色闪锌矿	3990	3.89	0.6216	-0.8515	-0.8317	5	王育民等 <sup>[16]</sup>	均值
19	湖南充填型铅锌矿	5700	5.27	0.7949	-0.8271	-0.9552	4	王育民等 <sup>[16]</sup>	均值
20	湖南热液交代型铅锌矿	2319	10.70	0.3342	-0.6727	-0.9992	4	王育民等 <sup>[16]</sup>	均值
21	湖南热液型铅锌矿	4264	8.22	0.3998	-0.5571	-0.9442	11	王育民等 <sup>[16]</sup>	均值
22	湖南吊马冲铅锌矿	4105	1.38	0.1038	-0.5609	-0.6598	16	王育民等 <sup>[16]</sup>	单样
23	湖南半山坡铅锌矿	6093	0.47	0.5106	-0.9341	-0.7839	3	王育民等 <sup>[16]</sup>	单样
24	湖南层控型铅锌矿	4105	1.38	0.1038	-0.5609	-0.6598	16	王育民等 <sup>[16]</sup>	均值
25	湖南银矿冲铅锌矿	1766	3.02	0.1540	-0.2693	-0.9543	5	王育民等 <sup>[16]</sup>	单样
26	云南会泽铅锌矿	1065	2.45	0.4200		-0.4800	17	王乾等 <sup>[17]</sup>	单样
27	云南会泽铅锌矿	1307	1.48	-0.1658	-0.0774	-0.8278	17	王乾等 <sup>[17]</sup>	单样
28	云南会泽铅锌矿	1406	1.39	-0.5748	0.1370	-0.8162	16	王乾等 <sup>[17]</sup>	单样
29	四川大梁子铅锌矿	4787	1.48		-0.8560	-0.1168	18	王乾等 <sup>[18]</sup>	单样
30	四川大梁子铅锌矿	4516	2.06		0.1589		16	朱赖民等 <sup>[19]</sup>	单样
31	四川大梁子铅锌矿	4475	1.49	-0.7573	0.9945	-0.7729	4	朱赖民等 <sup>[19]</sup>	平均
32	四川底苏铅锌矿	2028	1.22		0.3861		5	朱赖民等 <sup>[19]</sup>	单样
33	辽宁关门山铅锌矿	4891	1.10	-0.3269	0.0020	-0.1337	9	杨敏之 <sup>[20]</sup>	单样
34	辽宁关门山铅锌矿	4981	1.10			0.3271	12	芮宗瑶等 <sup>[21]</sup>	单样
35	西班牙 B型矿床	1300	3.76	0.5502	-0.3977	-0.9170	7	Palero等 <sup>[22]</sup>	均值
36	广西老厂铅锌矿田	5175	1.44	-0.1010	0.1910	-0.2622	12	张相川 <sup>[23]</sup>	单样
37	白银厂铜矿	4162	2.82	-0.8215	0.8029	-0.9130	6	宋学信等 <sup>[24]</sup>	单样
38	西班牙 D型矿床	2373	2.86	0.6114	-0.6333	-0.8765	7	Palero等 <sup>[22]</sup>	均值
39	西班牙 E型矿床	1122	2.33	0.1839	-0.0420	-0.9388	14	Palero等 <sup>[22]</sup>	均值
40	西班牙 C型矿床	735	1.92	-0.3875	0.5232	-0.8512	7	Palero等 <sup>[22]</sup>	均值
41	浅色闪锌矿	11683	0.74	0.3100	0.5112	-0.3153	25	笔者	混合
42	棕色闪锌矿	10358	1.38	-0.0025	-0.2493	-0.4856	23	笔者	混合
43	黑色闪锌矿	8051	3.32	0.3066	-0.1020	-0.9121	20	笔者	混合
44	闪锌矿	9617	1.47	0.2423	-0.2332	0.0981	69	笔者	混合

注: 相关系数根据表中作者的闪锌矿 Zn Cd和 Fe含量数据换算得到, R<sub>1</sub>为 Cd与 Zn相关系数, R<sub>2</sub>为 Cd与 Fe<sup>+</sup>相关系数, R<sub>3</sub>为 Zn与 Fe<sup>+</sup>相关系数; 单样指单个样品分析数据, 均值指一个矿床或一种类型的平均值; 数据数为收集到 Zn Fe和 Cd数据, 包括样品数或数据数。

