

•综述与进展•

镉的地球化学研究现状及展望

叶霖^{1,2}, 潘自平^{1,3}, 李朝阳¹, 刘铁庚¹, 夏斌²

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床开放实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 镉是重金属有毒元素, 其环境污染一直是众多学者研究的焦点。近年来研究发现, 镉等分散元素并不“分散”, 它在特定的条件下会富集, 甚至形成独立矿床或矿体, 因此有必要对镉等分散元素的地球化学行为进行重新认识和再研究。本文介绍了有关镉的分布和赋存状态的一些研究进展, 总结了我国镉矿资源的分布及特点和地球化学研究现状, 提出应加强镉的超常富集机制、铅锌矿床表生地球化学过程中镉的释放及其对环境的影响方面的研究。

关键词: 镉; 地球化学; 研究现状; 环境影响

中图分类号: P618.81; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)04-0339-10

The present situation and prospects of geochemical researches on cadmium

YE Lin^{1,2}, PAN Zi ping^{1,3}, LI Chao yang¹, LIU Tie geng¹ and XIA Bin²

(1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The environmental pollution caused by cadmium, a heavy metal toxic element, has aroused geologists' attention. With the progress of the research work, it has been found that cadmium is not dispersive and, in certain geochemical conditions, it is likely to be enriched and can even form orebodies or deposits. Therefore, it is necessary to restudy and re-understand geochemical behaviors of cadmium. This paper describes some advances made in the study of the distribution and modes of occurrence of cadmium, and sums up the distribution and geochemical investigation of cadmium resources in China. It is suggested that we should strengthen the study of abnormal enrichment mechanism of cadmium and the release and circulation of cadmium in supergene geochemical process, which adversely affect the environment.

Key words: cadmium; geochemistry; research conditions; environmental effect

镉在地壳中的丰度为 0.2×10^{-6} , 是一个极为分散的化学元素(刘英俊等, 1984)。自20世纪初镉开始在工业上得到广泛的应用, 但由于镉是一种剧毒元素, 因而逐渐被其他金属元素所替代。西欧和前苏联在18世纪中期便已开始研究镉等分散元素, 至

上世纪中期对镉等分散元素的研究掀起了一个高潮, 分别对沉积岩、海水、陨石等地质体或矿物中镉的分布特征进行了详细的调研(Mullin and Riley, 1954; Grainger, 1963; Herry *et al.*, 1977)。我国在这一时期也开始重视镉等分散元素的研究, 并对其资

收稿日期: 2005-01-28; 修订日期: 2005-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373021); 中国科学院矿床开放实验室资助项目

作者简介: 叶霖(1970-), 男, 副研究员, 矿床地球化学专业。

源分布状况做了摸底调查,这对以后的开发利用和研究奠定了基础。目前,镉的环境污染一直是众多学者研究的焦点,侧重于水体(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影响,这类论文在有关环境的刊物上随处可见。然而关于镉的矿床地球化学研究目前相对较薄弱,主要研究内容包括以下几个方面:镉的独立矿物和赋存状态、镉的地球化学指示作用、镉的矿物学、镉的超常富集成矿机制、镉的表生地球化学、铅锌矿山环境影响等。

1 镉的地球化学研究现状

1.1 镉的独立矿物和赋存状态等研究

由于镉在地壳中含量低并具高度分散性,不易形成独立矿物,特别是在地质作用的早期相中不能形成独立矿物,只是在晚期的热液阶段产生某些富集。近年来部分学者对我国一些铅锌矿(如湖北塘铅锌矿床、广东仁化凡口铅锌矿床、云南金顶铅锌矿床和贵州都匀牛角塘富镉锌矿床等矿床)中镉的赋存状态进行了深入而细致的研究(Carig *et al.*, 1984; 张丽彦等, 1986; 倪世界, 1989; 谭凤琴, 1995; Susanne *et al.*, 1999; Ye Lin and Liu Tiegeng, 1999a, 1999b; 叶霖等, 2001),发现贵州都匀牛角塘富镉锌矿床中闪锌矿高度富集镉(Ye Lin and Liu Tiegeng, 1999a, 1999b)。国外也有类似的工作,如对日本主要锡矿床中高镉闪锌矿和日本中部二叠-三叠纪灰岩中镉的组成和分布特征进行了探讨(Yasuhiro, 1988; Aizawa and Akaiwa, 1992),提出在富镉的Fe-Mn氧化矿床中,由于镉主要分布在闪锌矿中,所以镉的分布与Zn/Pb相关,而与Fe/Mn无关(Celebi *et al.*, 1995);镉可以富集在黄铜矿、黄铁矿和磁铁矿中,且Cd与Cd/Sb、Tb/Sb和Zn/Cd正相关(Vtlu *et al.*, 1995)。大量的研究表明,镉在硫化物矿床中主要以3种形式存在:

(1) 以类质同像赋存于其他硫化物中

镉的地球化学性质与锌极其相似,因此镉主要呈类质同像赋存于闪锌矿中,其含量一般在 $n \times 10^{-3}$ 以上。在所有研究过的闪锌矿中,几乎无一例外地都发现有镉的存在(含镉最富的闪锌矿变种称镉闪锌矿)。其次为方铅矿,镉含量一般为 $n \times 10^{-4}$,比闪

锌矿低1至2个数量级。此外,在部分黝铜矿、块硫锑铅矿、车轮矿、氧化带中的菱锌矿、含Zn的蒙脱石、氧化锰及褐铁矿中也含有少量的Cd。对中国铅锌矿中闪锌矿成分进行的统计分析结果(涂光炽, 1984)表明,一般高温深色(黑色)闪锌矿Cd含量最低($1\ 100 \times 10^{-6} \sim 4\ 000 \times 10^{-6}$),Fe含量相对最高;中温红褐色-棕色闪锌矿Cd含量中等($1\ 600 \times 10^{-6} \sim 6\ 000 \times 10^{-6}$),Fe含量相对中等;低温浅色闪锌矿Cd含量最高($1\ 700 \times 10^{-6} \sim 8\ 800 \times 10^{-6}$),Fe含量最低。笔者在都匀牛角塘铅锌矿中采集的闪锌矿样品以淡黄色为主,其中Cd含量一般都在1.20%以上,最高可达1.97%,该矿床成矿温度在100℃左右(Ye Lin and Liu Tiegeng, 1999a; 叶霖等, 2000, 2001)。因此,富Cd的闪锌矿一般颜色较浅,形成温度较低。但并非所有铅锌矿床均如此,如赣南钨矿区气成热液矿床中的黑色闪锌矿除Fe含量较高外,往往其中的Cd含量也较高,一般大于1.00%^①,这可能与该区为富镉的地球化学区有关。

