

黄硫镉矿新资料

——兼论黄硫镉矿的一种新成因类型

北京地质学院研究生部 伍大茂

湖南省地质局实验室 谭延松

黄硫镉矿 (Hawleyite, 又名方硫镉矿) 是1955年发表的一种新矿物, 首次发现于加拿大某铅锌矿床的氧化带, 认为是含镉闪锌矿经淋滤沉积而成。由于含量少, 粒度细, 矿物的物性、光性以及化学组成等均未获得精确数据。近二十年来也未见新资料报道。

在研究湖南某铀镉矿床物质组分时首次在我国发现了较多的黄硫镉矿, 提供了进一步研究该矿物的有利条件。

地质产状

黄硫镉矿产于下寒武系黑色页岩的断裂破碎带, 与其他工业矿物一起形成次生淋滤型铀镉矿床。黄硫镉矿及与之密切共生的硫镉矿集中在次生富集带, 常见于黑色页岩和黑色硅质页岩的裂隙和碎块的表面, 呈粉末状稀疏散布, 或呈球粒状、菜花状 (球粒集合体), 偶尔也呈皮壳状稍许集中。球粒状和菜花状似乎为黄硫镉矿的特征形态, 单个球粒的直径从数微米到 0.1 毫米不等, 显示出清晰的胶体或偏胶体结构。较厚的皮壳往往表层为黄硫镉矿球粒, 根部则显示出硫镉矿的粒状晶面, 后者呈长柱状平行排列, 但晶面发育不甚完全。黄硫镉矿偶尔也见于晶洞中与晶簇状石英伴生。其他的伴生 (次生) 矿物主要有重晶石、磷铝石、银星石、锌绿松石、孔雀石、水针铁矿等。

矿物特征

黄硫镉矿物性和光性资料列于表 1, 化学分析资料列于表 2, X 射线主要谱线列于表 3。在自然界中黄硫镉矿几乎总是与硫镉矿相伴产出, 二者极难区分, 因此在表中也列入了硫镉矿的部分资料, 以便对照。

成因讨论

黄硫镉矿是次生成因的结论没有异议。但是有关镉的物质来源, 形成和转化的具体过程, 以及黄硫镉矿与硫镉矿之间的成因联系等诸如此类的问题却很少有人系统探讨。

一般认为, 以类质同象形式存在于闪锌矿中的镉是形成黄硫镉矿的物质来源。本产地的矿石及原始含矿岩层含闪锌矿 (包括铁闪锌矿, 下同) 很少, 锌镉比值从 12 到 15, 有时 $Cd > Zn$, 同时闪锌矿以及其他硫化物的单矿物经化学分析含镉均低于 0.02%; 此外, 矿区及其附近既无闪锌矿的富集现象, 也无明显的热液活动。由此可见, 该地的镉主要不是来源于闪锌矿。

工作表明, 含有多种金属元素的黑色页岩是镉的原始含矿层位。许多标本含镉 0.001~0.009%, 比其克拉克值 (0.00013%) 富集了几十倍。矿区黑色岩系中镉的背景值平均达 0.003% 左右, 在人工重砂中找到了硫镉矿, 它们与闪锌矿、黄铁矿等看来都是同生沉积成因的。在外生条件下硫化镉与硫化锌的类质同象混溶能力似乎并不像在内生条件下那样普通和强烈, 而是倾向于分离, 因而形成硫镉矿和闪锌矿两种独立的矿物相。另外, 电渗析实验还证明黑色页岩中镉的一部分被有机质和粘土矿物所吸附, 迄今仍处于半游离状态。这种分散于黑色岩系中的硫镉矿和呈吸附形式的镉, 乃是形成该地黄硫镉矿最主要的物质来源。

由于构造破碎, 经过地下水的作用, 黑色页岩中分散的镉得到迁移和富集的机会。模拟实验表明, 分离出的硫镉矿单矿物其风化速度是极其缓慢的, 几乎不易察觉, 但它

表 1

性 质		资 料 来 源	前 人 资 料	本 文 资 料	
			黄硫镉矿	黄 硫 镉 矿	硫 镉 矿
物理性质	颜色		鲜黄、黄	淡黄, 桔黄, 桔红等色	橙黄为主, 偶呈褐色
	光泽			树脂光泽	树脂—玻璃光泽
物理性质	透明度			半透明—微透明	半透明—微透明
	磁性			无电磁性	部分具弱电磁性
物理性质	比重		4.87(计算)	4.58(静水力学法实测)	4.90(显微比重法实测)
	硬度			HV 5~20 80~120kg/mm ² (H ₀ 2.7~3.2)	HV 5~100 95~145kg/mm ² (H ₀ 3.0~3.5)
光学性质	透射色			黄褐色(显云雾状)	黄褐—褐红色
	N			2.68(?) (固体介质测定)	2.53(固体介质测定)
光学性质	反射色			灰色、微带蓝色色调, 油中显蓝灰色	同黄硫镉矿
	内反射			棕红色—血红色, 油中更明显	同黄硫镉矿
光学性质	非均性		均质(推测)	均质(观测)	弱非均质(观测)
	反射率(光度计测定, 黄光)			空气中 17.0% 油 中 9.2%	空气中 19.6% 油 中 11.6%
1:1 HCl 浸蚀				迅速溶解, 偶尔剩下骨架状微晶	

