

## 云南金顶超大型铅锌矿区镉的水地球化学研究

李 航<sup>1,2,3</sup>, 肖唐付<sup>1\*</sup>, 双 燕<sup>2</sup>, 何立斌<sup>1,3</sup>, 宁增平<sup>1,3</sup>,  
孙嘉龙<sup>1,3</sup>, 彭景权<sup>1,3</sup>, 李大华<sup>2</sup>, 朱长生<sup>2</sup>(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042;  
3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 云南金顶铅锌矿是镉(Cd)元素富集区, 采矿活动导致 Cd 释放出来进入地表环境造成 Cd 污染。矿区水体中出现较高含量的 Cd, 高出天然河流中 Cd 含量的 50 ~ 100 倍。矿区架崖山、北厂和跑马坪等采矿区水体中 Cd 浓度范围在 15 ~ 30  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间。矿区水体中 Cd 含量水平表现为: 矿山浅层地下水 > 矿山溪流 > 泚江河水。研究结果表明, 矿区泚江下游河段水体明显受 Cd 污染, 其中水体中 Cd 的平均含量为 15.7  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 悬浮物中 Cd 含量为 49.3 mg/kg, 沉积物中 Cd 含量为 203.7 mg/kg。矿区载 Cd 岩石和矿物的自然风化是造成矿区水环境中 Cd 污染的直接原因。

**关键词:** Cd; 环境影响; 水地球化学; 金顶铅锌矿**中图分类号:** P595; P592 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379 - 1726(2007)06 - 0612 - 09

## Hydrogeochemistry of cadmium in Jinding Pb-Zn mining district in Yunnan, China

LI Hang<sup>1,2,3</sup>, XIAO Tang-fu<sup>1\*</sup>, SHUANG Yan<sup>2</sup>, HE Li-bin<sup>1,3</sup>, NING Zeng-ping<sup>1,3</sup>,  
SUN Jia-long<sup>1,3</sup>, PENG Jing-quan<sup>1,3</sup>, LI Da-hua<sup>2</sup> and ZHU Chang-sheng<sup>2</sup>1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;  
2. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China;  
3. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The Jinding Pb-Zn deposit in Yunnan is rich in cadmium, and mining activity facilitates releasing of cadmium into the aquatic ecosystem. Water in the mining district contains elevated cadmium concentration, being 50 - 100 times higher than that of natural water. Cadmium concentrations in the local catchment range from 15 to 30  $\mu\text{g}/\text{L}$ , and show the following dispersion pattern: shallow groundwater of the mining district > stream water of the mining district > river water of the Bijiang River. The results indicate that the river water of the lower reach of the Bijiang River was obviously polluted by cadmium, with an average cadmium concentration of 15.7  $\mu\text{g}/\text{L}$  in water, 49.3 mg/kg in suspended sediments, and 203.7 mg/kg in river sediment. The natural weathering processes of Cd-rich rocks and minerals are the main factor of cadmium pollution on the local aquatic ecosystem with high risk.

**Key words:** cadmium; environmental effect; hydrogeochemistry; Jinding Pb-Zn deposit

## 0 引 言

美国地质调查局(UGS)数据显示,全球每年 Cd 的总释放量高达 2.5 ~ 3 万 t, 大约半数的 Cd 是由岩石、矿物的自然风化释放进入表生环境的, 人为因素

造成的 Cd 释放量大约为 0.4 ~ 1.3 万 t/a<sup>[1]</sup>。铅锌矿床是富集 Cd 元素的最常见矿床, 而矿床中闪锌矿是 Cd 的工业矿物, 在所有研究过的闪锌矿中几乎毫无例外发现 Cd 的存在<sup>[2]</sup>。云南兰坪铅锌矿自 1957 年被发现以来<sup>[3]</sup>, 长时间大规模的矿业活动导致 Cd 等重金属元素进入表生环境。目前关于该地区 Cd 的研

**收稿日期(Received):** 2007 - 04 - 10; **改回日期(Revised):** 2007 - 07 - 31; **接受日期(Accepted):** 2007 - 09 - 10**基金项目:** 国家自然科学基金(40773072); 中国科学院“西部之光”项目(2006); 重庆地质矿产研究院专项经费资助项目**作者简介:** 李航(1977 - ), 男, 博士, 主要从事矿山环境地球化学研究。**\* 通讯作者(Corresponding author):** XIAO Tang-fu, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5895318

究多集中在岩石学、矿床学方面<sup>[4-7]</sup>, 而关于 Cd 对生态环境的影响, 尤其是对水环境的影响却一直被忽略。因此, 深入研究该矿区 Cd 的水地球化学具有重要意义。本文拟以云南金顶铅锌矿区水环境为研究对象, 分析矿区不同水体中 Cd 的分布、富集规律及 Cd 对矿区水环境的危害。

## 1 研究区简介

云南兰坪金顶超大型铅锌多金属矿床, 位于云南省兰坪县金顶镇东 3.5 km 处。矿体集中分布在 8 km<sup>2</sup> 范围内<sup>[7]</sup>。云南金顶超大型铅锌多金属矿床是我国迄今为止发现的最大的铅锌矿床和世界上最大的砂岩型为主体的铅锌矿床<sup>[3,7]</sup>。目前该矿床已探明 Pb + Zn 金属储量为 1547.60 万 t, 其中 Cd 金属储量达 17 万 t。矿区包括架崖山(首采区)、蜂子山、北厂、跑马坪等 7 个矿段, 其中北厂和架崖山是兰坪矿区的主要首采矿段, 两个矿段的矿石储量占全区矿石储量的 91%, 金属量占矿区金属量的 95%<sup>[8]</sup>。

金顶铅锌矿以氧化矿或半氧化矿为主要矿源, 且具有储量大、金属品位高、埋藏浅等特点, 其中大部分矿产品具备露天开采的有利条件。矿区露天采面广, 破土面积大, 大量堆积的废矿石、尾矿、冶炼废渣等可在表生风化淋滤作用下直接释放出 Cd<sup>[9-12]</sup>。此外该区地形切割深(平均 1000 m 以上), 河流水流坡降大, 导致了大量富 Cd 废石、矿渣等(特别是在雨季)被迅速带入南大沟, 并汇入泚江。Cd 等重金属元素多以悬移质和底泥机械推移(搬运)为主要形式向下迁移到更远的地方, 在一定的水化学条件下这些悬移质和底泥可迅速释放出 Cd<sup>[9, 13, 14]</sup>, 在更大范围内污染生态环境。

## 2 采样与实验分析

本次样品采用卫星定位仪(GPS)跟踪布点采集。水样包括泚江、北大沟、南大沟、北厂、架崖山等处 51 个样品和泚江上游上温水庙村至下游温庄村河段 8 个断面样品(图 1)。现场采集水样时测 pH、总溶解性固体(TDS)、Eh 和温度等参数, 样品原样采用酸碱滴定法测碱度

