

# 铅锌矿床中镉的表生地球化学研究现状

叶霖<sup>1,2</sup>, 李朝阳<sup>2</sup>, 刘铁庚<sup>1</sup>, 潘自平<sup>1,3</sup>

(1. 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; 2. 中国科学院广州地球化学研究所边缘地质重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 铅锌矿床是镉主要来源, 在其开采过程中, 镉等重金属有毒元素会产生次生富集, 同时不可避免向环境大量释放, 严重影响周围环境。本文介绍了铅锌矿的表生地球化学研究现状, 提出应加强镉等重金属元素在表生风化作用下活化-迁移-富集机理及影响因素, 定量地描述镉等重金属元素的释放过程等地球化学研究, 以揭示镉等有害元素在铅锌矿山表生风化过程中的活化、迁移、次生富集的规律及机理, 探讨其通过岩(矿)石-水-土壤-植物影响环境和人类健康过程, 这不仅对于铅锌矿山环境有重要意义, 而且也将揭示一些矿床中镉高度富集机理, 从而在理论上丰富镉的地球化学内容, 对研究铅锌矿床中元素循环、矿山修复、环境评价及生态效应等具有重要意义。

**关键词:** 铅锌矿床; 镉; 表生地球化学; 环境影响

**中图分类号:** X142

**文献标识码:** A

矿床的开采和选冶, 将地下一定深度的矿物暴露于地表环境, 致使矿物的化学组成和物理状态改变, 加大了(重)金属向环境的释放通量, 对人和动植物的危害显得异常突出。矿山开发引起的环境问题是全球性的问题, 越来越受到人们的重视, 已成为环境地球化学研究的一个重要领域<sup>[1]</sup>。铅锌矿山开采引发的环境污染问题尤为严重, 主要由于其中镉等重金属有毒元素向环境的释放, 而这一过程主要是在表生地球化学条件下发生的。

## 1 镉的毒性

镉是分散元素之一, 一般不形成工业富集, 主要呈类质同象伴生于闪锌矿中, 因此, 铅锌矿床一直是镉的最主要来源。在铅锌矿开采过程中, 闪锌矿等硫化物在与自然水的长期作用下不可避免将受到破坏, 使一些成矿元素次生富集, 但是部分镉等

重金属有毒元素不可避免释放出来进入水体, 通过水-土壤-植物-动物等途径造成周围环境的污染, 危害人体健康<sup>[2-5]</sup>, 甚至导致死亡<sup>[6]</sup>。大量的研究表明: 镉能抑制人和动物生长, 致使生殖能力下降, 并对酶系统和动物必需的某些元素造成负面影响, 甚至影响胎性别, 形成“女儿村”现象; 使儿童发育不良, 造成身高、体重、胸围和肺活量下降; 抑制肾皮质微粒体 GST 活力; 损伤人体骨质, 造成肾小管功能障碍, 并与某些肿瘤如肺癌的形成有关等。此外, 含镉的废水排入农田会造成稻秧枯死, 即使能成活, 人、畜、禽吃了这些被镉污染的农作物, 会在人体的某些器官(主要存在人的肾脏和大脑)富集。日本发现的“痛痛病”<sup>[6]</sup>便是镉中毒的具体病例, 这种疾病多发生在铅锌矿区和铅锌冶炼厂及其周围。自镉中毒事件的被确认, 便引起土壤、环境和生态等诸多方面科学家的极大关注。第一次关于镉的国际会议专门讨论了镉的使用和环境问题以及安全保障<sup>[7]</sup>。此后, 发表了许多有关镉的环境污染和镉中毒的论文, 占已发表有关镉论文的绝对优势。因此, 水体(江、河、湖泊、工业废水)及沉积物和土壤中镉的迁移富集和所造成的环境污染一直是

收稿日期: 2005-02-23; 修回日期: 2005-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(40373021); 中国科学院矿床开放实验室基金; 广东省博士后基金

