

閃鋅礦的顏色及其 對尋找分散元素的意義

楊 敏 之

當尋找近代工業上所急需的分散元素（如鎘、銻、鎢等）時，就會發現這些元素主要的都隱藏在不同顏色的閃鋅礦中。因而詳細探討各種顏色閃鋅礦與這些分散元素含量的相互關係，是尋找這些分散元素的重要問題。

不同成因類型礦床中有着不同顏色的閃鋅礦。黑色、黑褐色、黃綠色、淺黃色、黃色的閃鋅礦都分別有不同的礦物相共生，並產於不同的成礦階段中；有着不同的成礦溫度，產於不同的圍岩中。詳細研究各種顏色閃鋅礦與生成環境的相互關係，無疑是成礦的地球化學作用的重要指示。

各種顏色的閃鋅礦與分散元素含量的關係，以及其生成環境問題，早就引起了許多學者們的興趣。在1824年B. M. 謝維爾金就提出閃鋅礦顏色產生的一般原因及其對反映形成環境、鑑別礦物、找礦工作中的作用。1933年W. H. 紐豪斯對各種顏色閃鋅礦沉淀時的溫度做過測定。1936年A. E. 費爾斯曼的“礦物顏色”名著中亦探討了閃鋅礦顏色生成的一般內在因素及其實用意義。1939年Ф. И. 阿布拉莫夫和A. K. 魯薩諾夫對各種顏色閃鋅礦中銻、鎢、鎢、鎢等元素的含量做過測定，並將閃鋅礦顏色分為三組（黑色、黑褐色閃鋅礦，褐色閃鋅礦，淺灰色和黃色純閃鋅礦），但卻缺乏對這三組閃鋅礦與成礦環境相互關係及地質實際材料的研究。1939年R. H. 斯圖波對不同成礦溫度下形成的閃鋅礦內的分散元素做過測定。1940年R. E. 斯圖波與R. I. 查雷特對其以前閃鋅礦中分散元素含量的測定做了補充和校正。1953年G. 開萊雷特研究了FeS—ZnS系列是很好的地質溫度計。1956年，V. C. 弗林客郎德等對閃鋅礦中所含元素的地球化學做過詳細研究。總的看來，以往學者們的研究多偏重於各種顏色一般內在因素的研究，而對各種顏色閃鋅礦與其共生礦物、產出圍岩、物理及化學環境的相互關係，以及結合野外實際材料的綜合分析是做得很不夠的。

目前祖國各處都可見到各式各樣新鮮多彩的閃鋅礦。在許多勘探和開采的多金屬礦山內，亦積累了各種

顏色閃鋅礦中分散元素含量的分析資料，可是到目前還未見到對其進行系統的研究和分析。若繼續忽視這些實際材料，就易無意中丟失對許多金屬礦床的綜合利用，以及正確地對礦床進行評價。作者僅就國內收集到的標本，結合國內外文獻上的實際資料做了分析和對比，初步提出對該問題的認識，提供大家討論，希同志們指正。

一、內生成礦作用中閃鋅礦顏色的變化

在岩漿礦床中到目前為止還沒有發現有獨立存在的閃鋅礦， Zn^{2+} 只是在鉻尖晶石類（如烏拉爾哈利洛夫鉻鐵礦礦床），鐵鎂硅酸鹽（角閃石、輝石等）以及磁鐵礦等礦物中以類質同像代替 Fe^{2+} 。

偉晶岩礦床（特別是花崗質、霞石正長偉晶岩）中出現有鋅的獨立礦物（閃鋅礦與 $Zn_4Be_3Si_3O_{12}S$ ），直到偉晶岩礦床作用晚期，特別是在岩漿期後礦床，鋅的硫化物才大量出現。

我國江西、湖南的高溫熱液礦床中的錳鐵礦-石英脈（礦脈沿云母花崗岩、花崗岩裂隙分布）中僅見到有黑色、黑褐色閃鋅礦。該種閃鋅礦與礦脈中其他礦物均沉淀於云英岩化之後，本身沉淀於毒砂、錳鐵礦、錫石、黝鋆礦、黃鐵礦、磁黃鐵礦、石英之後。該種閃鋅礦與黃銅礦呈固溶體分離結構（黃銅礦在閃鋅礦中成乳滴，為乳滴狀結構）。閃鋅礦不具有晶形，均成致密塊體及細脈（圖1）。

我國雲南某處陸壩岩型的中溫熱液礦床，其中錫石-硫化物

礦脈產於三疊紀大理岩化灰岩中，礦脈中僅見有黑褐色、紅褐色閃鋅礦。該閃鋅礦-錫石脈

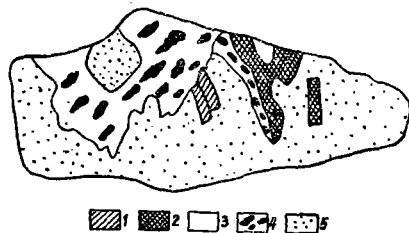


圖 1. 江西某處錳鐵礦-石英脈
1. 毒砂； 2. 黑鎢礦 3. 黑色及黑褐色閃鋅礦 4. 黃銅礦 5. 石英脈；×1/2

嘎岩和磁黃鉄礦-錫石-黃銅礦-氟石脉。閃鋅礦本身沉澱于錫石、黃鉄礦、磁黃鉄礦之后。

广西的中溫熱液礦床綠泥石-硫化物型的錫石-硫化物礦脉(產于侏羅紀變質砂頁岩內)中,僅見到黑褐色閃鋅礦。該閃鋅礦結晶于綠泥石化、柘榴石、錫石、黃鉄礦之后,緊密的与富鉄的礦物共生(圖2)。礦脉向下延伸,黑色及黑褐色閃鋅礦加富,有的都變成黑色閃鋅礦。