(ALK)。现场采集水样时用 0.45 μm 滤膜过滤后, 分装两份, 一份用于测试阴离子含量和总有机碳(TOC), 分别采用离子色谱仪(Dionex ICS-90)和有机碳测定仪(Elementar High TOC II); 另一份滴超纯硝酸至 pH = 2, 用防漏封口胶带密封后带回实验室供测试, 供试水样中 K、Na、Ca、Mg、Pb、Zn、Fe、Mn 含量采用火焰原子吸收仪(PE5100PC AAS)测定, Cd 含量用无火焰原子吸收仪(PE5100PC GFAAS)测定, 其他微量元素采用 ICP-MS(Finnigan MAT ELEMENT)测试。水体沉积物矿物相分析由 X 射线粉晶衍射实验(XRD)和 1000 倍电子荧光显微镜(Olympus BX-51)完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水化学基本特征

水化学分析结果(表 1)表明, 矿区水体中绝大

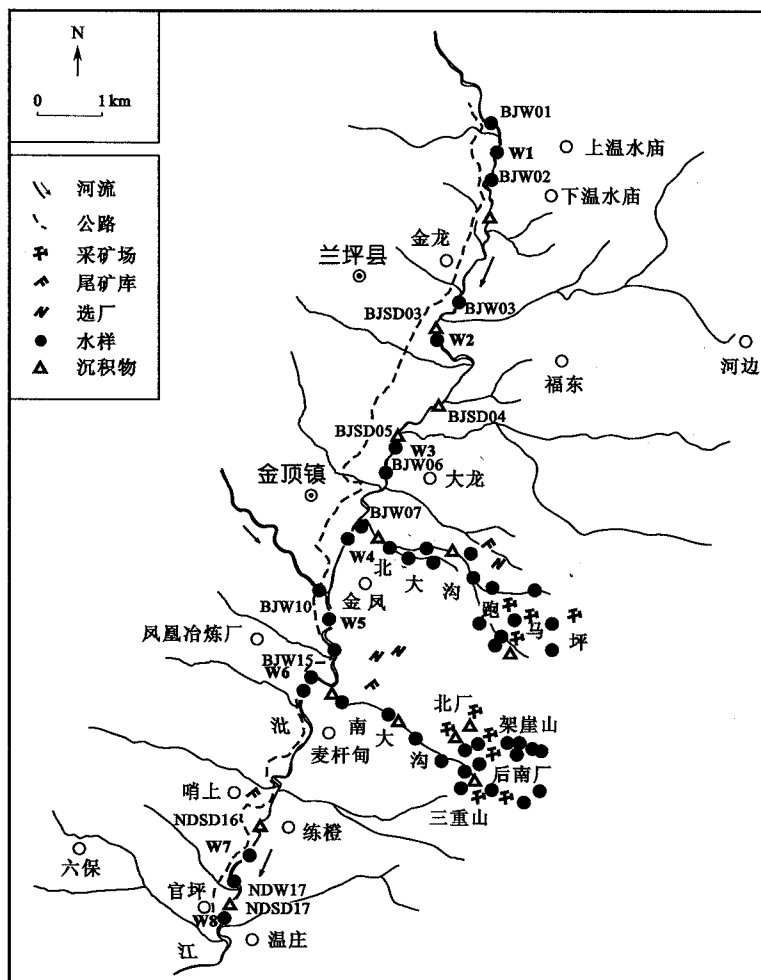


图 1 金顶矿区采样位置

Fig. 1 Sampling sites in Jinding Pb-Zn mining district

表1 云南金顶铅锌矿区水体主要离子及野外参数特征

Table 1 Main ions and field parameters in water at Jinding Pb-Zn mining district

样品	K <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ALK (mg/L)	pH	Eh (mV)	TDS (mg/L)	TOC (mg/L)
矿山酸性排水(碱中和)												
PMW15	8.0	23.7	313.2	1.0	490.9	24.1	35.0	221.8	11.9	-242.5	1207.2	-
BJW11	2.7	4.0	162.0	0.8	51.2	6.3	14.6	307.2	11.1	-204.1	548.0	-
地表滞留水												
BCW01	5.2	10.7	83.2	7.3	107.8	17.9	7.7	160.4	7.7	-34.7	315.1	26.1
BCW02	2.0	4.7	106.9	4.0	92.9	11.2	12.7	182.1	8.2	-57.4	416.8	-
FFW01	-	-	-	-	895.6	9.9	0.6	151.7	7.9	-45.9	-	-
PMW10	3.0	24.6	560.1	42.7	942.5	3.5	0.4	234.2	6.9	-18.6	1352.9	-
NDW05	2.2	4.6	194.6	9.4	259.7	10.6	37.2	238.5	8.3	-63.2	756.8	5.6
JYW01	4.8	2.9	313.2	44.7	673.8	6.5	0.8	216.8	7.8	-38.6	1265.4	-
JYW02	7.0	4.7	344.1	46.3	828.9	9.9	1.9	117.0	7.8	-40.2	1361.4	-
浅层地下水												
PMW03	9.8	51.0	550.6	28.3	1270.1	70.9	0.6	130.0	7.8	-38.0	1463.2	8.2
NDW07	4.7	32.3	481.7	44.7	1140.6	6.3	3.2	229.8	8.0	-47.3	1943.8	4.8
JYW03	-	-	-	-	2072.3	2.5	0.6	47.6	3.6	168.3	-	-
JYW04	6.5	7.5	624.1	76.3	1908.3	3.5	1.2	51.9	5.2	93.1	2873.3	1.9
枯水期泮江河水												
BJW01	1.7	15.4	56.6	6.9	19.6	23.9	1.1	160.4	8.6	-79.5	285.7	2.7
BJW02	1.3	16.0	56.0	7.0	19.7	25.6	0.8	165.7	8.4	-70.7	292.0	-
BJW03	1.0	2.2	50.0	7.6	38.2	0.8	0.4	130.0	8.3	-63.2	230.3	-
BJW04	2.4	9.7	51.9	6.9	879.5	7.1	0.5	156.1	8.0	-50.8	950.0	-
BJW05	1.9	6.1	96.0	11.3	142.6	7.5	1.4	143.0	8.2	-57.8	409.8	5.5
BJW06	2.9	10.0	60.3	7.7	37.4	16.2	1.9	160.4	8.3	-63.3	297.0	-
BJW07	2.8	9.3	59.4	7.9	43.8	20.0	1.9	151.7	8.1	-51.1	296.9	-
BJW08	2.8	9.7	66.3	7.7	58.1	13.8	2.1	147.4	7.9	-44.2	307.9	-
BJW09	3.8	25.3	424.8	24.1	22.0	14.7	1.7	251.5	7.8	-39.9	768.1	-
BJW10	3.8	25.0	424.8	24.0	52.7	15.5	0.5	151.7	7.7	-34.5	698.0	-
BJW12	2.8	8.2	53.8	6.2	282.6	8.1	0.4	134.4	8.6	-80.3	362.3	-
BJW13	2.8	2.9	76.3	4.1	124.7	3.2	0.5	121.4	8.5	-71.4	261.3	17.0
BJW14	2.8	8.2	58.2	6.4	49.5	12.8	1.5	134.4	8.3	-64.0	274.1	-
BJW15	2.6	8.3	61.6	6.6	54.1	9.5	0.5	143.0	8.0	-48.2	286.4	9.3
BJW16	2.4	7.6	65.3	6.4	63.8	9.5	1.5	130.0	7.8	-38.8	286.7	10.2
BJW17	2.8	8.2	74.7	5.5	89.1	11.8	2.0	134.4	8.0	-48.7	328.7	12.1
BJW18	4.6	6.4	71.6	6.8	71.0	5.1	3.8	130.0	7.9	-44.8	299.5	-
汛期溪流水												