(2) 独立矿物

硫化物矿床中常见的是硫镉矿,部分硫镉矿呈固溶体形式分布在闪锌矿中(如吉林籍安郭家岭铅锌矿)或与菱锌矿、纤锌矿共生。由于镉在地壳中的高度分散性和低含量,常呈类质同像形式存在于与其地球化学性质相近的Zn、Cu和Sn等的硫化物中,因此,镉形成独立矿物的条件相对要苛刻得多,到目前为止,在自然界发现的镉矿物种类不多(见表1),且较稀少,不易形成工业富集,一般只具有矿物学意义。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,说明镉既具有一定的亲石性,又具有很强的亲硫性,且亲硫性要大大强于亲石性。镉的一些独立矿物属于其他矿物(如黝铜矿和辰砂等)的变种矿物,主要是由于镉对这些矿物中的某些金属阳离子(如Zn、Ag、Sb、Fe、Hg等)进行类质同像置换,反映了镉与这些元素具有近似的地球化学性质和地球化学行为。此外,大部分镉矿物多产于硫化物矿床表生氧化带,表明镉在表生条件下具独特的地球化学行为:在主成矿阶段主要表现为亲硫性,形成其他矿物的变种矿物,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CdO、CdCO₃和CdS等)。叶霖等(2001)在都匀牛角塘富镉锌矿中发现许多氧化闪锌

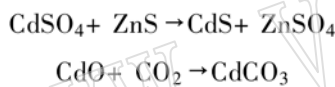
① 南京大学地质系编, 1983. 重砂地球化学(下册), 11~27

表1 镉的独立矿物表

Table 1 Independent minerals of cadmium

序号	英文名称	中文名称	分子式	晶系	类别	资料来源
1	Native Cadmium	自然镉	Cd	六方	单质	王濮等, 1982
2	Monteponite	方镉矿	CdO	等轴	氧化物	
3	Otavite	菱镉矿	CdCO ₃	三方	碳酸盐	
4	Cadmoselite	硒镉矿	CdSe	六方	硒化物	
5	Greenockite	硫镉矿	CdS	六方	硫化物	王濮等, 1987
6	Hawleyite	方硫镉矿	CdS	等轴	及硫盐	
7	Cernyite	铜镉黄锡矿	Cu ₂ CdSnS ₂	四方		Szymanski, 1978
8	Cd-enriched tetrahedrite	富镉黝铜矿	Cu ₁₀ Cd ₂ Sb ₄ S ₁₃	等轴		Patrick, 1983
9	Cd-enriched freibergite	富镉银黝铜矿	(Cu, Ag) ₁₀ Cd ₂ Sb ₄ S ₁₃	等轴	硫化物	Patrick, 1978
10	Mn-Cd-enriched tetrahedrite	含锰镉黝铜矿	Cu ₁₀ (Fe, Cd, Mn) ₂ Sb ₄ S ₁₃	等轴	及硫盐	Dobbe, 1992
11	Cadmian Metacinnabar	含镉的黑辰砂	(Hg, Cd, Zn)S	等轴		Vasil'yev, 1966
12	Niedermayrite		Cu ₄ Cd(SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·4H ₂ O	等轴		Giester and Rieck, 1998

矿矿石表面分布有一些橙黄色土状或被膜状镉的氧化物和硫镉矿, 而矿床氧化带的菱锌矿中包裹着硫镉矿、镉的氧化物和菱镉矿, 这可能是因为闪锌矿氧化分解出来的 Cd 可形成 CdSO₄, 并交代闪锌矿形成硫镉矿, 或是镉的氧化物在 CO₂ 的作用下生成菱镉矿所致:



(3) 吸附状态

大量研究表明, 自然界硫化物如闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等对 Cd²⁺ 具有较强的吸附能力 (Gilles *et al.*, 1986; 吴大清等, 1996), 特别是闪锌矿对 Cd²⁺ 吸附能力极强。此外, 胶状菱锌矿、褐铁矿和白云石 (方解石) 等因矿物表面特性, 也会对 Cd²⁺ 产生较强吸附作用, 贵州都匀牛角塘富镉锌矿中部分镉以吸附状态赋存于一些硫化物 (闪锌矿) 表面 (叶霖等, 2001)。

1.2 镉的地球化学指示作用研究

一些地质工作者提出, 分散元素镉的异常具有一定的地球化学指示作用, 如 Zn/Cd 可以作为华南花岗岩潜在含矿性的标志 (马东升, 1989), Zn/Cd 也可作为判断铅锌矿类型的标志 (Zhang Oian, 1987)。土壤中次生晕的镉异常可作为西藏洞嘎金矿普查的有效指示剂 (朱细创, 1993), 在绍兴—诸暨一带的石英闪长岩型金矿中, Cd 是与 Au 相互关系最密切的元素之一, 是 Au 的第一指示元素 (朱平, 1994)。刘金钟 (1992) 认为桂西北一带产于中三叠世板纳组中的微细浸染型金矿中, Cd 亦能起到示踪金的指示作用。因此, 镉可以作为寻找某些矿种的有效指示元

素甚至是找矿标志, 其主要原因是镉与这些金属元素 (如 Zn 和 Au 等) 在成矿演化过程中的地球化学行为既有共性又有特殊性。

1.3 镉的矿物学研究

Osadchil (1986) 和 Li Jiuling (1993) 等进行了高温高压条件下镉的矿物相学实验研究, 先后合成了镉的二元系和三元系硫化物系列, 这些相系包括: ZnS-CdS、ZnS-FeS-CdS、FeS-CdS、Cu₂SnS₃-ZnS-CdS、Tl-CdS、CaCO₃-CdCO₃ 和 CdCO₃-MgCO₃ 等, 并发现了一些在自然界尚未发现的新相, 如 Tl₉CdS₁₀ 和 Tl₄₂Cd₃S₅₅, 这些新相的发现将有助于在自然界发现新的镉矿物。对通过类质同像置换形成的含镉的变种矿物的研究 (Szymanski, 1978; Jpatterson, 1985; 贾殿武等, 1988; Dobbe, 1992; Kelleher *et al.*, 1996) (如富镉银黝铜矿、富镉黝铜矿、含锰镉黝铜矿、含镉的黑辰砂和含锌的硫镉矿等) 表明, 由于镉具有较低的能量系数和较大的离子半径, 进入闪锌矿后可以降低晶格自由能, 所以 Cd 趋向于在晚期低温闪锌矿中发生富集, 并比闪锌矿更晚晶出, 这就造成了闪锌矿的 Zn/Cd 比值由高温向低温有减小的趋势, 这个趋势可作为鉴定有关矿床形成温度及其他物理化学条件的判定标志。童潜明 (1986) Jshra & Mookherjee (1991)、Bortnikov 等 (1995) 对镉在硫化物之间的分配及其所蕴涵的地球化学意义进行了研究, 建立了镉的分配系数温压计, 但这类温压计只适用于中高温硫化物矿床。此外, 美国和俄罗斯进行了人工合成镉的矿物学研究 (Loasch *et al.*, 1994; Weidemeier *et al.*, 1995; Avduyevsky *et al.*, 1995), 合成的矿物有 CdTe 和 Hg_{1-x}Cd_xTe 等, 用于航天技