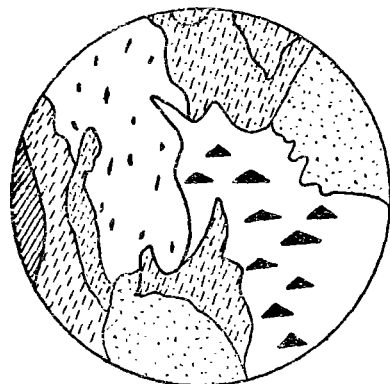


圖2. 广西某處錫礦礦石光片顯微鏡下的圖像
1.綠泥石; 2.柘榴石; 3.石英; 4.黃銅礦;
5.黑褐色閃鋅礦; 6.方鉛礦; $\times 70$

紅褐色閃鋅礦(含Fe 6.5%),到下部深处則轉變為黑色閃鋅礦(含Fe 8.4%),且銅在黑色閃鋅礦中的含量亦加富。在下部方鉛礦減少,黃鉄礦和黃銅礦加富。

据 H. M. 浦勞刻品科的研究,苏联在高温,高温-中溫礦床中出現的閃鋅礦僅為黑色、黑褐色,閃鋅礦中鉄含量越多閃鋅礦顏色越黑,其中銅的含量也越高,这种閃鋅礦与富鉄(磁鉄礦、黃銅礦、磁黃鉄礦等)礦物密切共生,都是在同一礦床中成礦作用早期沉澱的。

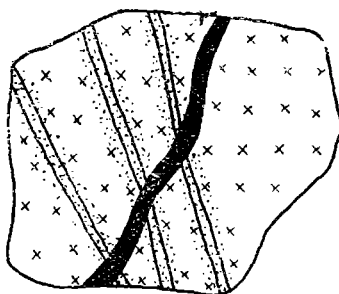


圖3. 吉林某處輝鉬礦礦石素描
1.花崗閃長斑岩; 2.含輝鉬礦石英脉;
3.浸染狀輝鉬礦及絹云母化; 4.黑褐色閃鋅礦、方鉛礦石英脉 $\times 1/2$

吉林有兩處產于花崗閃長斑岩中的高溫-中溫的輝鉬礦礦床內,礦脉

中僅見到有黑褐色閃鋅礦。該閃鋅礦結晶于輝鉬礦-石英脉之后,緊密的与黃鉄礦相共生(圖3)。

遼寧有一處哇嘎岩型鉛-鋅礦床,礦脉產于震旦紀大理岩化、哇嘎岩化的石灰岩中。礦脉中与磁黃鉄礦緊密共生的閃鋅礦都是黑褐色。該閃鋅礦沉澱于磁鉄礦、磁黃鉄礦、黃鉄礦之后。

吉林有一處哇嘎岩型多金屬礦床,礦脉產于石炭二疊紀大理岩化及哇嘎岩化石灰岩中,其中与黃鉄礦、磁黃鉄礦、黃銅礦相共生的閃鋅礦是黑褐色,在与大理岩接觸處為紅褐色,若礦脉交代透輝石和富鉄柘榴石,閃鋅礦顏色則變為黑色。

遼寧有一處中溫熱液交代鉛鋅礦床,礦脉產于震旦紀大理岩中,在早期成礦階段中僅見到有黑褐色閃鋅礦与黃鉄礦、毒砂共生,沉澱于哇化、絹云母化,毒砂、黃鉄礦、黃銅礦之后。晚期成礦階段礦化中發現有淡褐色及褐色閃鋅礦。

江西有一處中溫熱液鉛-鋅礦床,礦脉產于白堊紀酸-中性集塊岩及前震旦紀千枚岩中(圖4₁₋₂)。礦脉中有紅褐色、黑褐色閃鋅礦,都沉澱于石英化、綠泥石化、磁黃鉄礦、黃銅礦之后,在近菱鉄礦和綠泥石化附近与礦脉向下延伸深部,紅褐色閃鋅礦變為黑褐色閃鋅礦,相应的黃鉄礦、磁黃鉄礦加富,方鉛礦減少。

湖南有一處中溫-低溫熱液鉛-鋅礦床,礦脉產于前震旦紀千枚岩与黑云母花崗岩接觸處的斷裂破碎帶內,礦脉中有黑褐色、紅褐色、綠黃色、黃色、淡黃色閃鋅礦。总的來看,黑褐色、紅褐色

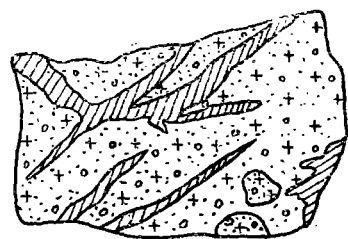


圖4. 江西某處鉛鋅礦礦石素描圖
1.酸、中性火山集塊岩 2.綠泥石化和菱鉄礦化; 3.黑褐色、紅褐色閃鋅礦、方鉛礦、黃鉄礦脉 $\times 1/2$

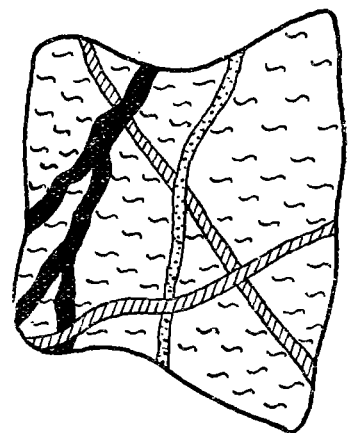


圖4. 江西某處鉛鋅礦礦石素描圖
1.石英脉; 2.菱鉄礦脉; 3.暗褐色閃鋅礦石英脉; 4.千枚岩(含鉄) $\times 1/2$

色等深色閃鋅礦是成礦作用早期形成的。早期色深的閃鋅礦與黃鐵礦、黃銅礦、石英、氟石、方鉛礦在一起，因經受成礦作用中的構造活動，早期黑褐色閃鋅礦有的就破碎，成礦晚期有石英、綠黃色和黃色閃鋅礦、重晶石、方解石脈充填，粘結早期黑褐色閃鋅礦角礫。晚期淡黃色、黃色閃鋅礦有的成小的晶体在石英、重晶石的晶面上，與石英、重晶石共同形成晶簇構造（圖5）。其中黑褐色閃鋅礦富有錫，而黃色、淡黃色閃鋅礦中富有鎢、鉍。