第一作者简介: 叶霖(1970—), 男, 副研究员, 矿床地球化学专业。

众多学者研究焦点。

## 2 表生作用下镉的活性

一些实验证明,闪锌矿是铅锌多金属硫化物矿床常见硫化物矿物中氧化速度较快的硫化物矿物之一<sup>[8]</sup>,镉和锌在表生风化作用下会发生分离,在地表氧化不强的环境下,含镉的主要矿物闪锌矿由于其氧化还原电位极低( $E_h^\circ = -0.76\text{ V}$ )即可被迅速溶解,形成硫酸锌( $\text{ZnSO}_4$ ),其溶解度非常大,因此首先进入溶液并可远距离迁移,当与碳酸盐类相遇时,锌以菱锌矿形式再沉淀,闪锌矿氧化的最终产物主要为菱锌矿、铁菱锌矿、异极矿和水锌矿,而氧化过程中镉由于亲硫性极强(镉的独立矿物中既有单质,又有氧化物、碳酸盐和硒化物,而以硫化物和硫盐种类最多)形成硫化镉而沉淀,在强氧化条件下,镉主要呈可迁移和可交换的离子态,如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CdCO}_3$ 等形式存在<sup>[9-10]</sup>,且镉氧化形成 $\text{CdSO}_4$ 后极易溶解于水,因此,常温常压下镉在地球化学方面表现出较强的活泼性。湖南省地矿局对叙浦铀镉矿研究时曾发现,在坑道同一位置取样,时隔2年,镉分析含量相差近十倍(排除了人为因素可能性)<sup>[11]</sup>。笔者对贵州都匀牛角塘富镉锌矿的初步研究结果表明风化作用强地区镉富集程度较高<sup>[12]</sup>,但不稳定,此外,研究结果还表明牛角塘锌矿石中的Cd和Zn在表生风化淋滤过程中均可以被浸泡和淋滤出,且Zn要比Cd活泼得多,Zn往往在风化淋滤初期就被带出,而Cd一般要在中晚期才被淋滤或浸泡出;溶液如果偏酸性(如硫酸)将会大大提高Zn和Cd的风化淋滤速度,同时溶液如果是流动的也将提高Zn和Cd的风化淋滤速度。该矿床围岩(清虚洞组白云岩)中Zn和Cd含量都大大高于区域同地层白云岩,在表生风化淋滤过程中也有部分Zn和Cd析出,在局部改造矿体。事实上,几乎各矿床中所发现的含镉矿物多产于硫化物矿床表生氧化带,说明镉在表生条件下独特的地球化学行为:在主成矿阶段主要表现为亲硫性,形成其它矿物的变种矿物,而在表生氧化阶段则以亲石性为主,形成镉的典型氧化带矿物(如方镉矿: $\text{CdO}$ 、菱镉矿: $\text{CdCO}_3$ 和硫镉矿: $\text{CdS}$ 等)。可见,Cd在表生风化作用过程中是比较活泼的,在表生作用下,Cd与Zn仍有着近似的地球化学性质,但Cd表现相对稳定,氧化相对较慢,因而易较快沉淀,两者在氧化作用过程中会发生分离。

## 3 表生地球化学研究现状

矿床开采过程中正是由于岩矿石暴露,与空气和水接触后氧化造成其中元素活化和释放,因此,矿山开采引起的环境问题主要涉及的是元素在表生地质地球化学环境中活化、迁移和富集过程<sup>[13]</sup>。如今,表生地球化学研究已经积累了大量的新资料并基本上形成了各具特色的两大学派:美、加、澳为代表的西方学派,工作以实用性为主,注意对不同地质地理条件下成矿元素及其伴生元素表生地球化学迁移过程的研究,90年以来,西方国家最重要的表生地球化学研究进展是某些低纬度地区表生地球化学概念模型的提出和一系列水成和机械分散作用实例的研究<sup>[14]</sup>;前苏联学派,偏重于基础理论研究。同时在“表生地球化学动力学研究”<sup>[15-16]</sup>和“矿物表面化学”方面取得了巨大成就,认为动力学在地表的地球化学体系中比在高温场合中起着更为主要的作用,提出“沉积层阻挡假说”、“表面反应假说”和“淋滤层假说”等。表生地球化学方面在取得进展同时,也引出许多问题有待解决,如矿山环境的矿物转化过程中环境地球化学信息的提取和识别研究;蒸发过程和外来水体(雨、雪等)加入对矿山环境氧化作用及金属迁移的影响;矿区环境系统的环境效应以及矿山开发对元素外生循环的贡献等。由于矿山环境中最主要的硫化物是黄铁矿和磁黄铁矿,因而对它们的氧化机理的研究较为深入<sup>[17-20]</sup>,并发现硫化物矿床中,黄铁矿最易氧化,是矿山酸性排水的主要来源,黄铁矿氧化作用所产生的极酸性溶液,同时也促使了其他硫化物如方铅矿、闪锌矿进一步氧化分解<sup>[8]</sup>。