术中空间材料气相生长研究。此外,研究表明,自然界中存在原生硫镉矿,且Cd和Zn可以形成连续类质同像(刘铁庚等,2004a,2004b)。

1.4 镉的超常富集成矿机制研究

镉属于分散元素,在地壳中较稀少,不易形成工业富集,但镉在热水沉积作用中具有一定的活动性,如在圣海伦斯火山口附近,镉受火山气体及其升华物质的作用而活化,最后形成固相的硫镉矿(中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室,1997)。在现代洋底扩张中心的热热水沉积作用中,含有金属的沉积物中主要成分之一就是镉。这表明,在热水沉积作用过程中,镉能够被活化并产生一定程度的富集。实际上,热水沉积作用下镉的富集程度有时会很高,甚至能产生超常富集。此外,近年来的研究发现一些矿床中高度富集镉,如贵州都匀牛角塘铅锌矿床中镉含量异常高(刘铁庚等,2000;叶霖等,2001;Ye Lin *et al.*,2003),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(0.2×10^{-6})高5~6个数量级,比工业品位($100\times 10^{-6}\sim 900\times 10^{-6}$)还高数十倍到数百倍。该矿闪锌矿矿石中镉平均含量为 $9\ 000\times 10^{-6}$ 左右,闪锌矿单矿物中镉含量一般大于 1.20×10^{-2} ,最高可达 10×10^{-2} ,其储量已达大型矿床规模(5 299.14吨)。该矿床中还含有Ge和Ga等多种分散元素,且这类矿床(点)在都匀地区分布较广(叶霖等,1997)。此外,广东蕉岭鸡公山铅锌矿中矿石含镉在0.1%~10%之间;广西临桂葛家塘铅锌矿中镉平均含量为0.63%,最高可达2.62%^①;吉林吉安铅锌矿闪锌矿中镉含量平均为 $7\ 155\times 10^{-6}$ (张宝贵等,2002);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1 500万吨,镉储量17万吨)(薛春纪等,2002)。上世纪80年代末到90年代初,我国西南地区相继发现了碲、铊、锗等分散元素的独立矿床或矿体(涂光炽,2003),涂光炽先生提出镉等分散元素并不“分散”,在特定的条件下会富集,甚至形成独立矿床或矿体(涂光炽,1994,2003),表明在我国西南地区分散元素可能有着独特的地球化学行为,这是矿产地质和成矿理论的一大突破。在这期间,谷团等(1998)对我国镉矿资源概况分布进行了初步调研,并提出相似的地球化学性质和地球化学行为是导致分散元素共生的基本原因(谷团等,

2000)。叶霖等(2000)通过成矿流体的研究,认为牛角塘富镉锌矿的形成与麻江古油藏的破坏有关,成矿流体来源于古油田卤水,而刘铁庚等(2000)则认为该矿床属弱改造的层控矿床,在成矿过程中可能有生物和热水的参与。目前,对该矿床高度富集镉的机理尚无定论。

由前述可知,镉在地壳中的分布极为分散,真正有工业意义的镉的重要来源仅限于硫化物矿床。由于镉的地球化学性质与锌十分相似(刘英俊等,1984),因此镉主要作为副产品来源于铅锌矿床,其次为铜锡银铁等的金属硫化物矿床。据美国矿业局估计(谷团等,2000),世界锌资源中伴生镉资源总计600万吨,锌储量中伴生镉约53.5万吨,储量基础约为97万吨。我国镉资源也十分丰富,全国已发现镉资源产地百余处,保有储量近38万吨(谷团等,1998),铅锌矿伴生镉储量相对较多,约占总储量的90%,其次为铜矿,约占4.2%,其余为多金属矿床和铁矿床(中国地质矿产信息研究院,1993)。从图1可以看出,我国含镉矿床更多集中于云南、四川、广西、广东、江西、湖南和福建等地区,其中滇东北18个铅锌矿床中伴生镉的储量就达9万多吨,约占全国总储量的五分之一。

根据含镉矿床的元素组合特征可将含镉矿床分为以下几类:

(1) Zn-Pb-Cd-S型(即铅锌型),以兰坪金顶超大型铅锌矿和贵州牛角塘镉锌矿床为代表,澳大利亚Lady Loretta铅锌矿也属于这种类型。该种类型矿床是目前Cd的最重要来源;

(2) Ag-Pb-Zn-Cd(银铅锌型),如江西冷水坑、内蒙甲乌拉、查干布拉根、河南破山和辽宁四平山门等银矿床,Cd含量一般都达 $n\times 10^{-2}\sim n\times 10^{-3}$,最高达 0.26×10^{-2} 。随着银矿的大量开发,该类型矿床将成为Cd的重要来源之一;

(3) Ag-Mn-Cd型(银锰型),如内蒙额仁套勒盖银锰矿床和广西凤凰山银锰矿,Cd含量为 $n\times 10^{-2}\sim n\times 10^{-3}$;

(4) Sn-W-Cd-Zn-S(锡石硫化物型),以都龙、大厂、漂塘钨矿、箭猪坡钨矿及日本的Kaneuchi钨矿、Fujigatemi等钨矿床为代表;

(5) Fe-Cd-S(硫铁矿型),以广东阳春黑石岗硫铁矿为代表;

① 国家地质资料局. 1985. 全国矿产产地资料汇编(稀有稀土分散元素),地质部分,205~230.