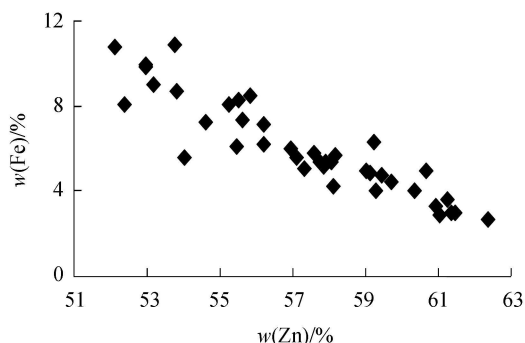


图 1 孟恩套勒盖铅锌矿床闪锌矿的 Zn-Fe 图

Fig. 1. A Plot of Fe vs. Zn in Meng'en lead-zinc Pb-Zn Deposit

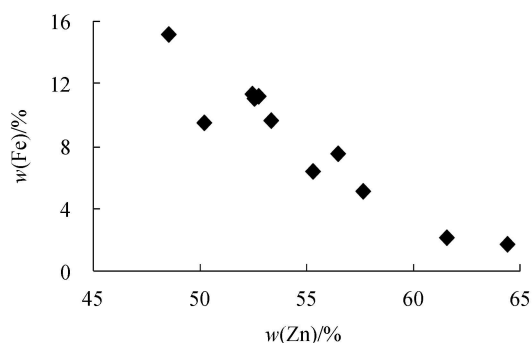


图 2 湖南热液交代型铅锌矿床闪锌矿的 Fe-Zn 图

Fig. 2. A Plot of Fe vs. Zn in pyrometasomatic Pb-Zn deposit in Hunan.

### 1.2 闪锌矿中的 Cd 与 Zn 主要为依存关系

过去都认为, Cd 是以类质同象方式替代闪锌矿晶格中的 Zn。若是这样, 闪锌矿中的 Cd 与 Zn 含量应该呈反消长关系, 即 Cd 高, Zn 低, 或者 Cd 低, Zn 高。但是, 我们发现国内外许多 (包括金属和非金属) 矿床闪锌矿的 Zn 与 Cd 绝大多数呈正相关关系或趋势 (表 1), 也就是说, Zn 高, Cd 也高, Zn 低, Cd 也低。如内蒙孟恩套勒盖铅锌矿床 (图 3) 和贵州牛角塘镉锌矿床 (图 4) 闪锌矿的 Cd 与 Zn 均呈正相关关系, 相关系数分别是 0.8114 (N=40) 和 0.5539 (N=21)。又如, 突尼斯磷矿闪锌矿的 Zn 与 Cd 也呈正相关, 相关系数 0.3005 (N=10)。在我们收集 39 组闪锌矿的 Zn-Cd 分析数据中, 有 30 组相关系数为正值 (表 1), 占数据组的 76.98%。显然, 这种现象不符合类质同象置换概念, 也是用类质同象置换解释不通的。说明, 闪锌矿中的 Cd 不是或者主要不是类质同象交代 Zn, 有极少数数据组的 Cd 与 Zn 为

负消长趋势, 占收集数据的 23.08%。如云南会泽铅锌矿床闪锌矿的 Zn 与 Cd 的相关系数等于 -0.5748 (N=16), 四川大梁子铅锌矿床闪锌矿的 Zn 与 Cd 的相关系数是 -0.7573 (N=4 表 1), 表明闪锌矿中确实存在 Cd 类质同象交代 Zn 现象。更有意义的是, Cd 与 Zn 的相关系数为正值时, Cd 与 Fe 的相关系数为负值。Cd 与 Zn 的相关系数为负值时, Cd 与 Fe 的相关系数为正值 (表 1), 表明闪锌矿中的 Cd、Zn、Fe 存在紧密的互补关系。