NDW01	4.5	4.5	51.3	4.5	83.0	3.3	0.7	95.3	7.6	-29.5	187.9	5.4
NDW02	7.1	9.3	216.0	23.6	357.1	7.9	0.5	229.8	8.0	-48.4	852.1	31.5
NDW03	6.0	7.7	171.0	16.5	312.0	9.4	-	186.4	7.9	-44.2	709.3	-
NDW04	5.6	7.0	186.3	17.3	289.0	6.3	0.3	199.4	7.8	-40.5	711.6	-
NDW06	5.6	6.5	237.3	16.7	460.1	7.1	6.3	177.8	8.1	-55.7	917.6	-
NDW08	5.3	15.1	360.7	25.5	783.1	6.1	4.6	186.4	8.0	-50.8	1388.1	-
NDW09	5.3	15.1	367.8	25.0	899.4	6.5	4.7	190.8	8.1	-55.4	1375.3	-
NDW10	1.7	2.5	54.7	1.8	2.8	5.4	6.1	160.4	8.3	-61.5	235.9	-
NDW11	2.2	4.4	185.1	9.3	220.6	8.9	31.9	287.0	8.1	-51.8	-	-
PMW01	0.8	2.1	28.8	6.9	4.7	6.5	0.4	125.7	8.2	-58.3	336.4	-
PMW02	1.3	5.1	51.3	9.6	40.2	0.8	2.4	147.4	8.1	-51.8	119.9	-
PMW04	20.1	78.7	657.3	5.5	1467.1	101.5	43.4	65.0	7.5	-24.1	2279.7	-
PMW05	10.1	27.5	232.6	4.6	456.8	16.2	18.4	51.9	6.9	-13.0	1253.8	-
PMW06	8.0	38.8	303.8	30.8	549.4	12.1	18.9	182.1	7.8	-37.7	883.1	-
PMW07	13.7	50.7	422.4	9.5	989.7	56.0	29.6	51.9	6.9	-2.5	1468.9	12.2
PMW08	11.8	51.0	412.9	13.4	1079.7	53.9	20.2	69.3	6.8	-10.3	1650.7	-
PMW09	10.0	43.1	358.3	13.5	748.8	38.3	18.3	69.3	6.6	18.0	1356.4	-
PMW11	5.3	19.9	474.6	33.3	864.2	3.9	0.7	203.8	7.8	-37.2	1698.3	3.5
PMW12	10.1	44.5	379.7	13.0	736.7	38.7	15.6	112.7	7.5	-23.8	1461.9	-
PMW13	8.9	40.2	379.7	14.8	943.1	38.0	20.1	78.0	7.6	-27.8	1456.0	-
PMW14	8.8	40.4	386.8	16.2	919.3	38.9	1.0	117.0	7.3	-12.5	1434.2	8.8
矿区天然雨水												
	-	-	-	-	1.5	1.2	0.9	-	-	-	-	-

注: 常量元素、阴离子和 TOC 分别用中国科学院环境地球化学国家重点实验室火焰原子吸收仪 (PE5100PC AAS, 林洪文)、离子色谱仪 (Dionex ICS-90, 黄荣生) 和有机碳测定仪 (Elementar High TOC II, 王立英) 测试。ALK - 碱度; TDS - 总溶解性固体; TOC - 总有机碳。

多数水体 pH 呈中性至弱碱性，少数样品采集点由于被铅锌矿采选厂强碱性排水中和，样品显强碱性，如样品 PMW15 (pH = 11.9) 和 BJW11 (pH = 11.1)；在废弃矿山排水中则显强酸性，如样品 JYW03 (pH = 3.6) 和 JYW04 (pH = 5.2)。矿山有天然石膏出露，由于雨水淋滤使石膏快速溶解以及岩石的自然风化作用，导致水体中钙离子和硫酸根离子含量升高。其中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度范围为 28.8 ~ 657 mg/L，平均 234 mg/L； $\text{SO}_4^{2-}$  为 2.8 ~ 2072 mg/L，平均 490 mg/L，多数水样超出世界卫生组织 (WHO) 规定的 250 mg/L 标准<sup>[15]</sup>。水体中 TDS 高低可以很好地反映水质的好坏或受污染程度。泚江上游未污染区水体属低 TDS 的 Ca-HCO<sub>3</sub> 型水体，而在水体污染区或浅层地下水中多为高 TDS 的 Ca-SO<sub>4</sub> 型水体 (图 2)，这可能与硫化物遭受风化有关<sup>[16]</sup>。碱度 (ALK) 范围在 47.6 ~ 307.2 mg/L 之间，平均为 153.4 mg/L。Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量相对较低 (表 1)。

### 3.2 Cd 的区域分布

天然水体中 Cd 的主要形态为二价 Cd 离子 (Cd<sup>2+</sup>) (图 3)，而 Cd<sup>2+</sup> 是水环境中最具毒害作用的元素形态之一。目前关于世界天然水体中 Cd 的报道很多<sup>[18-20]</sup>。矿区水体中出现较高含量的 Cd，高出天然河流中正常 Cd 含量的 50 ~ 100 倍，稍低于世界其他典型矿山附近河流中的 Cd 含量<sup>[9, 21]</sup>，但矿区浅层地下水中 Cd 含量却异常高 (表 2)。局部矿区裂隙水和浅层地下水中均出现 Cd 的异常高含量，其中最高达 7109 μg/L，超出世界卫生组织公布的饮用水标准 (3 μg/L)<sup>[15]</sup> 2000 多倍，可能是载 Cd 矿物的风化<sup>[22]</sup> 和长期水-岩作用造成的<sup>[23-25]</sup>。矿区地下水很容易渗透到当地居民饮用井水中，威胁当地居民饮水安全。矿区架崖山、北厂和跑马坪等首采矿段水体中均含高含量 Cd，范围 15 ~ 30 μg/L (图 4)。矿区水体中 Cd 含量水平表现为：矿山浅层地下水 >

