

中国首次发现菱镉矿

刘铁庚 叶 霖 王兴理 司荣军

(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 国外菱镉矿早在 1951 年前就已被发现,近期在贵州牛角塘镉锌矿床中发现的菱镉矿为中国首次报道。菱镉矿的晶粒微小,一般只有几个微米,大者几十微米,常与菱锌矿、硫镉矿共生或伴生在一起,呈疏松集合体、皮壳或薄膜状产出。这一发现填补了中国矿物学上一个空白,菱镉矿在环境保护上具有重要意义。

关键词 菱镉矿;发现;牛角塘镉锌矿床

中图分类号:P576.6 文献标识码:A 文章编号:1000-3657(2005)03-0443-06

镉是分散元素,很难形成独立矿床,目前只有贵州牛角塘镉锌矿床可称独立镉矿床。其 Cd 含量一般为 $1.527 \times 10^{-10} \sim 9.860 \times 10^{-10}$,最高达 13.400×10^{-10} ,平均 4.262×10^{-10} ,是其他铅锌矿床 Cd 含量的几到几百倍,比工业对铅锌矿床伴生镉的要求高数十倍多,形成了镉的独立矿床。该矿床中发现比较多的镉矿物,除菱镉矿外,还有硫镉矿、黄硫镉矿和方镉矿(?)。菱镉矿在中国还未见过报道,这是首次,在国外早在 1951 年前就已发现^[1]。

1 矿床地质

贵州牛角塘镉锌矿床位于扬子准地台与江南褶皱带过渡带的断陷盆地中,受同生断裂控制。矿体赋存于下寒武统清圩洞组藻类白云岩中。矿体主要为层状或似层状,与围岩成过渡的渐变关系。矿石以致密块状和稠密浸染状为主,还有草莓状、结核状和微层理构造,属于弱改造的层控矿床,在其形成过程中可能有微生物和热水的参与。矿石主要由闪锌矿、黄铁矿和白云石组成,还有少量的方铅矿、纤锌矿和重晶石等,微量的硫镉矿、黄硫镉矿、菱镉矿和方镉矿(?)。镉矿物晶粒都比较微小,一般为几微米,最大的达几十微米。硫镉矿有原生的,也有次生的^[2]。

2 菱镉矿特征

由于菱镉矿晶粒微小(一般几微米,大者几十微米),在显微镜下研究比较困难,只有通过高放大倍数的电子探针、透射电镜等才能很好地鉴定。菱镉矿常与菱锌矿、硫镉矿和黄硫镉矿等伴生在一起,充填微裂隙或晶洞中,呈疏松集

合体、皮壳或薄膜状产出,有的分布在硫镉矿边部。菱镉矿和硫镉矿颗粒形状极不规则,好像是被菱锌矿交代的残骸(图 1)。光性特征:在单偏光镜下,无色,非常高的正突起,有闪突起;正交偏光镜下为高级白干涉色,与其他碳酸盐矿物很难区分。

由于电子探针分析目前还不能做到定量测定碳和氧含量,所以碳酸盐和氧化物矿物只能测试一些金属阳离子的含量,而后进行氧化物或碳酸盐矿物的配分计算,看计算结果的总量哪个接近 100%,就是那个矿物。目前比较先进的最新式电子探针对于氧和碳也不能直接定量分析,只是通过电子探针配置的计算机计算后给出的对氧化物或是碳酸盐的分析结果(表 1)。从表 1 可以看出,计算后氧化物的总量远远小于 100%,碳酸盐的总量非常接近 100%,偏差基本都在 $\pm 1\%$ 以内,只有 L-5 号样的总量超过 1%,但 $< 2\%$,是误差允许的范围。