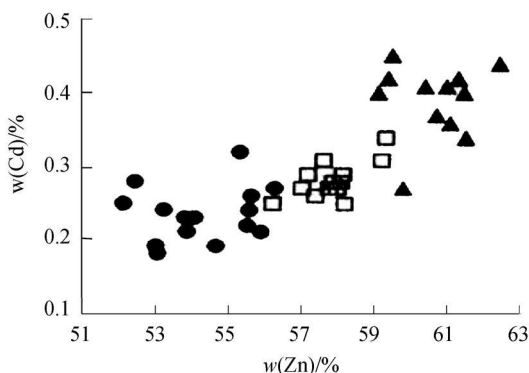


图 3 孟恩套勒盖铅锌矿床闪锌矿的 Cd-Zn 图

(据张乾等<sup>[25]</sup>)

Fig. 3. The diagram of Cd vs Zn in sphalerite from Mang'en lead-zinc Pb-Zn deposit

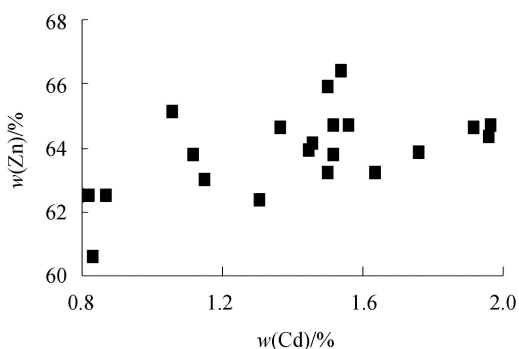


图 4 牛角塘镉锌矿床闪锌矿的 Cd-Zn 图

Fig. 4. The diagram of Cd vs Zn in sphalerite from Niujiaotang deposit

### 1.3 闪锌矿的 Cd 与 Fe 负消长关系

Cd 和 Fe 都是闪锌矿中常见的微量元素, 普遍认为 Cd 和 Fe 以类质同象形式分别置换了 Zn。从来没人认为, 闪锌矿中的 Cd 是类质同象交代 Fe 而存在的。但是, 我们收集的 38 组闪锌矿的 Fe-Cd 分析数据中, 30 组数据 Fe 与 Cd 呈反消长关系, 占收集数据组的 78.95%。呈正消长关系的仅有 8 个数据组, 占 21.05% (表 1)。闪锌矿的

Cd与 Zn绝大部分成正相关关系(上节已述),表明闪锌矿中 Cd可能主要类质同象替代了 Fe;而不是交代 Zn。如内蒙孟恩套勒盖铅锌银矿床闪锌矿 Cd与 Fe呈很好负相关(图 5),相关系数为 -0.7653(N=40);贵州牛角塘镉锌矿、江西虎墟

金铅锌多金属矿床(图 6)、广东黑石岗硫铁矿和湖南吊马冲铅锌矿闪锌矿的 Cd与 Fe的相关系数分别为 -0.5512(N=21)、-0.8603(N=6)、-0.9969(N=3)和 -0.5609(N=16)。说明,闪锌矿中 Cd与 Fe存在很好的类质同象置换关系。

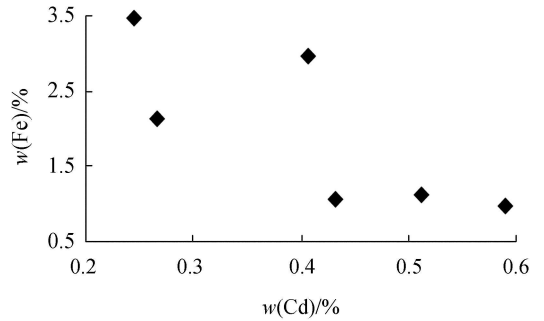
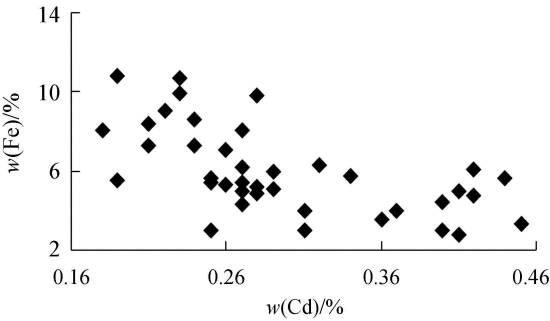