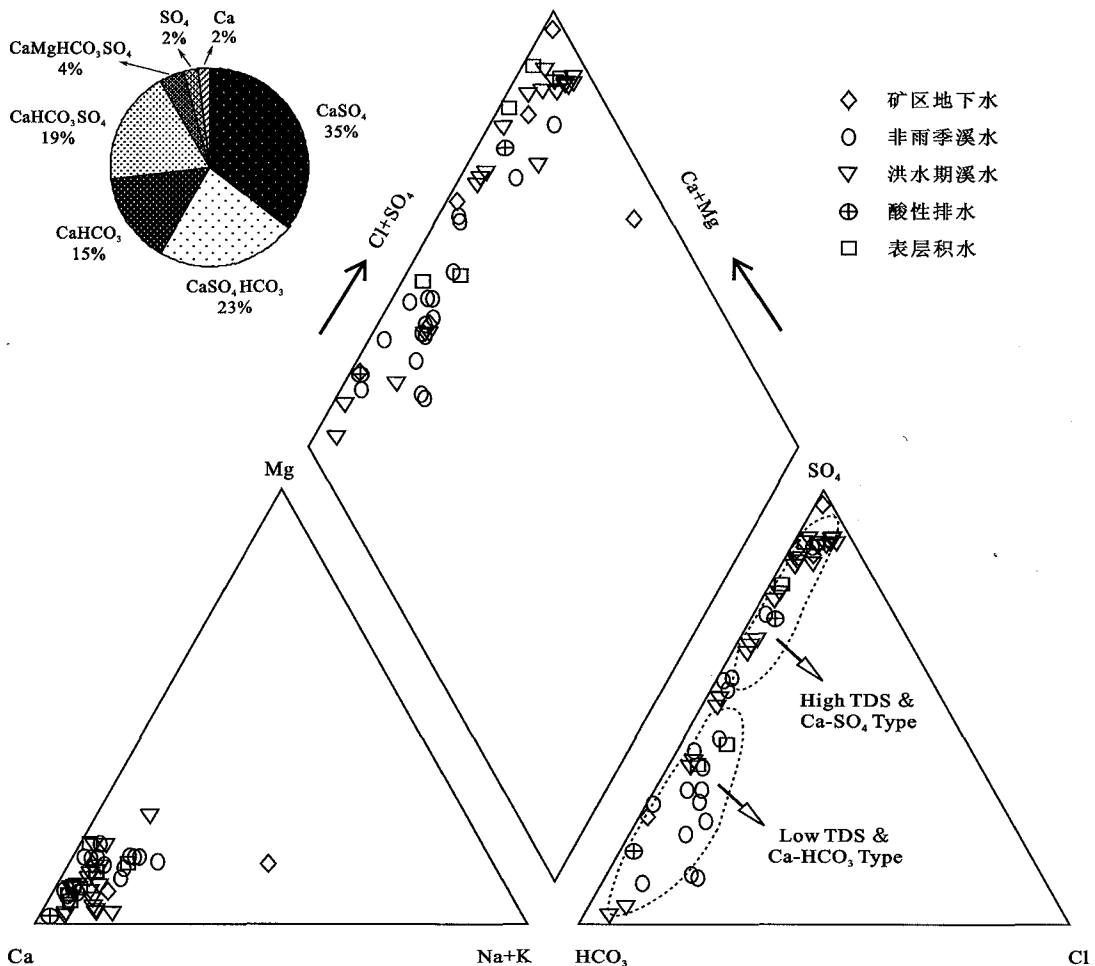


图 2 金顶矿区水体中主要离子的图区分布

Fig. 2 Characteristics of main ions in field water samples at Jinding mining district

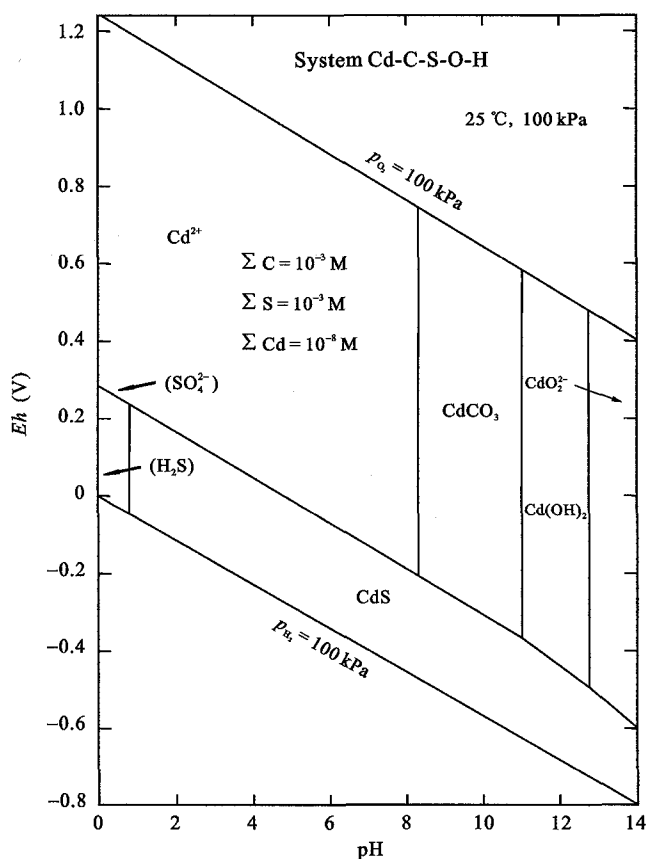


图3 天然 Cd-C-S-O-H 系统稳定 Eh-pH 相图(据 Brookins<sup>[17]</sup>)