Cd 与 Zn 在元素周期表上是同族不同周期的相邻元素,原(离)子半径都很接近,二者之差均 $< 15\%$,此外,负电性、配位数、电价等原子参数以及晶格能和地球化学特征也非常相似,所以,它们之间经常进行类质同象替换。如闪锌矿中经常含 Cd,硫镉矿中往往含 Zn,而且,最近笔者还发现了 ZnS-CdS 可以形成完全类质同象系列^[3]。加之,菱镉矿与菱锌矿的晶体结构和许多矿物特征都非常相似,Zn 可以类质同象代替菱镉矿中的 Cd。所以,菱镉矿中经常含一定量的 Zn。表 1 中的 L-5 和 C-4 样号的菱镉矿比较典型,只含微量的 Zn (1.85%和 3.20%),N-1 和 L-6 样号的菱镉矿含 Zn 比较高,达 9.54%和 10.74%,但远远低于 Cd 含量(即 Cd 含量是 Zn 含量的 5 倍多)。因此,笔者认为它仍是菱镉矿,只是含 Zn 偏

收稿日期:2004-05-14 改回日期:2004-11-28

基金项目:国家自然科学基金项目(40373021)和中国科学院地球化学开放实验室资助。

作者简介:刘铁庚,男,1941 年生,研究员,主要从事矿床地球化学科研工作,E-mail:ltg2101@yahoo.com.cn。

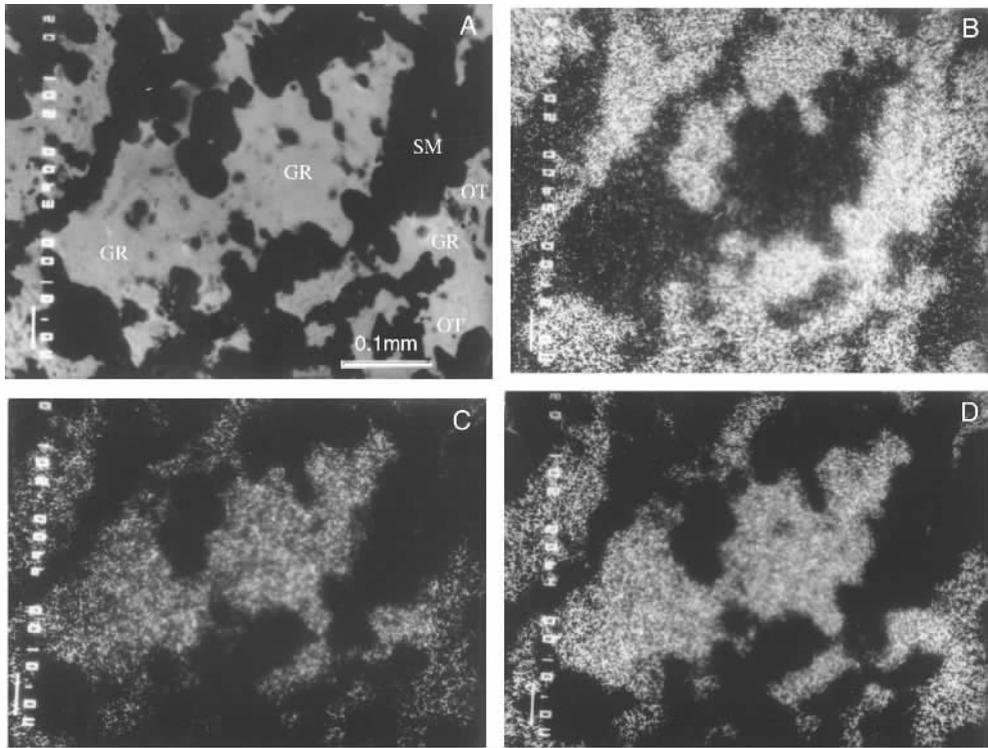


图 1 菱镉矿的电子探针分析图 (武汉工业大学叶先贤教授测试)

A—矿物形貌 B—锌的 X 射线面分布 C—硫的 X 射线面分布 D—镉的 X 射线面分布
GR—硫镉矿 SM—菱锌矿 OT—菱镉矿

Fig. 1 Electron microprobe analysis of otavite (analyzed by Ye Xianxian, Wuhan University of Technology)

A—Shape of the mineral B—Distribution of X-ray diffraction surface of Zn C—Distribution of X-ray diffraction surface of S ;
D— Distribution of X-ray diffraction surface of Cd GR—greenockite SM— smithsonite OT—otavite