图 5 孟恩套勒盖矿床闪锌矿的 Cd-Fe图

Fig. 5. The diagram of Fe vs Cd in sphalerite in Meng'en Setao Pb-Zn deposit

图 6 虎墟多金属矿床闪锌矿物 Cd-Fe图

Fig. 6. A drawing of Fe vs Cd in sphalerite in Huxu gold polymetal ore deposit

## 2 理论分析

### 2.1 Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>三者之间存在相似的地球化学特性和地球化学参数

Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>三者具有相似的地球化学参数(表 2),在一定的物理化学条件下,三者间可以进行相互类质同象取代。Fe类质同象置换闪锌矿中的 Zn和 Cd类质同象取代闪锌矿中的 Zn是众所公认的实事,在此不再赘述。主要讨论 Cd与 Fe<sup>2+</sup>的类质同象关系。闪锌矿中的铁是二价铁。Fe<sup>2+</sup>地球化学参数与 Cd<sup>2+</sup>非常相似,Cd<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>都是正二价,配位数均为 4 都是强共价键。Cd的电负性、晶格能、电离势等都比 Zn<sup>2+</sup>更接近于 Fe<sup>2+</sup>。如负电性 Cd与 Fe<sup>2+</sup>相差 0 或 1 而 Zn<sup>2+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>相差 1 或 2 晶格能前两者相差 10.2 后两者

相差 20.5 电离势前二者之差为 1.12 ~ 1.161 eV 后二者为 1.52 ~ 1.561 eV。既然,Fe<sup>2+</sup>可以置换闪锌矿中的 Zn,那么,Cd<sup>2+</sup>也完全能替换闪锌矿中的 Fe<sup>2+</sup>。

### 2.2 在低温环境中 Cd比 Fe<sup>2+</sup>更容易进入闪锌矿晶格

Fe是变价元素,在高温、低氧逸度条件下常以 Fe<sup>2+</sup>形式出现。Fe<sup>2+</sup>的地球化学参数与 Zn<sup>2+</sup>相似,可以置换闪锌矿中的 Zn。勒克斯指出<sup>[6]</sup>,(高温热液作用形成的含铁矿物(如黄铜矿、黄锡矿等)具有与闪锌矿相同的四面体构造,在四面体中 Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的离子半径(0.083 nm)相同,因而,在闪锌矿中 Fe<sup>2+</sup>交代 Zn<sup>2+</sup>的能力较其它元素能力强。随着闪锌矿形成温度的降低,氧逸度的升高,闪锌矿中的 Fe<sup>2+</sup>在四面体中的位置是不稳定的,并

表 2 Zn Cd Fe<sup>2+</sup>的主要化学参数

Table 2 The primary chemical parameters of Zn Cd and Fe<sup>2+</sup>

元素	配位数	电负性	r <sub>1</sub> /0.1nm	r <sub>2</sub> /0.1nm	r <sub>3</sub> /0.1nm	电离势/eV	离子电位	U	E <sub>K</sub>
Zn	4 <sup>①</sup>	1.6 <sup>①</sup>	1.33 <sup>①</sup>	0.74 <sup>①</sup>	.25 <sup>①</sup>	9.39 <sup>①</sup>	2.7 <sup>①</sup>	-857.9	2.20 <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>	1.7 <sup>①</sup>	1.49 <sup>①</sup>	0.97 <sup>①</sup>	1.48 <sup>①</sup>	8.99 <sup>①</sup>	2.06 <sup>①</sup>	-827.2	2.08 <sup>①</sup>
	4 <sup>②</sup>	1.7 <sup>②</sup>	1.51 <sup>②</sup>	0.99		8.99 <sup>②</sup>			2.00 <sup>②</sup>
Fe <sup>2+</sup>	4 <sup>①</sup>	1.7 <sup>①</sup>	1.24 <sup>①</sup>	0.74 <sup>①</sup>	1.17	7.87 <sup>①</sup>	2.70 <sup>①</sup>	-837.4	2.12 <sup>①</sup>
	4 <sup>②</sup>	1.8 <sup>②</sup>	1.26 <sup>②</sup>	0.80 <sup>②</sup>		7.83 <sup>②</sup>			2.12 <sup>②</sup>

注:① 引自刘英俊等<sup>[1]</sup>,②引自勒克斯和朗格<sup>[6]</sup>; r<sub>1</sub>为原子半径, r<sub>2</sub>离子半径, r<sub>3</sub>共价半径, U为晶格能, E<sub>K</sub>为能量系数,相关数据和计算方法据文献[6]。