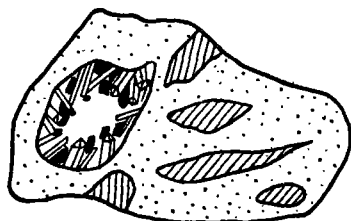


圖 5. 湖南某處鉛鋅礦礦石素描圖

1. 早期暗褐色閃鋅礦與硅化灰岩角礫；
2. 石英重晶石脈； 3. 重晶石晶体；
4. 石英晶体； 5. 晚期淡黃色、黃色閃鋅礦 $\times 1/2$

廣西有一處中溫-低溫熱液鉛-鋅礦床。礦脈產於泥盆紀白雲質灰岩和白雲岩中，見有黑褐色、紅褐色、黃褐色、黃色閃鋅礦。黑褐色閃鋅礦與黃鐵礦共生。黃褐色、紅褐色閃鋅礦多在礦脈邊部與白雲岩、灰岩圍岩接觸處。礦脈中部的閃鋅礦多為黑褐色（圖6₁）。黑褐色、黃色閃鋅礦可成相互交替的膠狀同心圓狀構造（圖6₂）。黑褐色閃鋅礦中有赤鐵礦包體混入，本身就成紅褐色。當加硝酸於閃鋅礦的光片或薄片上侵蝕後，可見到閃鋅礦顆粒本身有紅褐色或黃褐色與黃色閃鋅礦相互交替的帶狀結構。黑褐色閃鋅礦礦脈的邊部圍岩及其本身染紅（赤鐵礦細粒）時，發現有瀝青鈷礦與其共生

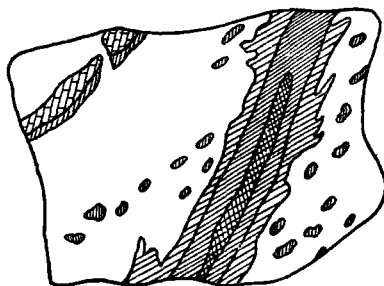


圖 6.1. 廣西某處鉛鋅礦礦石素描圖

1. 白雲石脈；2. 硅化灰岩；3. 黃褐色及黃色閃鋅礦；4. 暗褐色閃鋅礦；5. 方鉛礦 $\times 1/3$

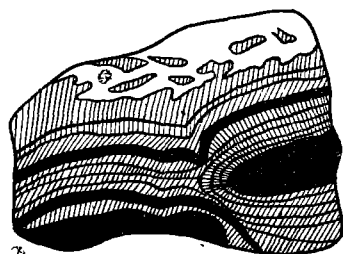


圖 6.2. 廣西某處鉛鋅礦礦石素描圖
1. 暗褐色閃鋅礦；2. 黃色和淡黃色閃鋅礦；3. 後期侵入方鉛礦

（圖6₃）。其中黑褐色閃鋅礦中富鐵、錫，黃色中富鋅、鎢。

湖南某處有一處低溫熱液鉛-鋅礦床^①，礦脈產於下寒武紀的白雲質灰岩、石灰岩、白雲岩中，見到有黃色、灰色、暗黃色、淡黃色閃鋅礦，該閃鋅礦與重晶石、方解石共生（圖7₁）。在黃鐵礦附近，黃色閃鋅礦局部變暗或成黑色（圖7₂）。黃色、淡黃色閃鋅礦中經分析富有鎢和鉍。

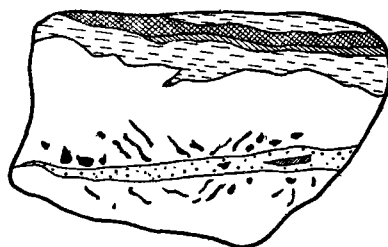


圖 6.3. 廣西某處鉛鋅礦礦石素描圖

1. 含瀝青鈷礦黑褐色閃鋅礦；2. 3. 紅色赤鐵礦斑點和細脈；4. 被染紅的方解石（內含 Fe_2O_3 ）；5. 後期侵入的方解石脈；6. 後期侵入的黃褐色閃鋅礦；7. 方鉛礦細脈 $\times 1/2$

美國密西西比河低溫鉛-鋅礦床中經斯突波分析，其中黃色閃鋅礦中富有鎢、鉍，紅褐色閃鋅礦中富有鎢、鉍，紅褐色閃鋅礦中富有鎢、鉍。

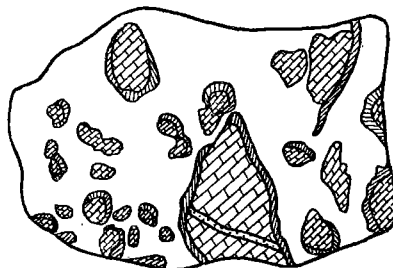


圖 7.1. 湖有某地鉛鋅礦礦石素描圖

1. 砂化白雲質灰岩；2. 早期石英脈；3. 淡黃色、黃色閃鋅礦；4. 重晶石脈 $\times 1/2$

貴州某低溫熱液汞礦中，僅發現有黃色、橙色（有辰砂混染）閃鋅礦，主要是黃色的。該閃鋅礦細脈與方解石、石英共生，產於中寒武紀白雲質灰岩、白雲岩中（圖8），只在黃鐵礦邊部閃鋅礦色變深。礦脈向深部延伸，黃色閃鋅礦、方解石加多，白雲石、石英減少。該種黃色閃鋅礦