表 1 菱镉矿的电子探针测试及配分计算结果/%

Table 1 Electron microscope analysis of otavite and its distribution calculation/%

样号	物种	含量	物种	含量	物种	含量	物种	含量	共计	
N-1	实测	Fe	0.00	Cd	54.31	Zn	9.54	S	0.00	63.85
N-1	计算	FeCO ₃	0.00	CdCO ₃	83.28	ZnCO ₃	18.87	SO ₂	0.00	101.57
N-1	计算	Fe ₂ O ₃	0.00	CdO	62.04	ZnO	11.87	SO ₂	0.00	73.91
L-5	实测	Fe	-	Cd	63.87	Zn	1.49	S	0.00	65.36
L-5	计算	FeCO ₃	-	CdCO ₃	97.96	ZnCO ₃	2.86	SO ₂	0.00	100.82
L-5	计算	Fe ₂ O ₃	-	CdO	72.96	ZnO	1.85	SO ₂	0.00	74.81
L-6	实测	Fe	-	Cd	51.32	Zn	10.74	S	0.00	62.06
L-6	计算	FeCO ₃	-	CdCO ₃	78.72	ZnCO ₃	20.59	SO ₂	0.00	99.31
L-6	计算	Fe ₂ O ₃	-	CdO	58.63	ZnO	13.37	SO ₂	0.00	72.00
L-5	实测	Fe	-	Cd	58.71	Zn	4.12	S	0.05	62.88
L-5	计算	FeCO ₃	-	CdCO ₃	90.05	ZnCO ₃	7.90	SO ₂	0.10	98.10
L-5	计算	Fe ₂ O ₃	-	CdO	67.07	ZnO	5.13	SO ₂	0.10	72.48
C-4	实测	Fe	-	Cd	64.15	Zn	3.20	S	0.00	67.35
C-4	计算	FeCO ₃	-	CdCO ₃	98.39	ZnCO ₃	6.14	SO ₂	0.00	104.53
C-4	计算	Fe ₂ O ₃	-	CdO	73.28	ZnO	4.03	SO ₂	0.00	77.31

注:由武汉工业大学叶先贤测试。

高 称富锌菱镉矿比较合适 称菱锌镉矿不太恰当,以前发现的矿物中有的元素含量高达 10%以上,也未参加矿物命名,如纤锌矿的 Cd 含量就达 10%^[5]。

放大几万倍的透射电镜分析结果也证实该矿物主要含 Cd、C 和 O 组分,还含少量的 Zn (图 1),表明它是含锌或富锌菱镉矿。经透射电镜定性衍射分析 (图 2),它们是晶体,并

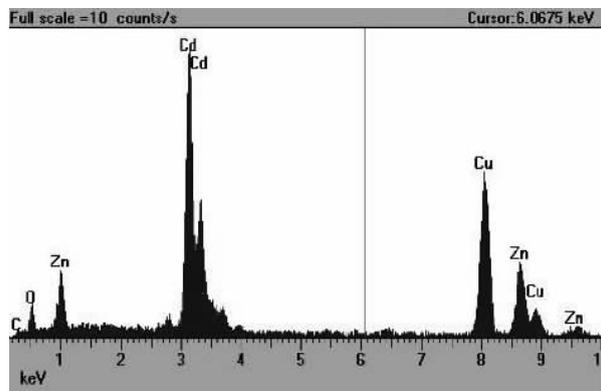


图 2 菱镉矿的透射电镜能谱图(中国科学院地球化学研究所刘世荣分析 样号 B-6)
(说明:铜峰是仪器本射的背景值)

Fig. 2 Transmission electron microscope (TEM) energy spectrum of otavite (sample B-6)



图 3 图 2 的透射电镜衍射图(中国科学院地球化学研究所刘世荣分析 样号 B-6)

Fig. 3 TEM diffraction diagram of otavite (analyzed by Liu Shirong sample B-6)