Fig. 3 Eh-pH in field system of Cd-C-S-O-H

矿山溪流水 > 泚江河水(表 2)。不难看出这几个开采矿段 Cd 的自然风化是造成水体中 Cd 元素分

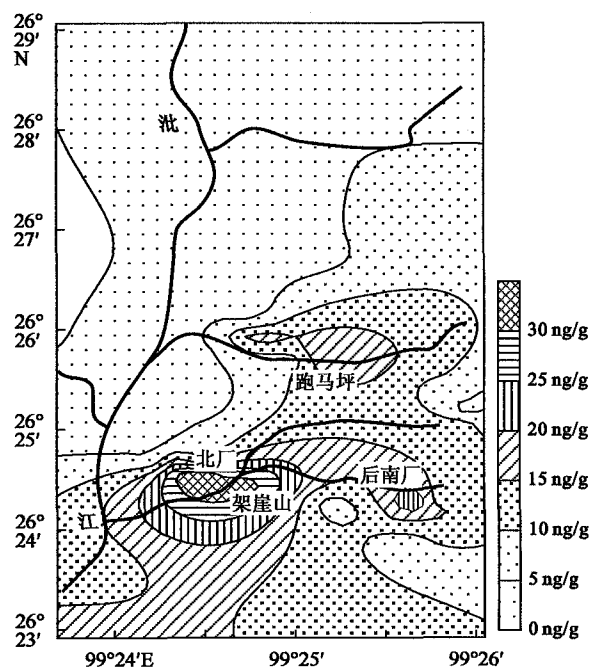


图 4 金顶矿区 Cd 的分布特征

Fig. 4 Distribution of Cd at Jinding mining district

布异常的重要原因。矿山南大沟和后南厂沟沟底沉积物中存在大量含 Cd 次生矿物, 如菱锌矿、菱镉矿、方镉矿、硫镉矿和针铁矿等, 这些次生矿物含 Cd 量在 12.52 ~ 420.9 mg/L 之间, 平均值为 198.7 mg/L<sup>[26]</sup>。高含量的载 Cd 颗粒物输入泚江, 导致泚江沉积物中 Cd 含量增高, 其含量在 3.48 ~ 254.1 mg/L 之间, 平均值为 124.1 mg/L<sup>[26]</sup>。

表 2 不同水样中主要元素含量

Table 2 Contents of main elements in water samples

样品		Pb(μg/L)	Zn(μg/L)	Cd(μg/L)	Tl(μg/L)	Fe(μg/L)	Mn(μg/L)
矿山酸性排水(碱中和)(n=2)	范围	196 ~ 735	32.5 ~ 55.6	5.65 ~ 6.69	5.59 ~ 56.8	4.50 ~ 7.37	4.25 ~ 19.2
	平均	466	44.0	6.17	31.4	5.93	11.7
地表积水(n=7)	范围	7.41 ~ 268	74.2 ~ 1671	6.94 ~ 28.5	4.82 ~ 23.5	5.93 ~ 14.8	5.0 ~ 602
	平均	57.1	551	13.4	13.7	8.96	124
地下水(n=4)	范围	9.94 ~ 108	453 ~ 505386	8.99 ~ 7109	13.21 ~ 193	2.08 ~ 16480	3.95 ~ 6528
	平均	46.2	186901	2594	113.20	4621	2864
泚江水(n=17)	范围	2.06 ~ 61.8	14.3 ~ 176	1.72 ~ 18.5	0.15 ~ 26.6	1.14 ~ 15.1	2.55 ~ 95.3
	平均	19.2	73.7	8.05	7.85	5.37	40.7
溪流水(n=21)	范围	3.05 ~ 51.2	32.1 ~ 1257	4.15 ~ 94.3	0.92 ~ 45.9	6.88 ~ 25.3	2.37 ~ 467
	平均	20.3	265	21.3	15.2	5.62	140
天然雨水(n=1)	范围	21.2	97.4	2.52	0.15	-	-
	平均	21.2	97.4	2.52	0.15	-	-
世界卫生组织标准 <sup>[15]</sup>		10	3000	3	-	-	400
国内饮用水水质标准 <sup>(1)</sup>		50	1000	10	-	300	100

注: 用中国科学院矿床地球化学国家重点实验室的 ICP-MS(Finnigan MAT ELEMENT)测试完成, 测试人: 冯家毅。

(1) GB 5749-85, 生活饮用水卫生标准[S].

### 3.3 水溶态 Cd 与其他水化学参数的关系

水溶态 Cd 与  $\text{SO}_4^{2-}$  呈弱指数相关关系 ( $r=0.64$ ), 这可能与载 Cd 硫化物的风化有关。水体中 TOC 可以反映水体中有机质的含量水平, 而水体中有机质往往与水体重金属吸附相关, 研究发现水溶态 Cd 与 TOC 呈弱负相关关系 ( $r=-0.49$ ), 这可能与水体中腐殖质的专属吸附有关。此外, 还与 ALK 和 pH 呈弱负相关关系(图 5)。

表生环境条件下, 矿区水体中 Zn 和 Cd 含量呈非常明显的线性相关关系 ( $r=0.99$ ), 这可能是因为 Zn 和 Cd 在晶体化学性质方面相似 (CdS 与 ZnS 晶体同属于 ZnS 型), 且 Cd 和 Zn 在矿物中呈类质同像, 而 Zn 元素具有较活跃的地球化学特征, 容易风化流失, Cd 亦随之迁移。Cd-Fe ( $r=0.87$ ) 和 Cd-Mn ( $r=0.91$ ) 同时具有很好的相关关系, 这可能与铁锰胶体对 Cd 的物理吸附有关。此外, Cd-Tl 也有较强的正相关关系 ( $r=0.85$ ) (图 6), 而 Cd 与 Pb 的相关关系较差。

### 3.4 Cd 的地表水地球化学迁移

Cd 的水地球化学迁移的受控因素很多, 包括载

Cd 硫化物的物理特征, 矿区地质、水文条件, 地表、地下水流强度, 地表-地下水交换速率, 水体 pH 值, Cd 的吸附能力以及水中胶体化学性质等<sup>[16]</sup>。Cd 的 Eh-pH 稳定相图中,  $\text{CdCO}_3(\text{s})/\text{Cd}^{2+}$  边界  $\text{pH}=8.38$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{CdCO}_3(\text{s})$  边界  $\text{pH}=10.98$ , 这表明即使在碱性条件下 ( $\text{pH}>8.38$ ), Cd 以  $\text{CdCO}_3$  (菱镉矿)、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  和  $\text{CdO}_2$  三种形式存在, 而在 Eh 值相对较低的条件下则以 CdS (硫镉矿) 形式存在。相反, 在酸性及弱碱性条件下 ( $\text{pH}<8.38$ ) 或较高 Eh 值条件下, 水体中载 Cd 颗粒物中的 Cd 能够从矿物中溶解出来并以离子态存在, 因而 Cd 在天然环境中表现出超强的迁移能力(图 3)。水体中高含量的重金属元素与水体 Fe 元素含量有关, 而认为 Fe 在氧化-还原反应中有着重要作用, 可以使水体中闪锌矿更大程度地溶解并释放出重金属元素<sup>[23]</sup>。水体中 Fe 的氢氧化物可以优先吸附 Pb、Zn 等元素, 压制了对 Cd 的吸附, 使 Cd 更能以溶解态形式迁移<sup>[23]</sup>。