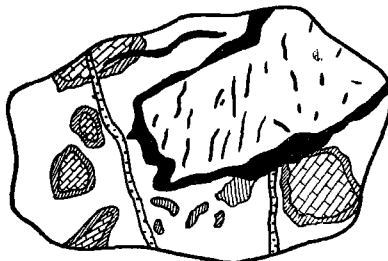


圖 7.2. 湖南某地鉛鋅礦礦石素描圖

1. 黃鐵礦斑岩；2. 暗褐色閃鋅礦；3. 硅化灰岩角礫；4. 淡黃色閃鋅礦；5. 重晶石；6. 後期石英脈 $\times 1/2$

① 有的學者認為是沉積變質礦床，美國人稱為“超低溫鉛鋅礦床”。

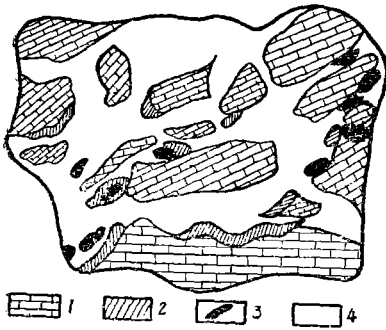


圖 8. 貴州汞礦礦石素描圖

1. 白云質灰岩、白云岩角礫；2. 淡黃色閃鋅礦；3. 辰砂；4. 方解石、石英脉 $\times 1/2$ p.p.m.。I. 奧弗太德 (1941) 研究挪威某地與黃鐵礦、黃銅礦在一起的高溫熱液礦床中的閃鋅礦，鎘的含量很少，只是 5p.p.m.，一般都少於 3p.p.m.。由以上事實和經作者在顯微鏡下對光片進行研究結果繪出了閃鋅礦顏色及其礦物組合在內生成礦中地球化學作用圖解（表 1）。從表中以及以上事實可歸納出以下結論：

1. 在高溫熱液礦床的中溫階段和中溫熱液礦床的較高溫階段，閃鋅礦的顏色一般都是黑色、黑褐色。在中溫熱液礦床及其晚期，閃鋅礦的顏色是紅褐色、黃綠色。低溫熱液礦床及中溫熱液礦床的低溫階段閃鋅礦的顏色是黃色、淡黃色、灰白色。因此，閃鋅礦顏色的變化是與成礦溫度相依存，並可作為成礦溫度標志之一。

2. 黑褐色、黑色閃鋅礦多與黃鐵礦、磁黃鐵礦、錳錳鐵礦、綠泥石等富含鐵離子的礦物相共生，在高溫熱液期多與黃銅礦、磁黃鐵礦成固體結構。淡黃色、黃色閃鋅礦是與重晶石、石英、方解石共生，沒有見到大量含鐵離子的共生礦物，若有與含少量鐵礦物在一起，淡黃色、黃色閃鋅礦亦是局部變暗，由此說明鐵離子濃度對閃鋅礦顏色變化起着主導作用。閃鋅礦顏色的轉變是成礦溶液鐵離子濃度變化標志之一。

3. 同一礦床的早期階段往往沉淀有黑褐色、黑色等深色閃鋅礦與石英共生，晚期階段才出現黃色、淡黃色等淺色閃鋅礦與方解石、重晶石共生。從與閃鋅礦伴生的脈石礦物可以看出，深色閃鋅礦和淺色閃鋅礦沉淀時，溶液的酸、鹼性是有變化的（具體 pH 值還得深入詳細研究）。因此，閃鋅礦顏色的變化是劃分成礦階段標志之一。

4. 在同一礦床礦脈上部的閃鋅礦色淺，下部則色深，同一部位礦脈中中部色深，邊部色淺，由此說明閃鋅礦顏色變化亦可作為礦物組合水平或垂直分帶標志之一。

中經分析亦富有鎘和鋅。

戈爾斯密特分析低溫閃鋅礦中鎘的含量最富集，一般是 50p.p.m. 至 3000

各種顏色閃鋅礦及其礦物組合在內生成礦作用過程中的地球化學圖解

礦物名稱及 其他	成礦階段	高溫期	中溫期	低溫期
錳鐵礦				
磁鐵礦				
毒砂				
錫石				
磁黃鐵礦				
黃鐵礦				
輝鉬礦				
黃銅礦				
黑色、黑褐色 閃鋅礦				
紅褐色、黃綠色 閃鋅礦				
黃色、淡黃色 灰白色閃鋅礦				
方鉛礦				
電氣石				
氟石				
早期矽卡岩 (透輝石、透輝石) 晚期矽卡岩 (透輝石)				
石英				
蛋白石				
石髓				
菱鐵礦				
方解石				
重晶石				
集中的 主要元素	氧、氧、硼、錳、 錫、鉍、鉬、鎢、鎢	硫、鋅、鉛、 銅、鎳、鎳、鎳	鈣、碳酸根、銀、 硫酸根、鎳、鎳	
主要的圍 岩色變	雲英岩化 矽卡岩化	綠泥石化，石英化	碳酸鹽化 重晶石化	
酸鹼性的 變化	酸——中性	弱鹼性——	——鹼性	
成礦溫度	500°—300° C	300° C—200° C	200°C以下	

5. 同一閃鋅礦晶体或顆粒，經侵蝕可見到有黑褐色與黃色、淡色交替平行的帶狀結構，同一閃鋅礦顆粒亦可見到有黑褐色與黃色交替同心圓狀的膠體結構，這說明在閃鋅礦晶体生長及閃鋅礦的膠體沉淀時，鐵離子濃度是有間歇變化的。

6. 從具有工業意義的分散元素礦床中可知：黑褐色閃鋅礦是尋找銅、鎳，黃綠色、黃色、淡黃色是尋找鎢、鎳的重要標志。黑褐色閃鋅礦內赤鐵礦顆粒出現及其附近脈石（方解石、白云石）的發紅現象是尋找鉍礦的重要標志之一。

二、風化沉積和變質作用中 閃鋅礦顏色的變化

內生作用生成的各種顏色閃鋅礦在地表經風化作用後，本身顏色就發生了改變，最顯著的是與磁黃鐵礦、黃鐵礦等礦物相共生於石灰岩內的黑色、黑褐色

閃鋅礦最易風化，顏色的變化也最大。該種閃鋅礦最初見到有紅色、黑色的被膜（如吉林、雲南等地多金屬礦床），到風化作用的晚期這些黑色、黑褐色閃鋅礦都轉變成菱錳礦、異極礦，並遷移到石灰岩陷陷和裂隙中（如廣西等鉛鋅礦床）。

與重晶石共生的黃色、淡黃色閃鋅礦（湘西低溫鉛-鋅礦床），以及產於石灰岩與辰砂、石英、方解石共生的紅黃色（內有辰砂混染）閃鋅礦（貴州萬山場），即使見到有溶洞和褐鐵礦出現，這些淡色閃鋅礦的顏色亦很少有變化，只是在淡色閃鋅礦的表面覆蓋有白色被膜。