关于镉的地球化学,国内外学者在镉的独立矿物、赋存状态和分布等<sup>[21-25]</sup>;地球化学指示作用<sup>[26-27]</sup>;高温高压条件下镉的矿物相学实验<sup>[28-29]</sup>;镉在硫化物之间的分配及其所蕴涵的地球化学意义<sup>[30-31]</sup>;人工合成的镉的矿物学研究<sup>[32]</sup>等方面已经取得了显著的成果,但是铅锌矿山的表生风化作用规律及机理研究十分薄弱,仅少量学者在这方面作了初步探索,如利用穆斯堡尔谱特征划分干旱地区硫化物矿床风化过程的分带<sup>[33]</sup>等,大多数文献都是对矿区的Pb、Zn、Cd污染情况作一些简要调查,表明铅锌矿床在自然风化和人为因素的影响下,向周围环境释放出大量的有害元素,严重影响周围人和各种生物<sup>[34-38]</sup>。值得重视的是一些学者<sup>[39-42]</sup>通过矿山

尾矿酸化潜力对铅锌矿山的污染进行评估,并取得了较好效果。研究表明,铅锌矿山氧化过程中,镉通常以硫酸盐形式进入水体,并以三种不同方式迁移或转化:①离子或配合物形式<sup>[43]</sup>;②悬浮物(包括胶体)<sup>[44]</sup>;③水体中沉积物对镉等重金属元素的吸附<sup>[45]</sup>。闪锌矿是镉等重金属有毒元素主要载体矿物,因此,研究其氧化过程对于了解镉的释放尤为重要,Lin Z(1997)<sup>[46]</sup>通过浸泡实验表明闪锌矿在酸性溶剂作用下容易被侵蚀,造成元素活化,Rimstidt<sup>[8]</sup>研究了闪锌矿在酸性溶液中溶解速率。但这些研究只是从一定角度揭示了铅锌矿床在表生作用下镉等重金属的释放,要完全弄清铅锌矿山中镉等重金属有毒元素的释放,必须研究镉等重金属元素在表生风化作用下活化-迁移-富集机理及影响因素,定量地描述镉等重金属元素的释放。

#### 4 矿山尾矿研究现状

近年来国外诸多学者对矿山尾矿矿物学进行了深入而系统的研究<sup>[47]</sup>,如:①尾矿矿物(原生矿物及次生矿物)学组成研究<sup>[46,48-49]</sup>:提出尾矿中碳酸盐矿物的种类和含量对尾矿中硫化物氧化进程、酸性排水和重金属释放起重要作用<sup>[50]</sup>,在尾矿中次生矿物对原生矿物的包覆和胶结作用对尾矿的风化过程有着重要影响<sup>[51]</sup>;②根据尾矿矿物学的观察和实验模拟研究了尾矿中硫化物氧化反应机制<sup>[52-53]</sup>;③硫化物氧化反应速率、氧化速率由于不同矿物或同一矿物的热力学特征、动力学系统、次生沉淀矿物的出现或缺失的变化而变化<sup>[46,54]</sup>。这对于揭示尾矿中矿物分解和形成规律,水-气-矿物反应的机制和影响因素,酸性排水和重金属迁移规律,为尾矿环境危险性评价和尾矿污染防治提供了基础资料和新思路<sup>[55]</sup>。而在国内却少有这方面的工作,特别是铅锌矿山尾矿方面。