向八面体配位置转移<sup>[29]</sup>,也就是由  $Fe^{2+}$  向  $Fe^{3+}$  转移。八面体配位的  $Fe^{2+}$  与四面体配位的  $Zn^{2+}$  显然不同,不能进入闪锌矿晶格,并且,可能逃离闪锌矿的晶格。鉴于 Cd 与  $Fe^{2+}$  地球化学参数相似,Cd 就乘虚而入,进入闪锌矿的晶格,占居本应由  $Fe$  占居的晶格位置。

### 2.3 闪锌矿中的 Zn 与 Cd 为什么出现正相关趋势呢?

因为 Zn、Cd 是元素周期表中相邻的第 IV 副族元素,电子壳层结构相同,都是铜族元素,地球化学行为类似,Zn 运移,Cd 也运移,Zn 沉积,Cd 也沉积,Zn 进入闪锌矿的晶格,Cd 也伴随进入闪锌矿的晶格。当闪锌矿形成温度降低,氧逸度升高, $Fe^{2+}$  向  $Fe^{3+}$  转化。 $Fe^{2+}$  地球化学参数与 Zn、Cd 相差甚大,不能置换闪锌矿中的 Zn。这样一部分 Zn 没被  $Fe^{2+}$  置换掉,闪锌矿的 Zn 含量相对增加;另一方面,伴随成矿温度降低,氧逸度升高, $Fe^{2+}$  向  $Fe^{3+}$  逐渐氧化。由于  $Fe^{2+}$  与  $Zn^{2+}$  的地球化学特征和离子参数相差甚大, $Fe^{2+}$  不仅不能进入闪锌矿晶格,相反有可能从闪锌矿晶格中逃离出来。这样 Cd 乘虚而入,占居原来应由  $Fe^{2+}$  占居的一部分晶格位置,闪锌矿中 Cd 含量增加。故呈现出闪锌矿中 Zn 和 Cd 含量伴随 Fe 含量减少而同步增加,即呈现 Zn、Cd 正相关关系或趋势。

## 3 结 论

(1) 闪锌矿中 Fe 呈二价状态存在。 $Fe^{2+}$  与

$Zn^{2+}$  的离子参数、地球化学行为相似,所以, $Fe^{2+}$  可以类质同象置换闪锌矿中 Zn。闪锌矿中的 Fe、Zn 含量呈现很好的负相关关系。

(2) 闪锌矿中的 Cd 主要是类质同象置换 Fe 而不是 Zn。过去普遍认为闪锌矿中的 Cd 是类质同象替换其中的 Zn。但是,我们研究发现绝大多数矿床中闪锌矿的 Zn、Cd 含量为正相关关系或趋势,有极少数矿床闪锌矿的 Zn、Cd 为负相关趋势。这与类质同象概念不符。但,闪锌矿中也确实存在的 Cd 类质同象替换 Zn 的现象,然而,出现的机率比较少。所以,有时也会发现闪锌矿中的 Cd 与 Zn 呈现反消长关系。

(3) 闪锌矿中的 Cd 能够类质同象置换 Fe。因为,闪锌矿中的 Fe 均是  $Fe^{2+}$ 。 $Fe^{2+}$  的地球化学参数与 Cd 相似,其中某些参数比 Zn 更类似,所以,闪锌矿中的 Cd 可以替换 Fe。闪锌矿的分析结果也显示:绝大多数 Cd 与 Fe 呈很好的负消长关系或趋势。

(4) 闪锌矿中的 Cd 与 Fe 的相关系数一般为负值,但也有正值。当闪锌矿中 Cd 与 Fe 的相关系数为负值时,Cd 与 Zn 相关系数为正值,这是主要的。当 Cd 与 Fe 的相关系数为正值时,Cd 与 Zn 相关系数为负值。说明闪锌矿中的 Zn、Cd、Fe 有着密切的内在关系。