在火山岩與千枚岩中的紅褐色、黃褐色閃鋅礦即使與黃鐵礦共生，亦未見到閃鋅礦顏色劇烈的變化。

沉積作用產生的閃鋅礦是黃色、白色，系在煤層等還原環境下形成。在蘇聯、英國的煤層中發現有大量的銻及含銻的黃色、淡黃色、灰白色粉末狀、膠狀構造的閃鋅礦。該閃鋅礦多成團塊、結核狀。煤層中的銻已達開采品位。據戈爾斯密特的研究，沉積成因的淡色閃鋅礦中含有大量的銻，可達500p.p.m.。

Е. А. 拉查列科（1953年）與蘇聯普利卡爾帕吉（Прикарпатье）地方，在瀝青泥質層和石膏層等沉積層中發現有粉末狀、觚狀、結核狀、條帶狀、白色、淡褐色的膠狀閃鋅礦（閃鋅礦的變種，為隱晶質的），其內含有大量的鎘（可達0.76）。

內生各種顏色閃鋅礦經受變質作用後，除了變成纖維鋅礦（各地的黃鐵礦型銅礦床中）外，可見有被烘烤退色，晶體加大，成變斑晶，及成方向性排列等現象。蘇聯的新南智（Сингнчи）錫石-鉛-鋅硫化物礦床，礦床後經矽岩、石英斑岩岩牆侵入，使接近岩牆部分的原生黑色閃鋅礦變質重結晶，晶體加大，部分閃鋅礦變成纖維鋅礦。黑色閃鋅礦中的鐵分離出來成浸染狀磁鐵礦，黑色閃鋅礦也轉變成淡褐色，暗灰色（有大量石英脈混入），稍遠離岩牆的閃鋅礦變為黃綠色（閃鋅礦的 Fe^{2+} 未完全分離），遠離岩牆的閃鋅礦其顏色仍為黑色、黃褐色。

由上所述在風化、沉積、變質作用中，閃鋅礦顏色的變化有以下特點和實用意義：

1. 風化作用中的富鐵黑色、黑褐色閃鋅礦較黃色、淡黃色閃鋅礦易風化。含鐵的共生礦物（磁黃鐵礦、黃鐵礦等）及產出圍岩（石灰岩等碳酸鹽岩石），能促進閃鋅礦的風化。內生各種顏色閃鋅礦最初風化是紅色、黑色、白色被膜和粉末，最後才進行分離和遷移。含銻、鎘富的黃色閃鋅礦不易風化，有時復有白色被膜。含錳、鐵多的黑色閃鋅礦多易風化，在地表出現紅土、黑土，在閃鋅礦上復有紅色、黑色被

膜。因此，這些白色、黑色、紅色被膜和土層都是尋找分散元素礦床的標志。

2. 由沉積瀝青炭質層、煤層、石膏層中發現的黃色、淡黃色、白色膠狀閃鋅礦內，發現有鎢和銻的大量集中，（可達工業要求）提示我們各種沉積層（煤層、瀝青炭質層等）是今後尋找鎢、銻礦床的源泉之一。

3. 變質作用中的閃鋅礦的退色、變斑晶、 Fe^{+} 分離出來，以及纖維鋅礦出現等事實，是查明岩牆與礦脈形成時間前後，以及礦床經受變質作用標志之一。

三、閃鋅礦顏色變化原因的探討

由表2中可看出 Fe^{2+} 離子濃度對閃鋅礦顏色的變化起着主導作用：高溫黑色、黑褐色閃鋅礦中 Fe^{2+} 的含量是7%—13%，中溫紅褐色、暗磚紅色閃鋅礦中 Fe^{+} 的含量是3%—6%，低溫黃色、淡黃色、灰白色閃鋅礦中， Fe^{2+} 的含量是2.5%—1%及1%以下。此外，其他元素在各種顏色閃鋅礦中的含量也是有規律存在的：錳、鎂、鋅在黑色、黑褐色閃鋅礦中含量多。這些陽離子如何能存在以及以何種狀態存在於閃鋅礦中？這些陽離子進入閃鋅礦中是受那些因素控制以及如何影響閃鋅礦顏色的變化？是值得我們研究的。

首先， Fe^{2+} ， Mn^{2+} ， Zn^{2+} ， Li^{3+} ， Ga^{+} ， Ge^{+} ， Ca^{2+} 都是易與硫化合，或是親硫的元素，其多為同等的電價，離子半徑大小都相近（ $Fe^{2+}=0.83\text{\AA}$ ， $Mn^{2+}=0.91\text{\AA}$ ， $Zn^{2+}=0.83\text{\AA}$ ， $Li^{3+}=0.92\text{\AA}$ ， $Ga^{2+} (?)$ ， $Ga^{3+}=0.62\text{\AA}$ ， $Ge^{+}=0.8\text{\AA}$ ， $Cd^{+}=1.03\text{\AA}$ ），這些陽離子都易與 S^{2-} 結合成四面體型晶格（陽離子配位數為四）；在週期表中居相近的位置，因此， Fe^{2+} ， Li^{3+} ， Ga^{2+} ， Mn^{2+} ， Ge^{2+} ， Cd^{2+} 都能替代閃鋅礦中的 Zn^{2+} 成類質同像①（對 Ga^{2+} 在閃鋅礦中存在的形式還有疑問）②或極化類質同像（ Li^{3+} 代替 Zn^{2+} 是極化類質同像）。

純的 ZnS 是白色，但當 Fe^{2+} （ Fe^{2+} 是綠色， Fe^{2+} 濃度高成為黑色） Li^{2+} ， Ga^{2+} ， Ge^{2+} ， Cd^{2+} （均為弱黃色）代替閃鋅礦中的 Zn^{2+} 而使閃鋅礦染成各種色

①最近B. 開萊特（1953）和V. C. 弗林客德（1956）都證明， $FeS-ZnS$ 系列的存在， Fe^{2+} 在閃鋅礦中是成類質同像代替 Zn^{2+} 。