金顶地区雨量充沛, 泚江金顶段年径流量为 2.17 亿  $\text{m}^3$ 。金顶矿区属澜沧江水系, 泚江从金顶矿区的西部边缘流过, 然后由北向南汇入澜沧江。金顶矿区地形陡峭, 切割深, 这对大气降水排泄极为有

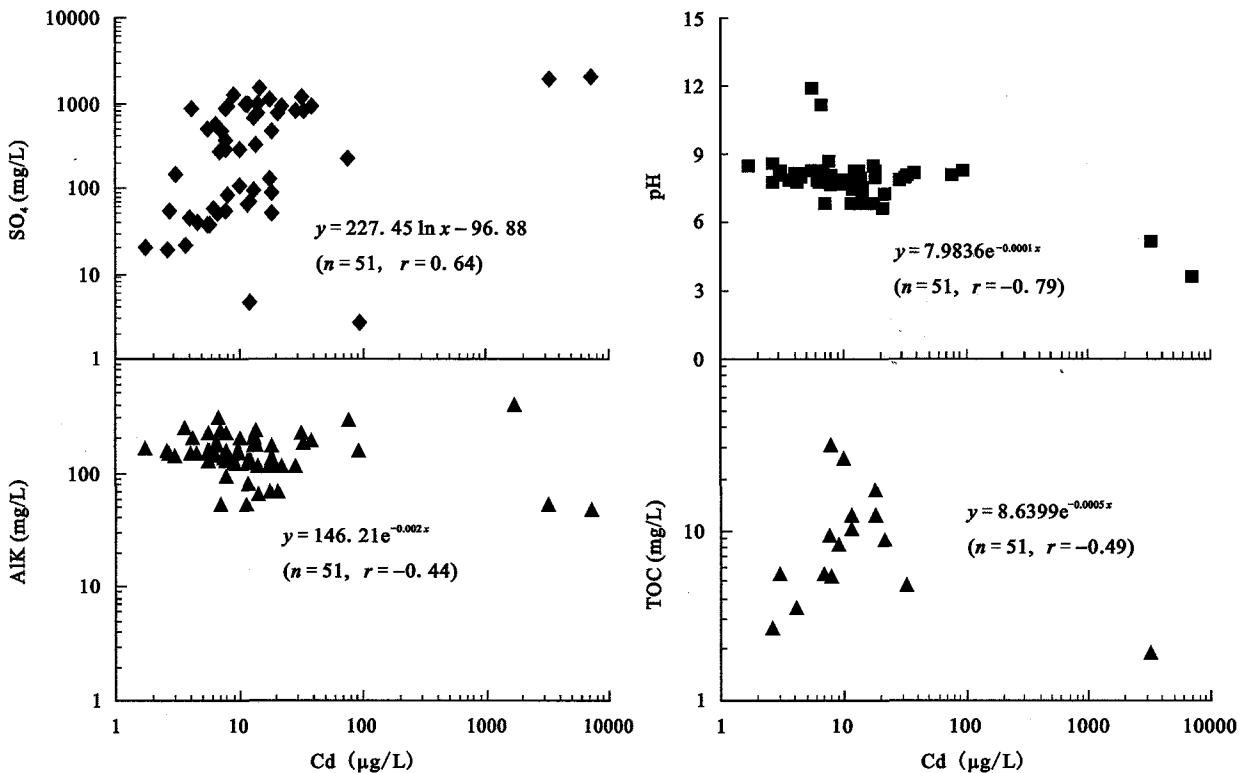


图 5 金顶矿区水体中 Cd 与 ALK、TOC、 $\text{SO}_4$  及 pH 值的关系

Fig. 5 Correlations of ALK-Cd, TOC-Cd,  $\text{SO}_4$ -Cd and pH-Cd in water samples of Jinding mining district

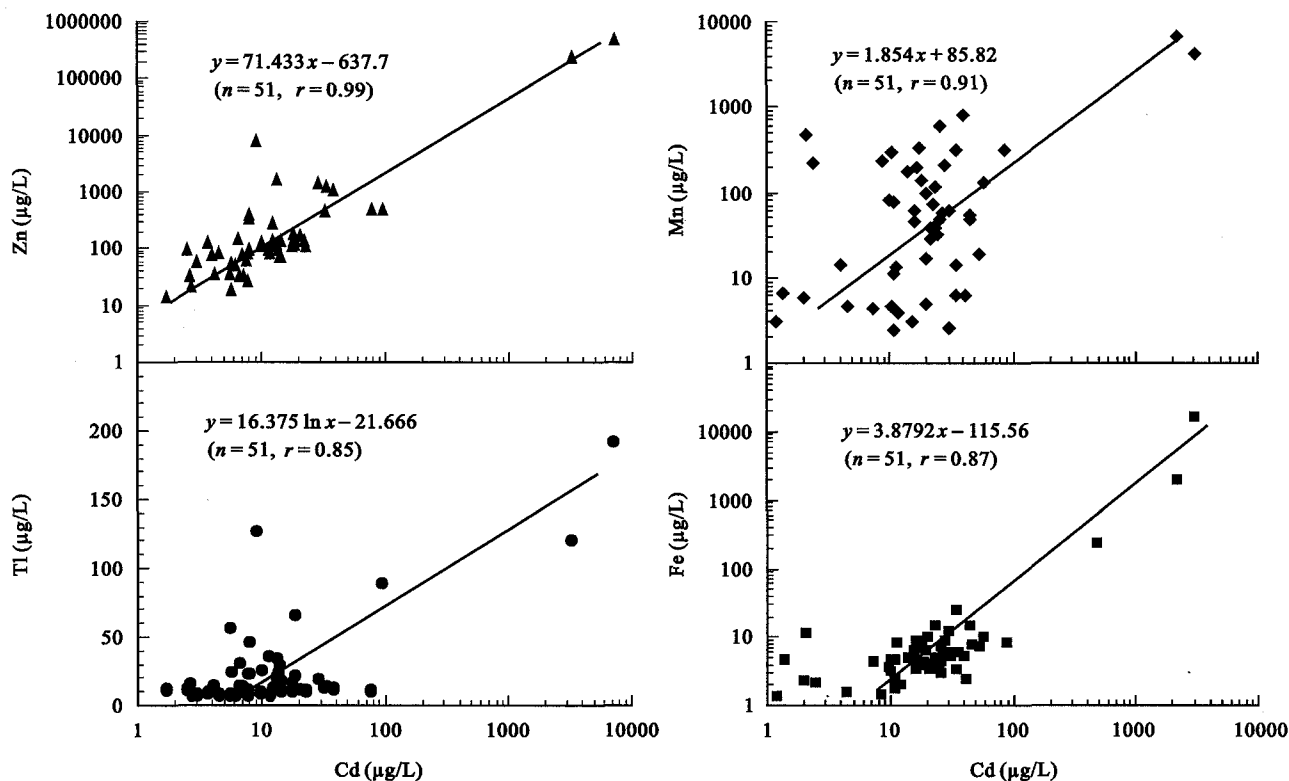


图6 金顶矿区水体中Cd与Tl、Zn、Fe和Mn的关系

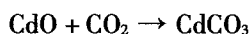
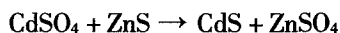
Fig. 6 Correlations of Tl-Cd, Zn-Cd, Fe-Cd and Mn-Cd in water samples of Jinding mining district