### 参 考 文 献:

- [1] 刘英俊,曹劭明,李兆麟,王鹤年,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984.
- [2] 曹添,於崇文,张本仁,等. 地球化学[M]. 北京:中国工业出版社,1961.
- [3] 涂光焱,等. 低温地球化学[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [4] 涂光焱,等. 分散元素地球化学及成矿机理[M]. 北京:地质出版社,2003.
- [5] 王濮,潘兆麟,翁玲宝,等. 系统矿物学(上)[M]. 北京:地质出版社,1982.
- [6] 勒斯勒 H,朗格 H (卢焕章,徐正伦,译)地球化学表[M]. 北京:科学出版社,1985.
- [7] Ye Lip, Liu Tiegeng. Sphalerite chemistry. Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, southwest China[J]. Chinese Journal of Geochemistry 1999, 18(1): 62-68.
- [8] 储同庆. 重砂矿物地球化学(下册)[M]. 北京:地质出版社,1983. 5-11(内部资料).
- [9] Sassi A B. Le cadmium associé aux dépôts phosphatés de région en Tunisie meridionale (Cadmium associated with phosphate deposits in southern Tunisia) [J]. Journal of African Earth Sciences 1999, 29: 501-513.
- [10] 宋谢炎,张正阶. 铁闪锌矿中铁占位的物化条件及机理[J]. 矿物学报,1999, 19(2): 166-174.
- [11] 周再镜. 广东阳春黑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]. 化工地质,1989, (2): 54-68.
- [12] 中国矿床编委会. 中国矿床(上)[M]. 北京:地质出版社,1989.

- [ 13] 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.
- [ 14] 涂光炽,等.分散元素地球化学及成矿机制[M].北京:地质出版社,2003.
- [ 15] 王华云.贵州铅锌矿地质[M].贵阳:贵州科技出版社,1996.
- [ 16] 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.
- [ 17] 王乾,顾雪祥,付绍洪,章明,李发源.云南会泽铅锌矿分散元素镉锗镓的富集规律[J].沉积与古特提斯地质,2008,28(4):69-73.
- [ 18] 王乾,顾雪祥,付绍洪,李发源,章明.四川大梁子铅锌矿床闪锌太和镉富集规律及意义[J].岩石矿物地球化学通报,2006,25(3):291-292.
- [ 19] 朱赖民,袁宝华,栾世伟.金阳底苏会东大梁子铅锌矿床内闪锌矿微量元素标型特征及研究意义[J].四川地质学报,1995,15(1):49-51.
- [ 20] 杨敏之.关门山铅锌矿床氧化带内镉的超常富集——地球化学及其资源环境利用方向[J].地质找矿论丛,2003,18(4):220-224.
- [ 21] 芮宗瑶,李宁,王龙生.关门山铅锌矿—盆地热卤水成矿及铅同位素打靶[M].北京:地质出版社,1991.
- [ 22] Palejo.Fenández F, J. Martín Izard A. Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcudja Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2005, 86: 1-25.
- [ 23] 张相川.广西老厂铅锌矿田方铅矿和闪锌矿微量元素特征及其成因探讨[J].广西地质,1995,8(1):15-23.
- [ 24] 宋学信,张景凯,徐庆生,曹亚文.白银厂铜多金属矿田微量元素和稀土元素地球化学研究[J].矿床地质,1993,12(4):308-316.
- [ 25] 张乾,刘志浩,战新志,邵树勋.内蒙古孟恩陶勒盖银铅锌铀矿床的微量元素地球化学[J].矿物学报,2004,24(1):39-46.
- [ 26] 张正阶,胡天斗.闪锌矿中杂质元素F存在形式的重新认识[J].矿物学报,1997,17(1):1-10.

## Cd Primarily Isomorphously Replaces Fe but not Zn in Sphalerite

LIU Tie-Geng, YE Lin, ZHOU Jia-Xi, WANG Xing-Li

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

**Abstract:** The sphalerite is a kind of metal mineral that extensively occur in nature. It often contains trace Cd and Fe etc. People generally think that Cd isomorphously replaces Zn in sphalerite. But we discovered that the relation of content of Zn and Cd in sphalerite is positive, and that of Cd and Fe is negative. According to the theory of isomorphism, replace elements must be in the negative correlation. Thus we think that Cd does not isomorphously replace Zn but Fe in sphalerite. Iron is in the form of  $Fe^{2+}$  in sphalerite. Both parameters and characteristics of  $Cd^{2+}$  are similar with  $Fe^{2+}$ . The energy of crystal lattice of CdS is also similar with FeS. Therefore we think that Cd can isomorphously replace  $Fe^{2+}$  in sphalerite.

**Key words:** sphalerite, isomorphism, Cd, Zn, Fe