②埃普羅克認為 GaS 可以類質同像代替 ZnS 。戈爾斯密特認為 Ga^{2+} 或 $GaAs$ 雜質混入於閃鋅礦中。最近（1955）H. A. 戈留諾娃，B. A. 科托金及B. A. 弗蘭克-卡明森茨基確定 Ga_2Se_3-ZnSe ， G_2Te_3-ZnTe 的存在，很明顯知道 Ga^{2+} 是以 Ga_2S_3 在閃鋅礦中成 Ga_2S_3-ZnS 系列。

各种顏色閃鋅矿的化学分析結果表

表 2

閃鋅礦的顏色	生成溫度	Zn%	Fe%	In%	Ga%	Ge%	Cd%	Mn%	Cu%	Co%	S%	分 析 標本數
黑 褐 色 ¹	較高溫	58.79	7.25	—	—	—	—	—	—	—	—	1
黑 色 ²	較高溫	41.85	12.74	—	—	—	—	—	3.03	—	28.95	1
黑 色 ³	較高溫	—	11.0	0.002	0.003	0.009	0.13	0.41	—	0.01	—	23
黑 褐 色 ³	較高溫	—	10.65	0.003	0.0038	0.0000	0.14	0.31	—	0.002	—	33
黑 褐 色 ³	較高溫	—	8.5	0.0047	0.0045	0.0049	0.17	0.39	—	0.14	—	78
黑 褐 色 ⁷	較高溫	—	10.00	0.011	0.0055	0.0011	0.032	—	—	—	—	164
暗-磚紅色 ¹	中 溫	60.24	5.85	—	—	—	—	0.15	—	—	—	1
紅 褐 色 ⁷	中 溫	—	4.1	0.00038	0.0012	0.001	0.40	0.27	—	0.55	—	59
紅 褐 色 ³	中 溫	—	3.76	—	—	—	0.25	0.75	—	—	—	16
紅 褐 色 ³	中 溫	—	3.60	—	—	—	0.40	0.41	—	—	—	38
紅 褐 色 ³	中 溫	—	3.25	—	—	—	0.50	0.17	—	—	—	22
紅 褐 色 ⁷	中 溫	—	4.8	0.0018	0.0029	0.0018	0.079	—	—	—	—	164
銅 黃 色 ⁴	低 溫	64.62	2.53	—	—	—	0.15	—	—	—	32.70	1
黃 色 ⁴	低 溫	65.14	2.13	—	—	—	0.20	—	—	—	32.23	1
淡 綠 色 ⁴	低 溫	65.75	0.35	—	—	—	0.40	—	—	—	33.55	1
灰褐到白色 ⁵	低 溫	66.50	0.20	—	—	—	0.25	—	0.10	—	0.03	1
淡 褐 黃 色 ²	低 溫	19.81	1.97	—	—	—	—	0.06	0.14	—	11.15	1
更淡淺褐黃色 ²	低 溫	7.59	6.97	—	—	—	—	0.02	—	—	4.10	1
黃 色 ³	低 溫	—	1.1	—	0.0036	0.0039	0.24	0.17	—	—	—	31
淡 黃 色 ³	低 溫	—	0.49	—	0.0018	0.0005	0.33	0.03	—	—	—	11
白 色 ⁶	低 溫	65.56	0.58	—	—	—	0.76	0.03	—	—	33.02	1
黃 色 ⁷	低 溫	—	—	—	0.0003	0.019	0.50	—	—	—	—	164

注1.为JOHN.S. Brown 对美國 Balmat, New.York 鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1936年)
2.为Ю. С. Нестерова 对苏联新南智受变質鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1948年)
3.为Verne C. Fryklund 等对美國 Idaho 等地方鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1956年)
4.为А. А. Ясинская对苏联 Хемниц, Капник, Кузнецких 地方鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1956年)
5.为А. Э. Попов 对苏联某低溫鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1954年)
6.为Е. К. Лазаренко 对苏联 Прикарпатье 地区石膏層中閃鋅礦所做的分析(1953年)
7.为H. V. Warren 等对美國、加拿大西部鉛-鋅礦床中閃鋅礦所做的分析(1945年)

調。加上閃鋅礦本身的樹脂、金剛或半金屬光澤使閃鋅礦的色調更為閃耀。

各陽离子交替閃鋅礦中的 Zn^{2+} 及閃鋅礦顏色的变化是与成礦時的溫度相依存。W.H.牛豪斯測定富鉄的黑色閃鋅礦是 $250^{\circ}-275^{\circ}C$ 沉淀，紅褐色閃鋅礦是 $90^{\circ}-135^{\circ}C$ 時沉淀，黃褐、淡黃、黃色是 $70^{\circ}-105^{\circ}C$ 時沉淀。从各种顏色閃鋅礦中陽离子的晶体化学特点，很明顯的看出能量高的閃鋅礦（富 Fe^{2+} 的黑色、黑褐色閃鋅礦 $Fe^{2+}=0.83\text{\AA}$ ）是高溫形成，能量低的閃鋅礦（富 Cd^{2+} 的黃色、淡黃色閃鋅礦 $Cd^{2+}=$

$1.03\text{\AA}$ ）是低溫下形成的（G.开萊雷特証明 $FeS-ZnS$ 系列在較高溫下穩定）。

交替閃鋅礦中 Zn^{2+} 的各陽离子及閃鋅礦顏色的变化是与成礦溶液中 Fe^{2+} ， O^{2-} ， S^{2-} 离子的濃度相依存。当溫度較高有大量 Fe^{2+} 及 S^{2-} 存在时，便能有黃銅礦—閃鋅礦固溶体 $[CaFeS_2-(Fe,Zn)S]$ ，可見到乳滴狀結構）出現，若 S^{2-} 濃度低时，便形成磁黃鉄礦—閃鋅礦固溶体，若 S^{2-} 濃度增高时，磁黃鉄礦—閃鋅礦固溶体便破坏，形成黃鉄礦，夺取了溶液中大量的 Fe^{2+} ，而使黑色、黑褐色閃鋅礦顏色变淺（貧