表 2

资料来源	矿 物	化 学 分 析		光 谱 半 定 量 分 析							
		Cd	Zn	Cd	Zn	Fe	Ca	Mg	Cu	Mn	Ba
Trail (1955)	黄硫镉矿			50~70	5~10	<5					
本 文 (1973)	黄硫镉矿	73.84 72.78	1.22			1	1	0.7	0.07	0.02	0.01
	硫 镉 矿	74.95	0.90			0.05	0.07	0.05	0.002	0.01	0.2

表 3

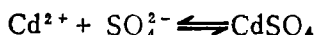
ATSM(10—454)		本 文			
黄 硫 镉 矿		黄 硫 镉 矿		硫 镉 矿	
d	I	d	I	d	I
3.36	10	3.313	12	3.14	10
2.058	8	2.06	10	2.06	9
1.753	6	1.75	9	1.90	9
2.90	4			3.55	8
1.186	3	1.19	6	3.36	7
1.120	3	1.12	6	1.75	7

• 分析者: 张秋菊、张润吉、郭裕兴

与母岩黑色页岩(无论岩块或岩粉)共存时却大大加速了风化的进程。这一差异的实质是介质的化学性质。在中性水溶液中几乎不溶的硫镉矿,但在pH=3的酸性水溶液中四小时却能溶解50%以上。可以设想,平均

含硫量大于3%的黑色页岩,风化时将提供足够的硫酸致使介质呈酸性反应。对矿石水浸液和矿坑水的分析都完全证实了这一推论。酸性介质不仅加速了硫镉矿和其他含镉硫化物的溶解,而且也促进了母岩中呈吸附

状态的镉“解吸”出来，进入溶液，开始运移富集。上述变化的化学反应可以表示为：



含硫酸镉的地下水沿着破碎带不断向下渗透。与此渗透方向相反，深部岩层中的一些气体如 CH_4 、 H_2S 等不断通过裂隙和孔隙向外扩散。这些气体一部分可能是原来处于封闭条件下被储存起来的（类似瓦斯），另一部分可能是岩层中有机质继续转化不断分解出来的。总之，对于富含有机质（>10%）的原始含矿岩层说来，还原性物质是不缺乏的。这些气体不仅造成了还原的介质条件，而且直接与含矿溶液发生反应：



反应是可逆的，因此，在次生富集带既发现有新生成的硫化镉矿物，同时也证实，约有一半以上的镉元素呈硫酸镉水溶液状态。二者在一定条件下处于平衡，然而这种平衡随着物理化学条件的变化经常被打破。

人工合成实验再一次重现了阿林(1912)等人的结论：当 H_2S 或碱性硫化物与可溶性镉盐互相作用便可产生硫化镉的富水凝胶。实验证明，无论用矿石样品，或是用可溶性镉盐，其反应产物最初都是富水的冻胶状物质，经 105°C 烘干后呈黄色或橙黄色粉末，经X射线鉴定，属于立方晶系变体，与黄硫镉矿的德拜图谱完全相同。不同条件（温度、反应物质等）的多次合成实验其产物都相同，从未见到硫化镉的六方晶系变体产生，这与丘赫洛夫的论述略有不同。联想到下面即将提到的事实，我们推测在外生条件下硫化镉矿物的产生是以立方晶系的变体——即黄硫镉矿而出现的。

既然如此，黄硫镉矿在自然界中就应该

比较普遍，而事实上又为何那样稀少呢？乌顿布格(1970)认为：黄硫镉矿也许比硫镉矿更为常见，只是由于鉴别上的困难，大量的黄硫镉矿可能被误认为硫镉矿了。这种假设不能说没有道理。但是，本文提供的实例将从另一方面解释这个问题，并且把黄硫镉矿和硫镉矿从成因上联系起来。

从硫化镉矿物的产状观察到了一种现象：较厚的皮壳往往其表层为具有特殊形态的黄硫镉矿，而根部却显示出硫镉矿的柱状晶面。这里提出了一个问题：黄硫镉矿是否可以转变为硫镉矿？最近获得的资料证实，上述假设确实是存在的，硫化镉的等轴晶系变体不断向六方晶系变体转化，同时这种转化不像某些著作所提出的加热条件，而是常温常压下便可以“自发”地进行。所获得的主要依据一是当年取得的黄硫镉矿单矿物，经X射线鉴定为标准的立方晶系变体（ $\alpha\text{-CdS}$ ），几年以后重新以X射线鉴定，却开始出现六方晶系变体（ $\beta\text{-CdS}$ ）的谱线。另一事实也具有同样的说服力：当年人工合成的两个 $\alpha\text{-CdS}$ 产品（经X光鉴定），几年以后再以X光鉴定，也已经开始转变为 $\beta\text{-CdS}$ ，即具有硫镉矿的晶体结构了。

就本产地而言，我们认为黄硫镉矿首先从含镉溶液中沉淀出来，而后转变为硫镉矿，黄硫镉矿和硫镉矿是硫化镉存在形式的两个不同阶段。立方晶系变体的黄硫镉矿实际上处于压稳状态，极易转变为六方晶系变体的硫镉矿。这一结论是否适合外生条件下各种情况，有待于进一步研究。总之，黄硫镉矿在自然界中能大量产出，但是不能长久存在，或许这就是黄硫镉矿为什么罕见的原因。

勘 误

本刊1981年第7期“广东（大陆部分）滨海砂矿成矿地质条件及分部规律”一文，图2与图4的图号、图名对调。图2中，A—毗岸沙滩砂矿；B—河口拦湾沙滩砂矿；C—沙咀砂矿；D—连岛沙洲砂矿