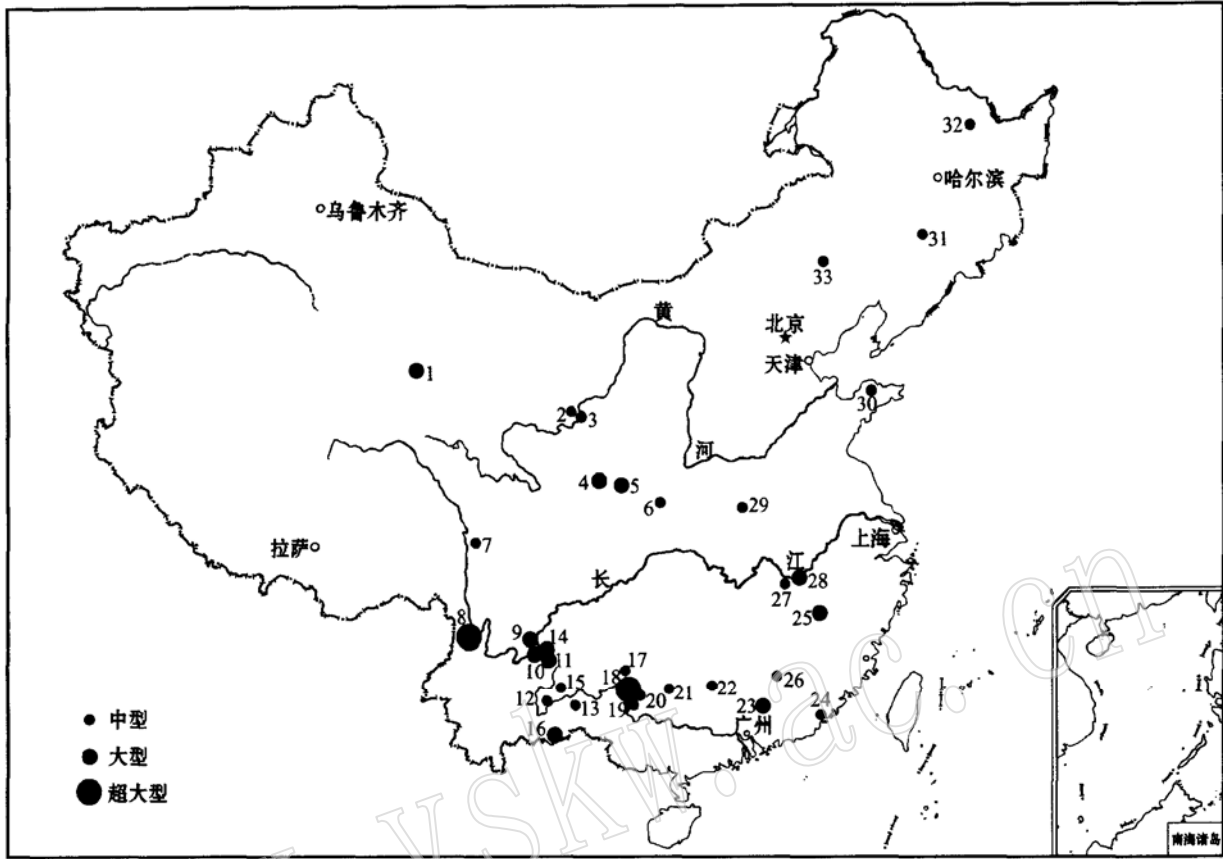


图 1 中国伴生镉矿床分布图[根据谷团(1999)修改]

Fig. 1 Distribution of associated Cd deposits in China(after Gu Tuan, 1999)

图中只标明了中型、大型和超大型伴生镉矿床; 1—锡铁山含镉铅锌矿床; 2—小铁山含镉铅锌矿床; 3—白银厂含镉多金属银矿床; 4—厂坝含镉铅锌矿床; 5—银母寺含镉银矿床; 6—银洞子含镉银矿床; 7—呷村含镉多金属银矿床; 8—金顶含镉铅锌矿床; 9—大宝山含镉铅锌矿床; 10—大梁子含镉铅锌矿床; 11—麒麟厂含镉铅锌矿床; 12—奕良铅锌矿床; 13—罗平铅锌矿床; 14—巧家铅锌矿床; 15—老厂含镉锡矿床; 16—都龙含镉锡锌多金属矿床; 17—牛角塘富镉锌矿床; 18—大厂含镉锡铅锌镉多金属矿床; 19—箭猪坡含镉锡锌多金属矿床; 20—拉么含镉铅锌矿床; 21—泗顶含镉铅锌矿床; 22—凡口含镉铅锌矿床; 23—大宝山含镉铜铁铅锌多金属矿床; 24—后婆坳锡铅锌银多金属矿床; 25—冷水坑含镉铜银多金属矿床; 26—漂塘含镉钨锡多金属矿床; 27—武山含镉铜银多金属矿床; 28—城门山含镉铜银多金属矿床;

29—破山含镉独立银矿床; 30—十里堡含镉银多金属矿床; 31—山门含镉银矿床; 32—西山含镉铁多金属矿床; 33—林西含镉银矿床
 1—Xitianshan Pb₂Zn₂Cd deposit; 2—Xiaotieshan Pb₂Zn₂Cd deposit; 3—Baiyinchang Cd polymetallic deposit; 4—Changba Pb₂Zn₂Cd deposit; 5—Yinmushi Ag₂Cd deposit; 6—Yindongzi Ag₂Cd deposit; 7—Gacun polymetallic Cd deposit; 8—Jinding Pb₂Zn₂Cd deposit; 9—Dabaoshan Pb₂Zn₂Cd deposit; 10—Daliangzi Pb₂Zn₂Cd deposit; 11—Qilinchang Pb₂Zn₂Cd deposit; 12—Yiliang Pb₂Zn₂Cd deposit; 13—Luoping Pb₂Zn₂Cd deposit; 14—Qiaojia Pb₂Zn₂Cd deposit; 15—Laochang Sn₂Cd deposit; 16—Dulong Sn₂Zn₂Cd polymetallic deposit; 17—Niujiatong Cd-rich zinc deposit; 18—Dachang Pb₂Zn₂Sn₂Sb₂Cd polymetallic deposit; 19—Jianzhupo Sn₂Zn₂Cd polymetallic deposit; 20—Lamo Pb₂Zn₂Cd deposit; 21—Siding Pb₂Zn₂Cd deposit; 22—Fankou Pb₂Zn₂Cd deposit; 23—Dabaoshan Cu₂Fe₂Pb₂Zn₂Cd polymetallic deposit; 24—Houpoao Sn₂Pb₂Zn₂Ag₂Cd polymetallic deposit; 25—Lengshuikeng Cu₂Ag₂Cd polymetallic deposit; 26—Piaotang W₂Sn₂Cd polymetallic deposit; 27—Wushan Cu₂Ag₂Cd polymetallic deposit; 28—Chengmenshan Cu₂Ag₂Cd polymetallic deposit; 29—Poshan Ag₂Cd deposit; 30—Shilibao Ag₂Cd polymetallic deposit; 31—Shanmen Ag₂Cd deposit; 32—Xishan Fe₂Cd polymetallic deposit; 33—Linxi Ag₂Cd polymetallic deposit

(6) Cu₂Cd₂S(铜多金属组合型), 如湖南七宝山铜矿、瑞典 Tunaberg 铜矿和西天山一些铜矿等;

(7) U₂Cd 型(铀镉型), 如湖南溆浦三 O 一矿铀矿等。

1.5 镉的表生地球化学研究

近年来国外诸多学者对矿山尾矿进行了深入而系统的矿物学研究(Shaw *et al.*, 1998), 主要涉及以下几个方面:

(1) 尾矿(原生矿物及次生矿物)矿物学研究,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(Lin *et al.*, 1997; Sherlock *et al.*, 1995),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(Blowes *et al.*, 1991);