礦)。在富有 Fe^{+} 、 S^{-} 离子, 貧 O^{2-} 时, 往往都形成黑褐色、黑色閃鋅礦以及黑色、黑褐色閃鋅礦與黃銅礦等形成固溶體。若富有 O^{2-} , 常見到有大量重晶石出現, 这时共生的閃鋅礦是黃色、淡黃色, 沒有見到黑色、黑褐色點滴痕跡。從重晶石與淡色閃鋅礦共生中說明, 暗色與淡色閃鋅礦沉淀時的pH值是有變化的。

交替閃鋅礦中 Zn^{2+} 的各陽离子及閃鋅礦顏色的變化是以產出圍岩的性質, 共生礦物相依存。在富有含 Fe^{2+} 的共生礦物(黃鐵礦、錳鐵礦等)和圍岩(綠泥石、富鉄柘榴石、透輝石等)處, 閃鋅礦的顏色均變為黑色、黑褐色。若圍岩是白云岩、石灰岩, 礦脈本身雖為黑色、黑褐色閃鋅礦, 但只是限于中部, 與白云岩等接觸邊部, 閃鋅礦的顏色已變為黃褐色、黃色(這可能是 Fe^{2+} 不易移動, 邊部的 ZnS 已與圍岩起作用, 沖淡 ZnS 中含 Fe^{2+} 的濃度)。富 Fe^{2+} 的暗色閃鋅礦與 UO_3 共生時, 當 UO_3 轉變成 UO_2 沉淀時, 暗色閃鋅礦中的 Fe^{2+} , 便氧化成 Fe^{3+} (Fe_2O_3), 促進 UO_3 的還原, 使 UO_2 能大量的沉淀(這是因氧化還原電位高低不同所引起的: $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+} = +0.41$ 伏特, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} = +0.75$ 伏特)。暗色閃鋅礦中分離出的 Fe^{2+} , 轉變成赤鐵礦, 使閃鋅礦顏色發紅, 圍岩中浸染有赤鐵礦小點亦顯出紅色, 這是尋找鉍礦的標志。與重晶石、方解石、辰砂、輝銻礦、石膏煤層相共生的閃鋅礦的顏色, 多黃色、灰白色, 這是由於貧鉄環境產生的(閃鋅礦中缺少 Fe^{2+} 的代替 Zn^{2+})。若有辰砂混入淡色閃鋅礦中, 顏色便轉變成橙色(貴州某礦)。

交代閃鋅礦中 Zn^{2+} 陽离子及閃鋅礦顏色的變化是有間歇性的; 受熱動力的變化交替陽离子和閃鋅礦的顏色都能從新組合。這現象表現在一個晶體顆粒上, 在閃鋅礦本身出現有黑褐色與黃色相互交替的帶狀結構(經 HNO_3 侵蝕後顯出), 表現在膠狀閃鋅礦上有黑褐色與黃色相互交替的同心圓狀結構(圖6₂)。這說明在閃鋅礦晶體生成及沉淀過程中 Fe^{2+} 离子及其他离子是在間歇的交替閃鋅礦中的 Zn^{2+} 。黑色閃鋅礦當受到火成岩及其他作用的热力作用時, 本身 Fe^{2+} 便分離出來成 Fe_3O_4 , 使閃鋅礦顏色變淺, 因 Fe^{2+} 离子是惰性的, 在受熱力變質成的變斑晶中間為黑褐色, 邊部是黃色。受動力作用閃鋅礦顆粒可成為方向性排列。變質極烈時, 閃鋅礦晶格轉變可成纖鋅礦。

由上所述, 由於外在因素的作用, 以及外在因素(溫度、pH值、圍岩性質、溶液中各種离子的作用)通過內在因素(使 Fe^{2+} 等陽离子加入閃鋅礦晶格中的量有變化等)而使閃鋅礦出現各種顏色。使得各種顏色閃鋅礦可在同一礦床的不同階段(最初階段是富 Fe^{2+} 暗色閃鋅礦, 晚期是貧 Fe^{2+} 的淡色閃鋅礦), 可

在同一礦床礦脈上下盤及兩壁, 深部和淺部(深部多 Fe^{2+} 成暗色閃鋅礦, 淺部貧 Fe^{2+} , 多淡色閃鋅礦), 可在同一集合體和顆粒中(條帶狀, 同心圓狀結構)出現。這些各種顏色的閃鋅礦也可獨立出現在單個的成因類型礦床中(高溫熱液礦床多黑色、黑褐色, 低溫則多黃色、淡黃色等)。

由此可以看出, 岩漿期後溶液的作用是在開放系統下進行的, 是由能量高(富 Fe^{2+} 閃鋅礦)逐漸轉變到能量低(貧 Fe^{2+} , 富 Cd 閃鋅礦)的環境。成礦溶液中的离子是在不同的運動、發展或再分配, 閃鋅礦顏色的變化就是岩漿期後礦床溶液物質運動發展過程中所留下的痕跡之一。

四、閃鋅礦顏色的分級及其實用意義

由以上分析, 由 Fe^{2+} 离子濃度變化及其他陽离子在閃鋅礦中的含量、晶格能量、物理性質、共生礦物、結構、構造特點、形成溫度的變化和差異, 可將閃鋅礦的顏色分為三級(表3)。

這三級顏色閃鋅礦中高級和中級均為中溫形成的(不超過 300°C), 低級是低溫下形成的。它們都多在內生作用岩漿期後礦床中遇到, 只有低級的才在外生作用沉積礦床中出現。

從這三級顏色閃鋅礦中所含陽离子的能量來看, 高級的能量是較高(如 Fe^{2+} 半徑是 $0.83\text{\AA}$, 离子半徑不超過 $1\text{\AA}$), 低級的能量較低(如 Cd^{2+} 半徑是 $1.03\text{\AA}$), 中級是高級和低級顏色閃鋅礦的過渡區域。這三級顏色閃鋅礦的能量與生成溫度是相適應的(較高溫閃鋅礦是高級顏色, 低溫閃鋅礦是低級的顏色)。

這三級顏色可在同一礦床的不同成礦階段和礦脈的不同空間部位中出現, 也可在不同類型礦床中獨立存在。但若閃鋅礦沉淀時, 速度很快, 距離較短, 或成礦環境(溫度, pH值等)變化不頻繁, 這三級閃鋅礦只能成混合形態出現, 不能很好分出級別。經常是能找出礦床內閃鋅礦顏色的主導級別, 三級能在同一礦床中出現是很稀少的。

