

中国铅锌矿山中镉的资源现状

李顺庭¹⁾, 袁莹²⁾, 祝新友²⁾

1) 有色金属矿产地质调查中心, 北京, 100012; 2) 中色地科矿产勘查股份有限公司, 北京, 100012

1 镉的性质、用途及镉污染的危害

镉在元素周期表中介于银和铟之间, 原子序数为 48, 属于 II B 族金属元素。镉在地壳中含量很低, 一般认为其克拉克值为 0.2×10^{-6} 。镉属于分散元素, 不易形成独立矿物, 只在晚期热液阶段中产生富集, 因此很少见到独立的镉矿床^[1]。镉有许多地球化学性质与锌类似, 且镉更加亲硫, 因此它们在自然界中比较容易共生; 一般资料显示, 镉主要出现在闪锌矿中, 含量可达 1.85%, 因此镉主要作为伴生元素出现在铅锌矿山中。调查镉的资源现状, 以调查铅锌矿山中镉的资源现状最具备现实意义。镉主要运用于合金制作、核工业、电子工业和电镀工业等领域。镉在人类生产生活中运用比较普遍, 给人类的生产生活带来了许多便利。然而镉相对于其他重金属更容易被农作物吸附, 并且伴随着铅锌矿的开采冶炼、有色金属的回收冶炼、电镀工业的发展以及镉电池生产等生产活动, 尤其是我国在逐步成为世界工厂的近几十年来, 镉污染越来越频繁的出现, 已经引发了一系列的恶性生态事件, 引起全社会的关注。如最早的二十世纪三十年代在日本的富山县神通川流域镉污染事件, 导致许多生活在这个流域的人因食物链富集镉而得了一种奇怪的“痛痛病”; 而我国广东、湖南、广西等地在二十一世纪的头十年里频繁报道水源、食品、土壤中镉金属含量超标^[2-3]。

2 镉在我国铅锌矿山中的赋存状态

镉在铅锌矿山中主要以类质同象、独立矿物和离子吸附三种形式存在。

镉以类质同象形式主要赋存于闪锌矿、方铅矿

及其它硫化物中。镉在闪锌矿中以类质同象形式存在, 其含量一般在 $n \times 10^{-3}$ 以上。几乎在所有研究过的闪锌矿中都发现有镉的存在, 甚至于在有些花岗岩中还出现了闪锌矿的变种, 如大吉山稀有金属花岗岩中作为副矿物存在的镉闪锌矿 (镉: 4.34~19.89%)。其次为方铅矿, 镉含量一般为 $n \times 10^{-4}$, 比闪锌矿低 1~2 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、含锌的蒙脱石、氧化锰及褐铁矿中也含有少量的镉^[4]。镉作为典型稀散元素, 一般不易形成工业富集。近年来, 发现了某些矿床中镉出现高度富集, 甚至形成独立镉矿床。如贵州都匀牛角塘大型独立镉矿床 (与牛角塘中型锌矿床伴生) 中镉的储量超过 5000 吨, 矿体中镉含量一般为 $2284 \times 10^{-6} \sim 9850 \times 10^{-6}$, 最高为 13400×10^{-6} , 比地壳克拉克值 (0.2×10^{-6}) 高 5~6 个数量级, 较铅锌矿中伴生镉的工业品位要求 ($100 \times 10^{-6} \sim 900 \times 10^{-6}$) 高出几十倍到几百倍。该矿床闪锌矿矿石中镉平均含量为 9000×10^{-6} 左右, 闪锌矿单矿物中镉含量一般大于 1.20%, 最高可达 10%, 其储量已达大型规模 (5299.14t)^[4]; 云南金顶铅锌多金属矿床, 铅锌矿储量 1500 万吨, 镉储量 17 万吨^[5]。这说明, 镉元素可能有着独特的地球化学行为, 在特定的条件下, 也会产生富集, 甚至形成独立矿床或矿体^[6-7]。

通过收集和整理我国主要大中型铅锌矿山矿石及金属矿物中镉的含量数据可知, 无论何种成因的铅锌矿山, 镉含量较其克拉克值高出上千甚至万倍, 矿石中镉含量普遍在 10^{-4} 级别以上, 个别达到 10%; 镉在主要矿石矿物中的含量有明显富集于闪锌矿的趋势, 而方铅矿、黄铁矿中的镉含量较闪锌矿低 1~2 个数量级。

收稿日期: 2013-03-13; 改回日期: 2013-03-21; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 李顺庭, 工程师。Email: wiser1101113@163.com。

目前已知的镉矿物仅有硫镉矿 (CdS)、菱镉矿 (CdCO₃)、方镉矿 (CdO)、硒镉矿 (CdSe₂)，它们一般不具备工业价值，只有矿物学意义^[1]。

自然界硫化物如闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等对二价镉离子具有较强的吸附能力^[8]，特别是闪锌矿对二价镉离子吸附能力极强。如贵州都匀牛角塘富镉锌矿中部分镉就以吸附状态赋存于一些硫化物（闪锌矿）表面^[9]。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，也会对二价镉离子产生较强的吸附作用。

综上所述可知，镉在铅锌矿山中以类质同象、独立矿物和离子吸附三种形式出现，但是其中最重要的是和闪锌矿以类质同象的形式出现。

3 镉资源在我国铅锌矿山中的资源现状

现有研究资料表明，具有工业意义的镉来源仅限于硫化物矿床，且镉主要伴生在铅锌矿山中，作为副产品回收利用。我国镉资源非常丰富，国内已发现镉矿产地 100 多处。其中，与铅锌矿伴生的镉储量相对较多（约占总储量 90%），其余为铜矿、铁矿及其它多金属矿床^[10]。与铅锌矿分布范围相似，我国含镉矿山更多集中在滇、川、桂、粤、赣、湘、闽等省。其中，滇东北 18 个铅锌矿床中伴生镉金属储量就达 9 万多吨，约占全国总储量的五分之一^[3]。