(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(Nesbitt *et al.*, 1995; Astrom, 1998);

(3) 硫化物氧化反应速率研究,提出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而变化(Rimstidt and Newcomb, 1993; Lin *et al.*, 1997)。

上述研究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、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(陈天虎, 2001),而在国内却少有这方面的工作,特别是在铅锌矿山尾矿方面。铅锌矿山的表生风化作用规律及机理研究十分薄弱,仅少数学者在这方面做了初步探索,如利用穆斯堡尔谱特征划分干旱地区硫化矿床风化过程的分带(张铭杰等, 1998)等。大多数文献都是对矿区的Pb-Zn-Cd污染情况做一些简要调查,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(王杰等, 1994; 林炳营, 1995, 1997; Elinder and Järup, 1996; 吕广文等, 1997)。值得重视的是一些学者(蓝崇钰等, 1996; 束文圣等, 1999, 2001; 胡宏伟等, 1999)通过矿山尾矿酸化潜力对铅锌矿山的镉等重金属元素的污染进行了评估,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3种不同方式迁移或转化:离子或配合物形式(Macklin *et al.*, 2003)、悬浮物(包括胶体)(Pinheiro *et al.*, 1999)和水体中沉积物对镉等重金属元素的吸附(Méndez *et al.*, 2002)。闪锌矿是镉等重金属有毒元素的主要载体矿物,因此,研究其氧化过程对于了解镉的释放尤为重要。Lin (1997)通过浸泡实验证明闪锌矿在酸性溶剂作用下容易被浸蚀,造成镉等元素活化。Rimstidt等(1993)研究了闪锌矿在酸性溶液中溶解速率。笔者(Ye Lin and Liu Tieging, 1999c)通过对富镉铅锌矿表生淋滤模拟实验发现,Cd在表生风化作用过程中

是比较活泼的,在表生作用下,镉同锌仍有着近似的地球化学性质,但镉表现相对稳定,氧化较慢,而且更不易活动,能较快地沉淀。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镉等重金属的释放,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。

1.6 铅锌矿山环境影响

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。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释放,而这一过程主要是在表生地球化学条件下发生的。镉属于分散元素,在地壳中较稀少,不易形成工业富集,但大多数铅锌矿中都含有镉等重金属有毒元素,部分矿床则高度富集镉,如贵州都匀牛角塘富镉铅锌矿床和云南金顶铅锌矿床等。这类富镉铅锌矿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(叶霖等, 2004),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含量达 $6.1 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$,超过国家标准1000倍以上,土壤中Cd含量在 210×10^{-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。虽然在人群身上还没有明显的显示,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。镉是主要环境污染元素之一,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(刘龙才, 1985; 杨永忠, 1999)。而金顶铅锌矿从1987~1992年仅5年时间共采矿31万吨,其中就损失镉五千多吨(相当于一个大型镉矿床)(周令治等, 1994),可见这类富镉铅锌矿对周围环境的释放量是相当惊人的。矿山环境问题是一个长期问题,即使在矿山关闭10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(Benvenuti *et al.*, 1997; Kwong *et al.*, 1997)。因此,在矿山开发过程中必须注意矿床中有益元素的综合利用,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。

2 镉的地球化学研究薄弱环节及讨论

综上所述, 镉的富集成矿机制研究一直十分薄弱, 发表的论文仅涉及镉的一般地球化学。近年来随着对分散元素成矿机制的研究, 发现镉等分散元素在特殊的地质条件下会发生富集甚至形成矿床或矿体, 因此, 有必要对镉等分散元素的地球化学行为进行重新认识和再研究。笔者认为在以下方面还需要深入研究:

(1) 特殊富镉矿床的成矿机理和物质来源。镉是分散元素, 自然界中独立矿物很少, 且难于富集成矿, 多作为伴生元素被利用, 但某些铅锌矿床却高度富集镉, 表明该类矿床形成于特殊的地球化学环境, 应深入研究其中镉的来源和高度富集机制;

(2) 分散元素共生是一种常见的现象, 镉常与其他分散元素共生, 如 Ge、Ga、In 等, 它们之间有何联系? 以往研究常以单个元素作为研究对象, 忽略了分散元素成矿的共性与差异性研究, 应该强调的是分散元素之间和与其他矿化元素共生分异的动力学机制, 这将有助于全面系统地认识分散元素的超常富集机制, 建立分散元素成矿的理论体系;

(3) 铅锌矿山的表生风化过程研究。表生地球化学作用不仅使镉等元素发生次生富集(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), 且部分镉等重金属有毒元素不可避免地释放出来进入周围环境直接危害人类健康。因此, 对其表生地球化学研究不仅对于矿山环境有重要意义, 也将揭示该类矿床中镉高度富集的机理, 从而在理论上丰富镉的地球化学内容, 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。

可以预见, 关于镉的超常富集机制、铅锌矿床表生地球化学过程中镉的释放及其对环境的影响等问题将会成为今后众多地质工作者研究的重点。镉既是有用元素也是有毒元素, 应注意铅锌矿山中镉的综合利用和环境治理, 防患于未然。

References

Aizawa S and Akaiwa H. 1992. Cadmium contents of Triassic and Permian limestones in central Japan[J]. *Chemical Geology*, 98(1-2): 103~110.
Astrom M. 1998. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, and V in