從以上材料來看, 無疑高級、中級顏色閃鋅礦是尋銻、鎂的標志, 低級和低級顏色的閃鋅礦是找錳、銻的標志, 高級及中級(色深者)顏色閃鋅礦中赤鐵礦的出現, 圍岩染紅現象是尋找鉍礦的標志。這三級顏色閃鋅礦都可分別做為岩漿期後溶液中(Fe^{2+} , S^{2-} 等)离子濃度和變化的標志, 這三級閃鋅礦亦可做為劃分同一礦床的不同成礦階段以及礦脈水平和垂直分帶的準則之一。

從這三級顏色閃鋅礦中陽离子含量, 特別是 Fe^{2+} 离子的含量來看, 一般閃鋅礦中都含有 Fe^{2+} , 目前通

表 3

級別	顏 色	條痕色	硬 度 (以摩氏硬 度計為準)	Fe ²⁺ 含量	所含陽离子及其 晶体化学特点	生成溫度	共 生 礦 物	結 構, 構造特点	成 因 类 型
高 級	黑 色 褐 色 黑褐色 淡褐色		4—4.3	7—13%	$Zn^{2+}=0.83\text{\AA}$ $Fe^{2+}=0.83\text{\AA}$ $Mn^{2+}=0.91\text{\AA}$ $In^{3+}=0.9\text{\AA}$ Ga ²⁺ (?) 成四面体型晶格	200°—300 °C	电气石 毒砂、 磁黃鉄礦、黃 鉄礦、鎢錳鉄 礦、錫石、白 鎢礦、黃銅礦、 方鉛礦 石英	乳 滴 狀 結 構 (固溶体)、 致密塊狀、細 脉狀	1. 高 溫 熱 液 礦 床 的中 溫 成 礦 階 段 2. 中 溫 熱 液 礦 床 較 早 期 的 較 高 溫 成 礦 階 段 3. 受 變 質 礦 床
中 級	紅褐色 淡褐色 黃褐色 黃白色 黃綠色 黃白色		4.1—3.8	3—6%	紅褐色內有Fe ²⁺ 黃褐色內Fe ²⁺ 少 黃綠色內Fe ²⁺ 更 少, Cd ²⁺ 和Ge ²⁺ 增多(此級為過 渡區)	100°—200 °C	方鉛礦、錫石、 石英、黃銅礦 等	膠 狀 同 心 圓 狀, 條 帶 狀 結 構, 有 晶 体 存 在	1. 中 溫 熱 液 礦 床 2. 受 變 質 礦 床 3. 低 溫 熱 液 礦 床 的 早 期 較 高 溫 成 礦 階 段
低 級	黃 色 白 色 淡黃色 粉白色 灰白色 粉白色 灰黃色 粉白色		3.5—4	2.5—1% 及 1% 以下	$Zn^{2+}=0.83\text{\AA}$ $Cd^{2+}=1.03\text{\AA}$ $Ge^{2+}=0.8\text{\AA}$ $Fe^{2+}=0.83\text{\AA}$ 量 很 少	150°—100 °C 及 100 °C 以下	辰砂、輝鎂礦、 重晶石、方解 石、瀝青、石 膏、煤等	粉 末 狀、多 具 晶 体 同 心 圓 狀、放 射 狀、 等 膠 狀 構 造 結 核 狀	1. 中 溫 熱 液 礦 床 的 早 期 較 低 溫 成 礦 階 段 2. 低 溫 熱 液 礦 床 3. 沉 積 礦 床

用的閃鋅礦分子式ZnS, 应改为 (Fe, Zn……) S, 方更近于事实。高級顏色閃鋅礦无疑应寫成 (Fe, Zn) S, 因其接近于鉄閃鋅礦; 低級閃鋅礦分子式应寫为 (Cd, Ge, Fe, Zn) S。但若能准确的寫出这三級顏色閃鋅礦的分子式还需做大量的分析, 進一步測定。

这三級顏色閃鋅礦当陽离子Zn²⁺被 Fe²⁺, In³⁺, Cd²⁺…等代替后, 閃鋅礦晶格的内部变化及其对出现顏色的影响, 以及对各陽离子 吸收光 譜的能 力的变化, 陽离子本身电子層、結構特点, 極化后对閃鋅礦顏色的影响等, 尚須作深入的研究。

五、結 束 語

从閃鋅礦顏色变化的討論中, 可以看出閃鋅礦的顏色, 不只是尋找稀有金屬礦床的重要标志, 而且是岩漿期后成礦溶液組份运动变化的反映。从閃鋅礦顏色的变化中可以看出岩漿期后溶液是多次运动發展形成的。

閃鋅礦顏色变化的实用和理論意义, 提出我們今

后应对在同一礦床的不同空間部位, 和不同成礦階段, 以及在不同礦床內同一种礦物均不同顏色, 不同結晶形态, 不同物性, 所含的不同元素進行研究。对赭石(綠、紫、白、黃、藍、紅紫色)、电气石(黑紅、綠色)、綠柱石(黃色、綠色、无色)、柘榴石(綠、紅、黑褐色)、錫石(黑色、紅褐色)、毒砂(不同晶形)、石英(晶形、顏色)是反映岩漿期后溶液作用很好的标志。因此, 对它們的研究。是目前尋找我國所急需的分散元素和稀有元素重要方向之一。

党第八次代表大会提出的第二个五年計 划 中 指 出: “应当注意資源的綜合利用, 特別是共生有色金屬的全面利用”, 为此, 目前在祖國各多金屬开采礦山和勘探礦山, 以及当普查找礦、地質測量时, 注意对各种顏色閃鋅礦和其共生的脉石礦物的顏色, 以及各种礦石礦物、脉石礦物進行細致詳細的記錄、观察、采样分析(特別是在進行坑道素描时注意), 对祖國擴大各种有工業意义的分散元素礦產資源地, 以及綜合利用多金屬礦礦床, 有着独特的意义。