由上文阐述可知，镉主要以类质同象的形式与闪锌矿共生，在其他硫化物中也有产出。因此本次研究主要采取组合分析法对我国铅锌矿山中的镉资源情况进行计算和对比。其计算方法如下：

组合分析法 $P=Q \times C_p$

P ：矿块中伴生稀散元素金属储量

Q ：矿块中主元素的矿石量

C_p ：矿块中伴生稀散元素的平均品位

考虑到不同成因的铅锌矿山中，镉元素的富集程度和赋存形式差异较大，且其富集成矿还具有矿床类型专属性^[11]，因此不同成因类型的铅锌矿山，镉元素含量不同，赋存形式差异也较大。基于这一事实依据，可采取分矿山成因类型的求和模型，即统计每种成因类型的铅锌矿山中镉的储量，再求和即可得到全国所有铅锌矿山中的镉的资源总量。这样计算得到的数据，虽然不能面面俱到，但它具备

统计学意义，是可以进行工业价值评估的。

将我国大中型铅锌矿山按照其成因类型，结合计算方法的需要，大体划分为沉积岩容矿的海底喷气沉积型 (Sedex)、碳酸盐岩容矿的后生沉积型 (密西西比河谷型，MVT) 以及与岩浆岩有关的斑岩、矽卡岩、热液交代型和陆相火山岩型 (本文简称“热液型”)。这三类铅锌矿山的铅锌矿石量和金属量已经占到我国铅锌矿山的 95% 以上，因此按此种方法进行统计计算，是具备统计学意义的。而其他成因类型的铅锌矿山因为种类繁多，且所占的比例小，在本文中就不予统计。

按照上述分类方法将我国铅锌矿山进行分类再进行统计计算得到我国铅锌矿山中镉的保有储量总计约为 22.6 万吨，探明资源储量为 54.4 万吨。

上述计算的数据，是按照 2002 年发布的铅锌矿山储量表进行计算的。实际上，铅锌矿山中镉的资源情况随着铅锌矿山资源的开发利用以及近十年来一批新的铅锌矿山发现而变化。

4 镉资源的开发利用建议

随着镉在国民经济建设和国防工业中的逐渐广泛运用，对我国铅锌矿山中镉资源的综合回收利用具有重要经济意义、战略意义和资源保障意义。另一方面，在我国矿业开发、工业生产过程中，镉污染影响环境的事情时有发生，对土壤、水资源以及人们的日常生活引起了恶劣的影响。因此回收利用我国铅锌矿山中的镉，还具备良好的生态意义和社会意义。

鉴于综合回收利用铅锌矿山中的镉资源有着如此重要的意义，我们建议：

(1)：加强开展我国铅锌矿山中镉资源情况的调查研究：近年来，在一大批大型铅锌矿山中已经开始了镉资源现状的调查研究，并进行了综合回收利用，取得了良好的经济效果。然而镉元素作为伴生矿种在销售的时候不进行计价，使得我国大部分铅锌矿山对镉资源重视不够，从未开展过镉资源的调查研究，更谈不上综合回收利用，从而造成了资源的浪费，是潜在的环境污染源。因此，加强开展我国铅锌矿山中镉资源情况的调查研究是第一步。

(2) 加大我国铅锌矿山中镉元素的选冶技术研究：制约镉资源回收利用的一个重要因素就是铅锌

矿中镉的选冶技术。大部分铅锌矿山中的镉元素作为伴生矿的形式出现,其含量和价值相对主矿种低,因而在选矿过程中常被忽略而进入尾矿库。因此加大选冶技术的研究,对于镉元素的回收利用是很重要的。

(3) 出台相关政策,鼓励三稀资源的回收、开发和利用,提高整个社会对三稀资源的重视程度。

总体而言,铅锌矿山中镉资源回收利用水平较低,这在很大程度上与矿业从业者的认识不足有重要的关系。因此,有必要制定相关政策,调查铅锌矿山中镉的资源情况,鼓励综合回收利用,革新广大地质工作者对矿床和矿床开发的概念,提高整个社会对镉资源的重视程度,是目前铅锌矿山开发过程中的一项紧迫任务。

参 考 文 献 / References

- [1] 刘英俊,等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984: 387-292
- [2] <http://baike.baidu.com/view/30675.htm>
- [3] <http://zhidao.baidu.com/question/157798068.html>
- [4] 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 镉的地球化学研究现状及展望. 岩石矿物学杂志, 2005, 24 (4): 339-348
- [5] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 金顶铅锌矿地质地球化学, 矿床地质, 2002, 21 (3): 270-277
- [6] 涂光炽. 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, 中国矿物岩石地球化学研究新进展 (二). 兰州: 兰州大学出版社, 1994: 234
- [7] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 2004, 368~395
- [8] 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 硫化物吸附金属离子的实验研究: I 类型. 地球化学, 1996, 25 (2): 181-189
- [9] 叶霖, 刘铁庚. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿中镉的赋存状态. 矿物学报, 2001, 21 (1): 115-118
- [10] 中国地质矿产信息研究院. 中国矿产. 北京: 中国建材工业出版社, 1993: 219-221
- [11] 张乾, 刘志浩, 战新志, 等. 分散元素铜富集的矿床类型和矿物专属性. 矿床地质, 2003, 22 (1): 309-316