sulfide-bearing fine-grained sediments exposed atmospheric O₂: an experimental study [J]. *Environmental Geology*, 36(3-4): 219~226.
Avduyevsky V S, Marov M Y, Leskov L V, *et al.* 1995. Data base of Russian microgravity materials processing experiments and related technology[J]. *Alabama Cummings Research Park*, A3~A74.
Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, *et al.* 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy) [J]. *Environmental Geology*, 30(3/4): 238~243.
Blowes D W, Reardon E J, Lambor J L, *et al.* 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 965~978.
Bortnikov N S, Dobrovol'skaya M G and Genkin A D. 1995. Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes [J]. *Economic Geology*, 90: 155~180.
Carig J R, Ljokjell P and Vokes F M. 1984. Sphalerite compositional variations in sulfide ores of the Norwegian Caledonides [J]. *Economic Geology*, 79(7): 1727~1735.
Celebi H, Peker I and Vulu F. 1995. Die Spurenelemente Cd und Sb der Mn-Fe-Erze aus der westlichen Euphrat-Halft des Lagerstättendistriktes Keban, Provinz Z-lazig/Ostturkei [J]. *Chemie der Erde*, 55(2): 119~132.
Chen Tianhu. 2001. Progress of mineralogical study on mine tailings [J]. *Geology of Anhui*, 11(1): 64~70 (in Chinese with English abstract).
Chinese Institute of Geology and Mineral Resources Information. 1993. *Mineral Resources of China* [M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 219~221 (in Chinese).
Dobbe R T M. 1992. Manganoan-Cadmium tetrahedrite from the Tunaberg Cu-Co deposit, Berglagen, central Sweden [J]. *Mineralogical Magazine*, 56(1): 113~115.
Elinder C G and Järup L. 1996. Exposition and harm for healthiness of cadmium: Current Discover [J]. *AMBIO—Acta Human Healthiness*, 25(5): 369~372 (in Chinese).
Giester G, Rieck B, Brandstatter F. 1998. Niedermayrite, Cu₄Cd(SO₄)₂(OH)₆·4H₂O, a new mineral from the Lavrion mining district, Greece [J]. *Mineral. Petrology*, 63: 19~34.
Grainger P E. 1963. Cadmium [J]. *J. Mining Annual Rev.*, 62(2): 129~148.
Gu Tuan. 1999. The Preliminary study on Niujaotang Cd ore deposit [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, CAS (in Chinese with English abstract).
Gu Tuan and Li Chaoyang. 1998. Resources survey and research significance of cadmium: A clue from Niujaotang Pb-Zn deposit, Guizhou province [J]. *Geology-Geochemistry*, 26(4): 38~41 (in Chinese with English abstract).
Gu Tuan, Liu Yuping and Li Chaoyang. 2000. Super-richening and Co-existence of disperse elements [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(1): 60~63 (in Chinese with English abstract).
Herry G, Rose A W and Suhr N H. 1977. The geochemistry of cadmium in some sedimentary rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41(12): 1687~1692.

- Hu Hongwei, Shu Wensheng and Lan Congyu. 1999. Studies on acid froming and heavy metal mobility of Lechang Pb/Zn mine tailings in lysimeters[J]. *Environmental Science and Technology*, (3): 1~ 3, 37(in Chinese with English abstract).
- Ishra B and Mookherjee A. Translated by Shen Jianzhong. 1991. The geologic thermometer according the fractionation of Mn and Cd between sphalerite and galena in some massive sulfide deposits which hosted in carbonatite in India[J]. *Overseas Ore Deposit Geology*, (2): 53~ 61.
- Jean G E and Bancroft G M. 1986. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 50(7): 1455 ~ 1463.
- Jia Dianwu, Fu Zengyou and Zhanghuiwen. 1988. The first discovery of Cd₂freibergite in China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 8(2): 136~ 137(in Chinese with English abstract).
- Jpatterson D J. 1985. Zincian greenockite in stratiform lead_zinc_silver mineralization at Lady Loretta, Northwest Queensland[J]. *Canadian Mineralogist*, 23: 89~ 94.
- Kelleher I, Redfern S A T and Patrick R A D. 1996. Cadmium substitution in miargyrite (AgSbS₂) and related phase: an experimental reconnaissance [J]. *Mineralogical Magazine*, 60: 393~ 401.
- Kwong Y T J, Roots C F, Roach P, *et al.* 1997. Post_mine metal transport and attenuation in the Keno Hill Mining district, central Yukon, Canada[J]. *Environmental Geology*, 30(1/2): 98~ 106.
- Lan Chongyu, Shu Wensheng and Zhang Zhiqian. 1996. Effects of acid leaching on heavy metals mobility of Pb/Zn tailings and the phytotoxicity of leachate[J]. *China Environmental Science*, 16(6): 461~ 465(in Chinese with English abstract).
- Li Jiuling. 1993. the Tl₂Zn₂S and Tl₂Cd₂S system in comparison with the Tl₂Hg₂S system [A]. *International symposium on thallium chemistry, geochemistry, mineralogy, ores and environmental problems [C]*. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen*, 166: 53~ 58.
- Lin Binying. 1995. Initiatory study of the pollution of cadmium in soil Pb_Zn mining area[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 15(1): 66~ 69(in Chinese with English abstract).
- Lin Binying. 1997. Researching on pollution of soil_crops in a lead_zinc deposit, Guanxi Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 28(5): 235~ 237(in Chinese).
- Lin Z, Roger B and Herbert Jr. 1997. Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden[J]. *Environmental Geology*, 33(1): 1~ 12.
- Liu Jinzhong. 1992. Geochemistry of gold and its relative elements in Triassic Banna formation rocks in northwest of Guanxi[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 12(2): 190~ 193(in Chinese with English abstract).
- Liu Longcai. 1985. Review of main pollutant elements for environment in Guizhou province[J]. *Guizhou Geological Science and Technology Information*, (6): 40~ 45(in Chinese).
- Liu Tiegeng and Ye Lin. 2000. The geochemical study on large scale independent cadmium deposit, Duyun, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(3): 279~ 285(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Zhangqian, Ye Lin, *et al.* 2004a. Discovery of the complete isomorphous series of ZnS- CdS in nature and its preliminary study[J]. *Geology in China*, 31(1): 40~ 45(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Zhang Qian, Ye Lin, *et al.* 2004b. Discovery of primary greenockite in nature, as exemplified by the Niujiaotang cadmium-zinc deposit, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(2): 191~ 196(in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, *et al.* 1984. *Elements Geochemistry [M]*. Beijing: Science Press, 372~ 378(in Chinese).
- Loasch M, Schwarz and Udolph P. 1994. Cd₂Te crystal growth by a sublimation traveling heater method [J]. *J. Crystal Growth*, 141: 81~ 88.
- Lü Guangwen and Zheng Jingyi. 1997. The effect of Cd pollution for public healthness in Dayu tungsten deposit[J]. *Nonferrous Metal Mineral Product and Investigation*, 6(3): 180~ 184(in Chinese with English abstract).
- Ma Dongsheng. 1989. The distribution feature of Cd in Huanan granitoid rocks[J]. *Journal of Nanjing University (Earth Sciences edition)*. (3): 115~ 123(in Chinese with English abstract).
- Macklin M G, Brewer P A, Balteanu D, *et al.* 2003. 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*, 18: 241~ 257.
- Mullin J B and Riley J P. 1954. Cadmium in seawater[J]. *Nature*, 174: 42.
- Méndez N and Baird D J. 2002. Effects of cadmium on sediment processing on members of the *Capitella* species-complex[J]. *Environmental Pollution*, 120: 299~ 305.
- Nesbitt H W and Muir I J. 1995. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapor and air [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1773~ 1786.
- Ni Shijie. 1989. Existing state of Cadmium in Zn ore, Wan Pb_Zn deposit, Hubei[J]. *Hubei Geology*, 3(1): 77~ 80(in Chinese).
- Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. 1997. *Ore Deposit Geochemistry [M]*. Beijing: Geological Publishing House, 248~ 261(in Chinese).
- Osadchil E G. 1986. Solid solutions and phase relations in the system Cu₂SnS₃- ZnS- CdS at 850 degree C and 700 degrees[J]. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen*, 155: 1, 23~ 38.
- Patrick R A D. 1978. Microprobe analyses of cadmium-rich tetrahedrites from Tyndrum, Perthshire, Scotland[J]. *Mineralogical Magazine*, 42: 286~ 288.
- Patrick R A D. 1983. Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites[J]. *Mineralogical Magazine*, 47(dec.): 441 ~ 451.
- Pinheiro J P, Mota A M, van Leeuwen Herman P. 1999. On lability of chemically heterogeneous systems complexes between trace metals and humic matter[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151: 181~ 187.
- Rimstidt J D and Newcomb W D. 1993. Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite[J]. *Geochim Cosmochim Acta.*, 57: 1919~ 1934.
- Shaw S C, Gorat L A, Jambor J L, *et al.* 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters[J]. *Environmental Geology*, 33(2/3): 209~ 217.