利,降水排泄以地表径流排泄为主<sup>1)</sup>。因此,Cd的迁移以地表水地球化学迁移为主。Cd的形态主要以水溶态、悬浮态和固体沉积态形式存在。沱江Cd的水溶态含量在不同河段变化很大。沱江上游区域背景水体中,水溶态Cd含量比较低,仅为0.001 mg/L,水体悬浮物(悬浮态)中Cd为9.78 mg/kg,沉积物(沉积态)中Cd为4.87 mg/kg。由于金顶矿区Cd的大量输入,沱江三种形态Cd的含量都迅速增加,并保持在一个高含量水平,如:水溶态Cd为10~20  $\mu\text{g/L}$ ,平均15.7  $\mu\text{g/L}$ ,悬浮态Cd为16~63 mg/kg,平均49.3 mg/kg,沉积态Cd为50~250 mg/kg,平均203.7 mg/kg。沱江下游有支流溪水的稀释作用,但由于水体悬浮态和沉积态Cd的解吸释放作用<sup>[10,14]</sup>,水体溶解态Cd含量仍居高不下。矿区载Cd矿物颗粒(主要成分为菱锌矿、针铁矿、方铅矿等)多以推移质形式沿沱江向下长距离迁移,并在水力作用减缓到一定程度时沉积下来。在离矿区23 km远的下游沉积物中,仍发现Cd含量高达153.74 mg/kg。此外,经估算水体中悬浮物(直径大于0.45  $\mu\text{m}$ )的质量分数为0.15%,而悬浮物中Cd的含量一般

比水溶态Cd含量高3~4个数量级。Cd的迁移能力按其存在形态分为:沉积态 > 悬浮态 > 水溶态<sup>[27]</sup>。

### 3.5 Cd矿化区水-岩反应

大部分Cd矿物多产于硫化物矿床表生氧化带,表明Cd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Cd的典型氧化带矿物(如CdO、CdCO<sub>3</sub>和CdS等)。叶霖等在都匀牛角塘富镉锌矿中发现许多氧化闪锌矿矿石表面分布有一些橙黄色土状或薄膜状Cd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、Cd的氧化物和菱镉矿,这可能是由于闪锌矿氧化分解出来的Cd可形成CdSO<sub>4</sub>,并交代闪锌矿形成硫镉矿,或是Cd的氧化物在CO<sub>2</sub>的作用下生成菱镉矿所致<sup>[28]</sup>。



在水-岩作用条件下,Cd表现出一种超强的迁移能力。水体中CdS颗粒溶解速率(pH=7)比ZnS快很多<sup>[23,29,30]</sup>。此外,Hsieh *et al.*指出,在光照和需氧条件下,水体Zn可以置换CdS矿物表面的Cd,而

1) 云南省地质矿产局第三地质大队八分队,金顶铅锌矿详细勘探地质报告,1984。

加大了 CdS 的溶解度<sup>[29]</sup>。

除矿床中水-岩反应外, 沉积物中二价 Fe 可以被 S 吸附到黄铁矿表面, 被水体中溶解 O 氧化成三价 Fe, 然后电子转移单质 S, 使三价 Fe 又被还原成二价 Fe<sup>[31]</sup>。这个过程的反复进行使更多的黄铁矿溶解成为可能, 同时也加速了闪锌矿和方铅矿的溶解, 进而释放出更多的元素 Cd<sup>[23]</sup>。

## 4 结 论

金顶超大型铅锌矿床自然矿化及其开发利用可以使 Cd 等重金属元素释放到表生环境中。矿区巨厚氧化矿层是 Cd 元素的重要载体, 更是 Cd 环境污染的主要释放源。矿区水体中 Cd 的分布按含量水平表现为: 矿山浅层地下水 > 矿山溪流水 > 泚江河水。从矿区水体中 Cd 的地球化学异常分布来看, 矿区架崖山、北厂和跑马坪等首采矿段矿业活动导致 Cd 的自然释放是造成水体中 Cd 元素分布异常的首要原因。

Cd 的地球化学迁移以地表水地球化学迁移为主。Cd 的形态主要以水溶态、悬浮态和固体沉积态形式存在。Cd 的迁移能力按其存在形态分为: 沉积态 > 悬浮态 > 水溶态。金顶矿区矿业活动使大量矿山酸性排水、载 Cd 颗粒物在水动力作用下迅速排到泚江, 给泚江流域水系统造成环境危害。随着该矿区矿业活动规模的不断加大, 如不加以防治, 势必对当地整个泚江流域甚至澜沧江流域造成更大规模的生态环境灾难。

感谢中国科学院地球化学研究所刘铁虔研究员和叶霖研究员在野外调研及论文写作过程中的精指导; 感谢重庆地质矿产研究院黄云安高级工程师、谭显龙高级工程师、李征南高级工程师和杨光荣教授级高级工程师在工作中的大力支持; 感谢四川科技大学谌书和中国科学院地球化学研究所潘自平博士在实验过程中的热心帮助。

## 参考文献 (References):

- [1] Taylor J, DeWoskin R, Ennever F K. Toxicological profile for cadmium [R]. Atlanta (GA): U S Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999: 3 - 65.
- [2] Leach David L, Viets J B, Foley A N K, Klein D P, Mississippi valley-type Pb-Zn deposits [R]. du Bray E A. Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models.

Open-File Report. Reston (VA): U S Geological Survey, 1995: 234 - 243.