#### 5 富镉铅锌矿山的环境影响

虽然镉属于分散元素之一,在地壳中较稀少,不易形成工业富集。笔者在研究贵州都匀牛角塘铅锌矿时<sup>[12,21,56]</sup>,发现其中镉含量异常高,一般为 $(2\ 284 \sim 9\ 850) \times 10^{-6}$ ,最高为 $13\ 400 \times 10^{-6}$ ,比地壳克拉克值 $(0.2 \times 10^{-6})$ 高5~6个数量级,比工业品位 $(100 \sim 900) \times 10^{-6}$ 还高 $n \times 10$ 到 $n \times 10^2$ 倍,闪锌矿矿石中镉平均含量为 $9\ 000 \times 10^{-6}$ 左右,而闪锌矿单矿物中镉含量一般大于 $1.20 \times 10^{-2}$ ,最高可达

$>10 \times 10^{-2}$ ,其储量已达大型矿床规模(5 299.14 t),此外还含有Ge和Ga等多种有用元素,在世界上十分罕见,但长期以来却只利用其中的Zn,而对与之伴生的镉等有用元素抛弃不用,该类矿床(点)在都匀地区分布较广<sup>[57]</sup>。此外,研究还发现我国其他地区也有一些高度富集镉矿床,如:广东蕉岭鸡公山铅锌矿中矿石含镉在 $(0.1 \sim 10) \times 10^{-2}$ 之间,广西临桂葛家塘铅锌矿中镉平均含量为 $0.63 \times 10^{-2}$ ,最高可达 $2.62 \times 10^{-2}$ <sup>[58]</sup>;吉林吉安铅锌矿闪锌矿中镉含量平均为 $7155 \times 10^{-6}$ <sup>[59]</sup>;云南金顶超大型含镉铅锌矿,是我国最大的铅锌矿床,也是我国最大的镉储量矿床(铅锌矿储量1500万t,镉储量17万t)<sup>[60]</sup>。因此,镉等分散元素并不‘分散’,在特定的条件下会富集,甚至形成独立矿床或矿体<sup>[61]</sup>。这类富镉铅锌矿床在开采过程中镉等重金属元素的释放更为显著,笔者初步研究结果表明<sup>[62]</sup>,牛角塘矿区的水、土壤和农作物等都已遭受镉和锌等重金属有毒元素的污染,有的还相当严重,如牛角塘矿区选矿废水中Cd含量在 $(6.1 \sim 7.5) \times 10^{-6}$ ,超过国家标准<sup>[63]</sup>1 000倍以上,土壤中Cd含量在 $210 \times 10^{-6}$ 左右,超过国家标准42倍以上,矿区一带红薯中Cd含量超标1.8~6倍。虽然在人群身上没有明显的显示。这可能表明污染可能是刚刚开始,Cd和Zn在人体中积累不多,未达一定剂量,而未表现出来。镉是贵州省主要环境污染元素之一<sup>[64-65]</sup>,贵州赫章铅锌矿已有多人患上骨质软化,膝内翻、髌外翻等地方病,表现出典型的镉中毒症状。而金顶铅锌矿从1987—1992年仅五年时间共采矿31万t,其中就损失镉五千多t(相当于一个大型镉矿床)<sup>[66]</sup>,可见,这类富镉铅锌矿对周围环境的释放量是相当惊人的。

#### 6 讨论

金属矿山开采所引起的环境问题具有长期性,即使在矿山关闭十年、上百年甚至上千年时间内,矿山尾矿淋滤液对环境生态的影响依然存在<sup>[46,67-68]</sup>。因此,在矿山开发过程中必须注意矿床中有用元素的综合利用和重视环境保护,防患于未然。特别是对富含有毒污染元素的金属矿山的开采更应如此。镉既是有用元素也是剧毒元素,它主要伴生在铅锌等多金属矿床中,因此,了解镉由固相的含镉闪锌矿通过氧化溶解进入水体中的能力和在水体中的存在形式及其地球化学环境关系,查明矿山水体

中镉来源机理、存在形式、影响因素以及被固定或沉淀(溶解镉转化为不溶解镉)的条件,即可以采取相应措施来降低水体中有害镉的浓度,缓解其对人体的危害。此外,表生地球化学作用可能是一些铅锌矿高度富集镉的主要原因之一(如贵州都匀牛