非混合物,进一步说明它是含锌或富锌菱镉矿。

镉是非常有害的重金属元素,是工业“三废”中最重要的毒性物质之一,微量元素中毒性最大的元素,还是致癌物质^[6],1971年国际上就把镉列为环境污染中最危险的5种物质之一^[7],众所周知的日本富山地区镉中毒就是很好的例证^[8]。所以,世界许多国家和地区非常重视镉对环境污染的研究,并采取措施防止或减轻镉对环境的污染,主要是如何将镉固定起来,控制它的迁移速度和速率。从目前看,主要用CaCO₃吸附水中溶解的镉,把它转变为菱镉矿^[9-12],是控制镉的迁移速度和速率的最好方法之一,这样可以明显减轻镉对环境的污染,确保人民身体健康。

参考文献 (References):

- [1] 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.
Liu Tiegeng, Ye Lin. Geological-geochemical characteristics of Niujiatong independent cadmium deposit in Duyan, China[J]. Acta Mineralogical Sinica, 2003, 20(3): 279~281 (in Chinese with English abstract).
- [2] Ветехтин А Г, Минералогия[M]. Изд. Госгеолиздат, Москва, 1951, 96.
- [3] 刘铁庚,张乾,叶霖,等.自然界中发现原生硫镉矿——以贵州牛角塘镉矿床为例[J].矿物学报,2004,24(2):191~196.
Liu Tiegeng, Zhang Qian, Ye Lin, et al. Discovery of primary greenockite in nature, as exemplified by the Niujiatong cadmium-zinc deposit Guizhou, A[J]. Acta Mineralogical Sinica, 2004, 24(2): 191~196 (in Chinese with English abstract).
- [4] 刘铁庚,张乾,叶霖,等.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.

Liu Tiegeng, Zhang Qian, Ye Lin, et al. Discovery of the Complete isomorphous series of ZnS-CdS in nature and its preliminary study [J]. Geology in China, 2004, 31(1): 41~45 (in Chinese with English abstract).

- [5] 中国科学院贵阳地球化学研究所.矿物X射线粉晶手册,北京:科学出版社,1978,20.
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Handbook of Mineral X-ray Powder Diffraction[M]. Beijing: Science Press, 1978, 20 (in Chinese with English abstract).
- [6] Bmean S. Proceeding of a workshop on the role of metals in & carcinogenesis. Atlanta Geogia[J]. March, 1980, 24~28
- [7] 唐永奎,等.环境导论[M].北京:高等教育出版社,1987.194~212, 222~223.
Tang Yongkui, et al. Environment [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. 194~212, 222~223.
- [8] Tsuohiga K. Cadmium in the Environment[M]. Cleveland CRC Press, 1974. 59~61.
- [9] Michael T Z, Klaus P S. Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany). Journal of hydrology [J] 1992, 133(3-4): 201~214.
- [10] Machihiro M, Sridhar K, Rustum R. Immobilization of Pb²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ ions using calcite and aragonite [J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(3): 485~490.
- [11] Königsberger E, Hausner R, Gamsjäger H. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system CdCO₃-CaCO₃-CO₂-H₂O [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(12): 3505~3514.
- [12] Edmond L E. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes [J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 963~987.

First discovery of otavite in China

LIU Tie-geng ,YE Lin ,Wang Xing-li, Si Rong-jun

(*Open Laboratory of Geochemistry of Mineral Deposits ,Institute of Geochemistry ,Chinese Academy of Sciences ,
Guiyang 550002 ,Guizhou ,China*)

Abstract :Otavite was discovered as early as 1951, but the present discovery of this mineral in the Nuwjiaotang cadmium–zinc deposit, Guizhou, is probably the first report of its discovery in China. Otavite grains are very tiny in size, being commonly only several microns, and the large ones are several tens of microns. It often occurs as loose aggregates, crustified veins or films in association with smithsonite and greenockite in the Nuwjiaotang cadmium–zinc deposit. This discovery fills up the blank of mineralogy in China. Otavite has great significance in the environmental protection.

Key words :otavite ;discovery ;Niujaotang cadmium–zinc deposit

About the first author LIU Tie –geng male ,born in 1941 ,professor,engaging in research on geochemistry of mineral deposit ;E–mail :Ltg2101@yahoo.com.cn.