- [3] Chi Guoxiang, Qing Hairuo, Xue Chunji, Zeng Rong. Modeling of fluid pressure evolution related to sediment loading and thrust faulting in the Lanping basin: Implications for the formation of the Jinding Zn-Pb deposit, Yunnan, China [J]. J Geochem Explor, 2006, 89(1-3): 57 - 60.
- [4] Jiang S Y, Liao Q L, Zhao K D, Dai B Z, Ni P. Mineral chemistry of Cd-rich sphalerite from the giant jinding Pb-Zn deposit, Yunnan, China [J]. Lithos, 2004, 73 (1/2; suppl): S52.
- [5] 白嘉芬, 王长怀, 纳荣仙. 云南金顶铅锌矿床地质特征及成因初探[J]. 矿床地质, 1985, 4(1): 1 - 10.  
Bai Jia-feng, Wang Chang-huai, Na Rong-xian. Geological characteristics of the Jinding lead-zinc deposit in Yunnan with a special discussion on its genesis [J]. Mineral Deposit, 1985, 4(1): 1 - 10 (in Chinese with English abstract).
- [6] Xue Chunji, Chi Guoxiang, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Qing Hairuo. Two fluid systems in the Lanping basin, Yunnan, China — Their interaction and implications for mineralization [J]. J Geochem Explor, 2006, 89(1-3): 436 - 439.
- [7] Xue Chunji, Zeng Rong, Liu Shuwen, Chi Guoxiang, Qing Hairuo, Chen Yuchuan, Yang Jianmin, Wang Denghong. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review [J]. Ore Geol Rev, 2007, 31(1-4): 337 - 359.
- [8] 鄢亚玲. 兰坪金顶地区土壤环境背景值研究[J]. 云南环境科学, 1998, 17(2): 15 - 17.  
Yan Ya-ling. Back-ground value research of the soil environment of Jinding district in Lanping county [J]. Yunnan Environ Sci, 1998, 17(2): 15 - 17 (in Chinese with English abstract).
- [9] Aykol A, Budakoglu M, Kumral M, Gultekin A H, Turhan M, Esenli V, Yavuz F, Orgun Y. Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn sulfide Mine, NW Anatolia, Turkey [J]. Environ Geol, 2003, 45(2): 198 - 208.
- [10] Piatak N M, Seal R R II, Hammarstrom J M. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites [J]. Appl Geochem, 2004, 19(7): 1039 - 1064.
- [11] Carrillo-Chávez A, Morton-Bermea O, González-Partida E, Rivas-Solorzano H, Oesler G., Garcia-Meza V, Hernández E., Morales P., Cienfuegos E. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico [J]. Ore Geol Rev, 2003, 23(3/4): 277 - 297.
- [12] Munroe E A, McLemore V T, Kyle P. Waste rock pile characterization, heterogeneity, and geochemical anomalies in the Hillsboro Mining District, Sierra County, New Mexico [J]. J Geochem Explor, 1999, 67(1-3): 391 - 405.
- [13] Pope L M. Assessment of contaminated streambed sediment in the Kansas part of the historic Tri-State lead and zinc mining district, Cherokee County, 2004 [R]. Reston (VA): U S Geological Survey, 2005: 61p.
- [14] Nash J T. Hydrogeochemical investigations of historic mining



- districts, central Western Slope of Colorado, including influence on surface-water quality [R/DK]. Reston (VA): U S Geological Survey, 2002.
- [15] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [M]. Geneva: World Health Organization, 2004: 317 - 319.
- [16] Leybourne M I, Goodfellow W D, Boyle D R. Sulphide oxidation and groundwater transport of base metals at the Halfmile Lake and Restigouche Zn-Pb massive sulphide deposits, Bathurst Mining Camp, New Brunswick [J]. *Geochem Explor Environ Anal*, 2001, 2(1): 37 - 44.
- [17] Brooks D G. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988: 176.
- [18] Boyle R W, Jonasson I R. Geochemistry of cadmium [M]. Effects of Cadmium in the Canadian Environment. cation No. NRCC 16743, 1979: 15 - 32.
- [19] World Health Organization. Cadmium in drinking-water [R]. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. 2003: 9 - 15.
- [20] Lee Chon Lin, Fang Meng Der, Hsieh Ming Tsuen. Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan [J]. *Mar Pollut Bull*, 1998, 36(6): 464 - 471.
- [21] Cánovas C R, Oltas M, Nieto J M, Sarmiento A M, Cerón J C. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents [J]. *Sci Total Environ*, 2007, 373(1): 363 - 382.
- [22] Stamatis G, Voudouris K, Karefilakis F. Groundwater pollution by heavy metals in historical mining area of Lavrio, Attica, Greece [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2001, 128(1/2): 61 - 83.
- [23] Carroll S A, O'Day P A, Piechowski M. Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 2. Geochemical interpretation [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(7): 956 - 965.
- [24] Evans K A, Watkins D C, Banwart S A. Rate controls on the chemical weathering of natural polymineralic material. II. Rate-controlling mechanisms and mineral sources and sinks for element release from four UK mine sites, and implications for comparison of laboratory and field scale weathering studies [J]. *Appl Geochem*, 2006, 21(2): 377 - 403.
- [25] Xiao Tangfu, Boyle D, Guha J, Rouleau A, Hong Yetang, Zheng Baoshan. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: Southwest Guizhou Province, China [J]. *Appl Geochem*, 2003, 18(5): 675 - 691.
- [26] 李航. 云南兰坪金顶超大型铅锌矿区镉的环境地球化学研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- LI Hang. Environmental Geochemistry of Cadmium in Jinding Lead and Zinc Mine Area in Yunnan, China [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [27] 李航, 叶霖, 肖唐付, 潘自平, 何立斌, 孙嘉龙, 宁增平, 彭景权. 云南金顶超大型铅锌矿区镉的地球化学特征及其环境效应 [J]. *矿物学报*, 2007, 27(2): 225 - 232.
- Li Hang, Ye Lin, Xiao Tang-fu, Pan Zi-ping, He Li-bin, Ning Zeng-ping, Sun Jia-long, Peng Jing-quan. Geochemistry and Environmental Effect of Cadmium in Jinding Pb-Zn Deposit of Yunnan [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2007, 27(2): 225 - 232 (in Chinese with English abstract).
- [28] 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 刘铁庚, 夏斌. 镉的地球化学研究现状及展望 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(4): 339 - 348.
- Ye Lin, Pan Zi-ping, Li Chao-yang, Liu Tie-geng, Xia Bin. The present situation and prospects of geochemical researches on cadmium [J]. *Acta Petrol Mineral*, 2005, 24(4): 339 - 348 (in Chinese with English abstract).
- [29] Hsieh Y H, Huang C P, Davis A P. Photo-oxidative dissolution of CdS(s) in the presence of heavy-metal ions [J]. *Chemosphere*, 1992, 24(3): 281 - 290.
- [30] Hsieh Y H, Huang C P. Photooxidative of CdS(s) part 1. Important factors and mechanistic aspects [J]. *Colloid Surf*, 1991, 53(2): 275 - 295.
- [31] Moses C O, Herman J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55(2): 471 - 482.