角塘富镉锌矿床),因此,对其表生地球化学研究不仅对于矿山环境影响有重要意义,而且也将揭示该类矿床镉高度富集机理,从而在理论上丰富镉的地球化学内容,而且对如何在铅锌矿山开采过程中减少镉污染和环境质量评估具有重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] 吴攀,刘丛强,杨元根,等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 213-218
- [2] Wilknis B J, Brummel N, Loch J P G. Cadmium sorption in acid soils[J]. Water, Air and Soil pollution, 1998, 101(1): 349-362
- [3] Anne, Sery, Alain Manceav, Neville G G. Chemical state of Cd in apatite phosphat ores as determined by EXAFS spectroscopy[J]. American Mineralogist, 1996, 81: 864-873
- [4] Susanne, Mullrich, et al. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Byton, an area of Pb/Zn mining and smelting in upper Silesia, Poland[J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 187-196
- [5] 陈怀满,郑春荣,涂从,等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. AMBIO-人类环境杂志, 1999, 28(2): 130-134
- [6] 王彝,徐辉碧,唐任寰,等. 生命科学中的微量元素(下卷)[M]. 北京:中国计量出版社, 1992: 176-207
- [7] 中国大百科全书编写组. 中国大百科全书[M]. 北京:中国大百科全书出版社, 1993: 197
- [8] Rimstidt J D, et al. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with F(II) in acidic solution, Environmental geochemistry of sulfide oxidation[J]. American chemical society, 1994: 3-13
- [9] 杨忠芳,朱立,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1999: 154-313
- [10] 戎秋涛,翁焕新. 环境地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1990: 77-217
- [11] 湖南地质局实验室. 淑浦三〇一矿区镉的运移富集过程初探(地质报告)[R]. 1973
- [12] Ye Lin, Liu Tiegeng. Simulating experiment on soaking and leaching of Cd in the Niujiatong Cd-rich Zn deposit, Guizhou Province, China[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(Supplement 2): 190-192
- [13] 王瑞廷,欧阳建平. 表生地球化学研究现状及进展[J]. 矿产与地质, 2002, 16(1): 61-64
- [14] Govett G J S. Exploration geochemistry in some low-Latitude areas-problems and techniques[J]. Applied Earth Science, 1987, 96(August): B97-B116
- [15] 拉萨格 AC, 等. 地球化学过程动力学[M]. 北京:科学出版社, 1989
- [16] Krishnamurti G S R, et al.. Influence of Citrate on the kinetics of Fe(II) Oxidation and the Formation of Iron Oxyhydroxides[J]. Clays and Clay Minerals, 1991, 39(1): 28-34
- [17] Jennings S R, Dollhopf D J, Inskeep W. P. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide, weathering[J]. Appl. Geochim., 2000, 15: 235-243
- [18] Jambor J L. Mineralogy of Sulfide-rich tailings and their oxidation products [A]. Environmental Geochemistry of sulfide Mine-Wastes, MAC short course, 1994: 59-102
- [19] Nicholson R V, Gillham R W, Reardon E J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate coatings[J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1990, 54: 395-402
- [20] 李红阳,牛树银. 常见硫化物的氧化作用及其环境效应[J]. 北京地质, 2001, 13(2): 6-11
- [21] Ye Lin, Liu Tiegeng. Sphalerite chemistry, Niujiatong Cd-rich Zinc deposit, Guizhou, southwest China[J]. Chinese journal of geochemistry, 1999, 18(1): 62-68
- [22] Yasuhiro Shibue. High cadmium contents of sphalerite from major tungsten deposits in Japan[J]. Mineralogical Journal, 1988, 14(4): 115-125
- [23] Celebi H, Peker I, Vitli F. Die Spurenelemente Cd und Sb der Mn-Fe-Erze aus der west-Euphrat-Halbinsel des Lagerstättendistriktes