- Sherlock E J, Lawrence R W and Poulin P. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals[J]. *Environmental Geology*, 25: 43~ 54.
- Shu Wensheng, Huang Linan, Zhang Zhiqian, *et al.* 1999. The acid producing potential of some mine wastes[J]. *Chinese Environmental Science*, 19(5): 402~ 405 (in Chinese with English abstract).
- Shu Wensheng, Zhang Zhiqian, Lan Chongyu. 2001. Acid producing potential of a lead/zinc mine tailings at Lechang, Guangdong province[J]. *Environmental Science*, 22(3) 113~ 117 (in Chinese with English abstract).
- Szymanski J T. 1978. The crystal structure of cernyite, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, a cadmium analogue of stannite[J]. *Canadian Mineralogist*, 16: 147 ~ 151.
- Tan Fengqin. 1995. The Study on main concomitant components in west ore belt in Fankou Pb-Zn deposit, Renhua, Guangdong[J]. *Guangdong Nonferrous Metal and Geology*, (1~ 2): 40~ 51 (in Chinese with English abstract).
- Tong Qianming. 1986. Geologic thermometer of distribution coefficient of in sphalerite-galenite[A]. *Mineralogy and Petrology Review*[C], (2): 197~ 204 (in Chinese).
- Tu Guangchi. 1984. Stratabound Ore Deposit in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 13~ 69 (in Chinese).
- Tu Guangchi. 1994. Dispersed elements can form independent deposit — a new ore deposit research realm[A]. *New progression of Chinese mineralogy, petrology and geochemistry (II)* [C]. Lanzhou: Lanzhou University Publishing Company, 234 (in Chinese).
- Tu Guangchi. 2003. Geochemistry and mineralization mechanism of dispersed elements[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Ullrich S M, Ramsey M H and Helios Rybicka E, *et al.* 1999. 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*, 14: 187~ 196.
- Vasil'yev I. 1966. Saukovite, a new zinc and cadmium bearing sulfide of mercury, *Acad. Sci. USSR, Dokl*[J]. *Earth Sci Sect.*, 123~ 127.
- Vtlu F, Celebi H and Peker I. 1995. Die Spurenelemente Cd, Sb, Pb und Zn de Cu - Erze aus der Massivsulfidflagerstätte Ergani - Maden, Provinz Elazig/Ostturkei[J]. *Chemie der Erde*, 55(3): 189~ 204.
- Wang Jie, Lu Dan, Chen Shuyi, *et al.* 1994. Investigation of environmental pollution for effect of human health in Fenghuang lead-zinc deposit area[J]. *Chin. J. Public Health*, 10(3): 121~ 122 (in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Wong Lingbao, *et al.* 1982. *Systematic Mineralogy (A)* [M]. Beijing: Geology Publishing House, 264, 266, 432 (in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Wong lingbao, *et al.* 1987. *Systematic Mineralogy (B)* [M]. Beijing: Geology Publishing House, 368 (in Chinese).
- Weidemeier, Ge H Y R, Huthins M A, *et al.* 1995. Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layers on (100) CdTe by chemical vapor transport under normal and reduced gravity conditions[J]. *Crystal Growth*, 146: 610~ 618.
- Wu Daqing, Peng Jinlian and Chen Guoxi. 1996. Experimental study on adsorption of metal ions onto sulfides (I): Types[J]. *Geochimica*, 25(2): 181~ 189 (in Chinese with English abstract).
- Xue Chunji, Chen Yuchuan, Yang Jianmin, *et al.* 2002. Jinding Pb-Zn deposit: Geology and Geochemistry[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 270~ 277 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yongzhong. 1999. The geochemistry of anomalous elements in the environment of Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 16(1): 66~ 72 (in Chinese with English abstract).
- Yasuhiro S. 1988. High cadmium contents of sphalerite from major tungsten deposits in Japan[J]. *Mineralogical Journal*, 14(4): 115~ 125.
- Ye Lin and Li Chaoyang. 2003. A cadmium-rich zinc deposit, for the example of Niujiaotang deposit, Duyun, Guizhou, China [J]. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 67 (18S): A561.
- Ye Lin, Li Chaoyang, Liu Tiegeng, *et al.* 2004. The environmental impact of cadmium-rich Pb-Zn deposit for the example of Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou, China[J]. *Advance in Earth Sciences*, 19(z): 456~ 460 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin and Liu Tiegeng. 1997. A preliminary discussion on cadmium resource of Duyun area, Guizhou and its prospect[J]. *Guizhou Geology*, 14(2): 160~ 163 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin and Liu Tiegeng. 1999a. Sphalerite chemistry, Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, southwest China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 18(1): 62~ 68.
- Ye Lin and Liu Tiegeng. 1999b. Existing state of Cd in the Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(supp. 2): 182~ 184.
- Ye Lin and Liu Tiegeng. 1999c. Simulating experiment on soaking and leaching of Cd in the Niujiaotang Cd-rich Zn deposit, Guizhou Province, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(supp. 2): 190~ 192.
- Ye Lin and Liu Tiegeng. 2001. The discussion on distributive feature and existing state of cadmium in the Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(1): 115~ 118 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin, Liu Tiegeng and Shao Shuxun. 2000. Geochemistry of mineralizing fluid of Cd-rich zinc deposit: Taking Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou for example[J]. *Geochimica*, 29(6): 597 ~ 603 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui, Zhang Zhong and Hu Jing. 2002. Disperse element geochemistry of Ji'an Pb-Zn Deposit, Jilin Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(1): 62~ 66 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liyan and Yang Xihui. 1986. Existing state of cadmium in oxidizing Pb-Zn ore in Jinding deposit[J]. *Geology and Prospecting*, 22(6): 36~ 40 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Minjie and Wang Xianbin. 1998. The Mössbauer spectra characteristics in weathering of sulfide deposits in drought — A case study of Xitishan lead-zinc deposit, Qinghai Province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 18(4): 153~ 158 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian. 1987. Trace elements in galma and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing in genetic types of Pb-Zn ore deposits[J]. *Geochemistry*, 6(2): 177~ 190.
- Zhou Lingzhi and Zou Jiayan. 1994. Survey of rare metal, Nonferrous Metal (Part of smelting)[J]. (1): 42~ 46 (in Chinese).
- Zhu Ping. 1994. Elementary geochemistry of the Shaoxing- Jiangshan gold belt[J]. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 3(4):

230~ 233(in Chinese with English abstract).