- Keban, Provinz Z-lazig/Ostturkei [J]. *Chemie der Erde*, 1995, 55(2): 119 – 132
- [24] Aizawa S, Akaiwa H. Cadmium contents of Triassic and Permian limestones in central Japan [J]. *Chemical Geology*, 1992, 98 (1-2): 103 – 110
- [25] Vitlu F, Celebi H, Peker I. Die Spurenelemente Cd, Sb, Pb und Zn de Cu-Erze aus der Massivsulfidflagerstatter Ergani-Maden, Provinz Elazig/Ostturkei [J]. *Chemie der Erde*, 1995, 55(3): 189 – 204
- [26] Zhang Qian. Trace Elements in Galma and Sphalerite and their Geochemical Significance in Distinguishing in Genetic Types of Pb-Zn Ore Deposits [J]. *Geochemistry*, 1987, 6(2): 177 – 190
- [27] 朱细创. 浅谈镉异常在火山热液型金矿普查中的应用效果 [J]. *地质与勘探*, 1993, 29 (12): 45 – 47
- [28] Li Jiuling. The Tl-Zn-Sand Tl-Cd-S system in comparison with the Tl-Hg-S system [A]. In: International symposium on thallium chemistry, geochemistry, mineralogy, ores and environmental problems, Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen, 1993, 166: 53 – 58
- [29] Kelleher I, Redfern S A T, Patrick R A D. Cadmium substitution in miargyrite (AgSbS<sub>2</sub>) and related phase: an experimental reconnaissance [J]. *Mineralogical Magazine*, 1996, 60: 393 – 401
- [30] Ishra B, Mookherjee A. 沈建中译. 根据印度一些以碳酸岩为容矿岩石的块状硫化物矿床中闪锌矿和方铅矿的 Mn 和 Cd 分馏作用确定的地质温度计 [J]. *国外矿床地质*, 1991, (2): 53 – 61
- [31] Bortnikov N S, Dobrovolskaya M G, Genkin A D. Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes [J]. *Economic Geology*, 1995, 90: 155 – 180
- [32] Weidemeier, H. Ge Y R, Huthins M A, et al. Growth of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te epitaxial layers on (100) CdTe by chemical vapor transport under normal and reduced gravity conditions [J]. *Crystal Growth*, 1995, 146: 610 – 618
- [33] 张铭杰, 王先彬. 干旱地区硫化矿床风化过程的穆斯堡尔谱特征——以青海锡铁山铅锌矿为例 [J]. *沉积学报*, 1998, 18 (4): 153 – 158
- [34] 林炳营. 广西某铅锌矿区土壤-作物污染研究 [J]. *土壤学报*, 1997, 28 (5): 235 – 237
- [35] 林炳营. 铅锌矿区土壤镉污染初步研究 [J]. *桂林工学院学报*, 1995, 15 (1): 66 – 69
- [36] 吕广文, 郑景宜. 大余县钨矿镉污染对灌区人群健康的影响 [J]. *有色金属矿产与勘探*, 1997, 6 (3): 180 – 184
- [37] Carl-G. Elinder, Lars Järup. 镉暴露和健康危害-最近的发现 [J]. *AMBIO-人类环境杂志*, 1996, 25 (5): 369 – 372
- [38] 王杰, 陆丹, 陈淑怡, 等. 凤凰铅锌矿环境污染对人体健康影响的调查研究 [J]. *中国公共卫生*, 1994, 10 (3): 121 – 122
- [39] 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力 [J]. *环境科学*, 2001, 22 (3): 113 – 117
- [40] 束文圣, 黄立南, 张志权, 等. 几种矿业废物的酸化潜力 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19 (5): 402 – 405
- [41] 胡宏伟, 束文圣, 蓝崇钰. 乐昌铅锌尾矿的酸化及重金属溶出的淋滤实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 1999, (3): 1 – 3, 37
- [42] 蓝崇钰, 束文圣, 张志权. 酸性淋溶对铅锌尾矿金属行为的影响及植物毒性 [J]. *中国环境科学*, 1996, 16 (6): 461 – 465
- [43] Macklin M G, Brewer P A, Balteanu D, et al. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 241 – 257
- [44] Pinheiro J P, Mota A M, van Leeuwen Herman P. On lability of chemically heterogeneous systems complexes between trace metals and humic matter [D]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 151: 181 – 187
- [45] Nuria Méndez, Donald J. Baird. Effects of cadmium on sediment processing on members of the *Capitella* species-complex [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120: 299 – 305
- [46] Lin Z, Roger B, Herbert Jr. Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden [J]. *Environmental Geology*, 1997, 33(1): 1 – 12
- [47] Shaw S C, Gorat L A, Jambor J L, et al. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters [J]. *Environmental Geology*, 1998, 33(2/3): 209 – 217
- [48] Lin Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from sulfuric acid industry in Falun, Sweden [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(3/4): 152 – 162
- [49] Walder I F, Chavez W X. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn

- mineralization, Hanover, Grand County, NewMexico, USA[J]. *Environment Geology*, 1995, 26: 1 – 18
- [50] Sherlock E J, Lawrence R W, Poulin P. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals[J]. *Environment Geology*, 1995, 25: 43 – 54
- [51] Blowes D W, Reardon E J, Lambor J L, et al. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings[J]. *Geochim Cosmochim Acta.*, 1991, 55: 965 – 978
- [52] Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelement spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapor and air[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995,59:1773-1786
- [53] Astrom M. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, and V in sulfide-bearing fine-grained sediments exposed atmospheric O<sub>2</sub>: an experimental study [J]. *Environmental Geology*, 1998, 36(3-4): 219-226
- [54] Rimstidt J D, Newcomb W D. Measurement and analysis of rate data: The rata of reaction of ferric iron with pyrite[J]. *Geochim Cosmochim Acta.*, 1993,57: 1 919 – 1 934
- [55] 陈天虎. 矿山尾矿矿物学研究进展[J]. *安徽地质*, 2001, 11 (1): 64 – 70
- [56] 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
- [57] 叶霖, 刘铁庚. 都匀地区镉(Cd)矿资源及其远景初探[J]. *贵州地质*, 1997, 14(2): 160 – 163
- [58] 国家地质资料局. 全国矿产产地资料汇编(稀有稀土分散元素): 地质部分[Z]. 1985: 205 – 230
- [59] 张宝贵, 张忠, 胡静. 吉林集安铅锌矿地球化学与分散元素[J]. *矿物学报*, 2002, 22 (1): 62 – 66
- [60] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 金顶铅锌矿地质-地球化学[J]. *矿床地质*, 2002, 21 (3): 270 – 277
- [61] 涂光焱. 分散元素可以形成独立矿床——一个有待开拓深化的新矿床领域[A].中国矿物岩石地球化学研究新进展(二)[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1994: 234
- [62] 叶霖, 李朝阳, 刘铁庚, 等.富镉铅锌矿山的环境影响——以贵州都匀牛角塘矿床为例[J]. *地球科学进展*, 2004, 19 (z): 456 – 460
- [63] 中国环境保护总局. 中华人们共和国环境保护行业标准[M]. 北京: 中国环境出版社, 2002
- [64] 刘龙才. 贵州主要环境污染元素概况[J]. *贵州地质科技情报*, 1985, (6): 40 – 45
- [65] 杨永忠. 贵州环境异常元素地球化学研究[J]. *贵州地质*, 1999, 16 (1): 66 – 72
- [66] 周令治, 邹家炎. 稀有金属近况[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1994, (1): 42 – 46
- [67] Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, et.al. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano ( Southern Tuscany, Italy ) [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(3/4): 238 – 243
- [68] Kwong Y T J, Roots C F, Roach P, et al. Post-mine metal transport and attenuation in the Keno Hill Mining district, central Yukon, Canada[J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(1/2): 98 – 106

## THE STATUS-QUO OF RESEARCH ON SUPERGENIC GEOCHEMISTRY OF CADMIUM IN Pb-Zn DEPOSITS

YE Lin<sup>1</sup>, LI Chao-yang<sup>1</sup>, LIU Tie-geng<sup>1</sup>, PAN Zi-ping<sup>1, 2</sup>

(1. Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

### Abstract

Cadmium came mainly from Pb-Zn deposits and it will be released during exploitation of Pb-Zn ores, leading to environmental pollution around mining area. The paper introduces the status-quo of research on the supergenic geochemistry of cadmium, suggesting that it is very important to study the method and the mechanism of activation, transport and secondary enrichment of Cd and other toxic elements during supergene weathering and leaching, and find how it effects environment and human being health by rocks (ore), water, soil and plant. It will enrich the content of supergene geochemistry of Cd, and be helpful for the cycle of elements, harnessing of mines, appraisal of environment and ecologic effects in exploitation of Pb-Zn ores.

**Key words:** Pb-Zn deposit; cadmium; hypergenic geochemistry; environmental effect