Zhu Xipao. 1993. Discussion on applied effect of Cd abnormality in gross exploration for volcanic hydrothermal solution type gold deposit[J]. *Geology and Prospecting*, 29(12): 45~ 47(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- Elinder C G and Järup L. 1996. 镉暴露和健康危害——最近的发现[J]. *AMBIO 一人类环境杂志*, 25(5): 369~ 372.
- 陈天虎. 2001. 矿山尾矿矿物学研究进展[J]. *安徽地质*, 11(1): 64~ 70.
- 谷 团. 1999. 牛角塘独立镉矿床初步研究(硕士论文)[D]. 中国科学院地球化学研究所.
- 谷 团, 李朝阳. 1998. 分散元素镉的资源概况及其研究意义——来自牛角塘铅锌矿的线索[J]. *地质地球化学*, 26(4): 38~ 41.
- 谷 团, 刘玉平, 李朝阳. 2000. 分散元素的超常富集与共生[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 19(1): 60~ 63.
- 胡宏伟, 束文圣, 蓝崇钰. 1999. 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*, (3): 1~ 3, 37.
- Ishra B and Mookherjee A. 沈建中译. 1991. 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*, (2): 53~ 61.
- 贾殿武, 符增有, 张惠文. 1988. 我国首次发现的银镉铜矿[J]. *矿物学报*, 8(2): 136~ 137.
- 蓝崇钰, 束文圣, 张志权. 1996. 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*, 16(6): 461~ 465.
- 刘金钟. 1992. 桂西北三叠统版纳组金及其相关元素的地球化学[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 12(2): 190~ 193.
- 刘龙才. 1985. 贵州主要环境污染元素概况[J]. *贵州地质科技情报*, (6): 40~ 45.
- 刘铁庚, 叶 霖. 2000. 贵州都匀牛角塘大型独立镉矿床地球化学研究[J]. *矿物学报*, 20(3): 279~ 285.
- 刘铁庚, 张 乾, 叶 霖, 等. 2004a. 自然界中 ZnS₂CdS 完全类质同象系列的发现和初步研究[J]. *中国地质*, 31(1): 40~ 45.
- 刘铁庚, 张 乾, 叶 霖, 等. 2004b. 贵州牛角塘镉矿床中发现原生硫镉矿[J]. *矿物学报*, 24(2): 191~ 196.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 372~ 378.
- 马东升. 1989. Cd 在华南花岗岩类岩石中的分布特征[J]. *南京大学学报(地球科学版)*, (3): 115~ 123.
- 倪世界. 1989. 湖北湾铅锌矿石中镉的赋存状态[J]. *湖北地质*, 3(1): 77~ 80.
- 林炳营. 1995. 铅锌矿区土壤镉污染初步研究[J]. *桂林工学院学报*, 15(1): 66~ 69.
- 林炳营. 1997. 广西某铅锌矿区土壤-作物污染研究[J]. *土壤通报*, 28(5): 235~ 237.
- 吕广文, 郑景宜. 1997. 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*, 6(3): 180~ 184.
- 束文圣, 黄立南, 张志权, 等. 1999. 几种矿业废物的酸化潜力[J]. *中国环境科学*, 19(5): 402~ 405.
- 束文圣, 张志权, 蓝崇钰. 2001. 广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力[J]. *环境科学*, 22(3): 113~ 117.
- 谭凤琴. 1995. 广东仁化凡口铅锌矿西矿带矿石中主要伴生组分的研究[J]. *广东有色金属地质*, (1~ 2): 40~ 51.
- 童潜明. 1986. 闪锌矿-方铅矿分配系数地质温度计[A]. *矿物学岩石学论丛*[C]. (2): 197~ 204.
- 涂光炽. 1984. 中国层控矿床(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社, 13~ 69.
- 涂光炽. 1994. 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)*[C]. 兰州: 兰州大学出版社, 234.
- 涂光炽. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社.
- 王 杰, 陆 丹, 陈淑怡, 等. 1994. 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*, 10(3): 121~ 122.
- 王 濮, 潘兆枢, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 264, 266, 432.
- 王 濮, 潘兆枢, 翁玲宝, 等. 1987. 系统矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 368.
- 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 1996. 硫化物吸附金属离子的实验研究: I 类型[J]. *地球化学*, 25(2): 181~ 189.
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 2002. 金顶铅锌矿地质-地球化学[J]. *矿床地质*, 21(3): 270~ 277.
- 叶 霖, 李朝阳, 刘铁庚, 等. 2004. 富镉铅锌矿的环境影响——以贵州都匀牛角塘矿床为例[J]. *地球科学进展*, 19(z): 456~ 460.
- 叶 霖, 刘铁庚. 1997. 都匀地区镉(Cd)矿资源及其远景初探[J]. *贵州地质*, 14(2): 160~ 163.
- 叶 霖, 刘铁庚. 2001. 贵州都匀牛角塘富镉矿床中镉的赋存状态[J]. *矿物学报*, 21(1): 115~ 118.
- 叶 霖, 刘铁庚, 邵树勋. 2000. 富镉矿床的成矿流体地球化学研究——以贵州都匀牛角塘富镉矿床为例[J]. *地球化学*, 29(6): 597~ 603.
- 杨永忠. 1999. 贵州环境异常元素地球化学研究[J]. *贵州地质*, 16(1): 66~ 72.
- 张宝贵, 张 忠, 胡 静. 2002. 吉林集安铅锌矿地球化学与分散元素[J]. *矿物学报*, 22(1): 62~ 66.
- 张丽彦, 杨锡惠. 1986. 金顶氧化铅锌矿石中镉的赋存状态[J]. *地质与勘探*, 22(6): 36~ 40.
- 张铭杰, 王小彬. 1998. 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*, 18(4): 153~ 158.
- 周令治, 邹家炎. 1994. 稀有金属近况[J]. *有色金属(冶炼部分)*, (1): 42~ 46.
- 朱 平. 1994. 绍兴-江山石英闪长岩金矿带元素地球化学规律的多元统计分析[J]. *有色金属矿产与勘探*, 3(4): 230~ 233.
- 朱细创. 1993. 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*, 29(12): 45~ 47.
- 中国地质矿产信息研究院. 1993. 中国矿产[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 219~ 221.
- 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室. 1997. 矿床地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 248~ 261.