doi:10.3724/j.issn.1007-2802.20240013
·科普园地·关键金属·

编者按：国家自然科学基金委员会于2019年启动了“战略性关键金属超常富集成矿动力学”重大研究计划。该计划以国家重大需求为核心牵引，瞄准关键性矿产资源所拥有的战略价值和科学价值，提炼和把握关键金属成矿的重大科学问题，实现矿床学研究的新突破，推动地球科学发展。为充分体现科学家的社会责任，为全民科学素质的提升做贡献，该计划专门设立“科普宣传与公共服务”项目，并将“服务社会与公众，构建相对完备的科普产品体系，打造有一定社会影响力的科普知识传播和重大研究计划宣传的平台”作为项目的主要任务。这是我国重大科学研究计划中首次以项目的形式来支持科普工作。传播科学知识和方法，树立科学思想，提高全民科学素质，也是科学共同体的责任和主要任务。为此，中国矿物岩石地球化学学会与项目组联合，将通过学会微信公众号转载相关科普文章，并择优在学会会刊《矿物岩石地球化学通报》上刊载，以飨读者。

本期刊发合肥工业大学周涛发教授研究团队撰写的关键金属镉和中国矿业大学代世峰教授团队撰写的煤中关键金属的文章，敬请关注。

金属镉及其利弊

阎磊[1,2]，范裕[1,2*]，黄俊[3]，周涛发[1,2]

1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院，矿床成因与勘查技术研究中心(ODEC)，合肥 230009；2. 安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心，合肥 230009；3. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009

镉金属是被多国列为关键金属的一类资源，主要应用于合金制造、核工业、电子工业、电镀工业、太阳能电池制造等领域是产业升级换代和新兴战略产业不可替代的动力之源，对国家安全和新兴产业发展具有重大意义。

1 寻根：镉的发现及物理化学性质

♦ 镉的发现

镉较同族元素汞和锌被发现的晚得多。镉在地壳中的丰度仅为0.2×10^{-6}，属于典型的稀散元素，常伴生在铅锌矿中，很少单独成矿，目前主要作为铅锌矿床开采和精炼硫化锌的副产品被回收利用。镉的沸点(765 ℃)较低，冶炼过程中极易挥发，故长期隐藏在铅锌矿中未被世人发现。

1817年，德国化学家Friedrich Stromeyer(图1)一次偶然的机会，揭开了镉的神秘面纱。当时作为化学教授兼药物总监的Stromeyer前去地方药店视察，发现存在用碳酸锌冒充氧化锌的现象，这显然违反了当时的《德国药典》相关规定。理论上碳酸锌稍加煅烧便能得到氧化锌，但是制药厂为什么要冒着犯法的风险用碳酸锌(白色粉末)替代氧化锌(白色粉末)呢?

原来，研发人员通过加热碳酸锌来制取氧化锌时发现碳酸锌一加热就变成黄色，继续加热又呈现橘红色，他们担心带色的氧化锌没有市场，就用碳酸锌来冒充氧化锌。Stromeyer对此产生了兴趣，将部分样品带回实验室进一步分析。他将碳酸锌样品溶于硫酸，在生成的溶液中通入硫化氢气体，最终生成一种黄褐色沉淀，这种沉淀便是硫化镉(CdS)，而导致碳酸锌变色的正是这种新的元素——镉，他根据拉丁文Cadmia(菱锌矿)将其命名为Cadmium(镉，Cd)。



图1 镉的发现者和命名者、德国化学家Friedrich Stromeyer(1776—1835)(图源自https://uwaterloo.ca/chemistry/community-outreach/2019-international-year-periodic-table-timeline-elements/berzelius-world-1815—1844)

♦ 镉的性质

镉的原子序数是48，原子量112.441，位于第五周期ⅡB族(锌副族)，原子半径1.71 Å(相当于10^{-10}米)，离子半径0.97 Å。镉的电子构型为$4d^{10}5s^2$，最外层的两个电子容易失去，常见化合价为0，+1，+2(图2)。镉在常温常压下是一种银白色有光泽的金属，有韧性和延展性，熔点321 ℃，沸点765 ℃，密度8.65 g/cm^3。在潮湿的空气中镉会缓慢氧化并失去金属光泽，加热时表面会形成棕色的氧化物质，高温下与卤族元素

收稿编号：2023-205，2023-10-5 收到，2023-11-30 改回
基金项目：国家自然科学基金资助项目(91962218，42072090)
第一作者简介：阎磊(1996—)，男，博士生，合肥工业大学资源与环境工程学院，地质学专业. E-mail：861739100@qq.com.
*通信作者简介：范裕(1982—)，男，教授，博士生导师，从事矿床学、资源勘查学方面的研究. E-mail：fanyu@hfut.edu.cn.

引用此文：
阎磊，范裕，黄俊，周涛发. 2024. 金属镉及其利弊. 矿物岩石地球化学通报，doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240013

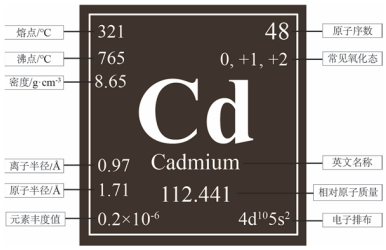


图2 Cd的基本物理化学性质

反应生成卤化镉，溶于酸但不溶于碱。

自然界中共发现有8种镉的稳定同位素，分别为^{106}Cd、^{108}Cd、^{110}Cd、^{111}Cd、^{112}Cd、^{113}Cd、^{114}Cd和^{116}Cd，其中占比最大的是^{114}Cd和^{112}Cd(图3)。镉同位素在示踪领域发挥着独特作用，是追踪星云演化或海洋营养物质循环和进化以及镉污染源的“蛛丝马迹”，也是近年来被广泛用于铅锌矿床成矿流体和成矿环境演化过程研究的新工具。

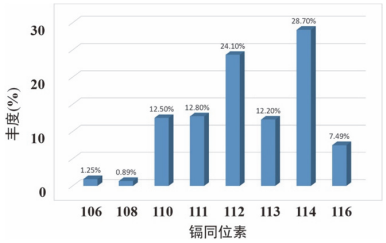


图3 镉同位素的丰度
(数据来源于Christophe，2005)

2 利用：镉的使用

♦ **制造镉合金**

二元或多元镉合金可有效改善合金性能，拓宽应用领域。如银镉合金具有很好的耐腐蚀性；锡铅铋镉合金因熔点仅70 ℃，成为焊接金属、玻璃等构件的良好焊料；含镉0.5%~1.0%的硬铜合金有较高的抗拉强度和耐磨性；镉(98.65%)镍(1.35%)合金是飞机发动机的轴承材料；银(80%)铟(15%)镉(5%)合金可作原子反应堆的(中子吸收)控制棒。

♦ **涂料和电镀**

镉涂料可增强钢铁、黄铜、铝等金属的耐腐蚀性，可用于电子、汽车制造等行业的螺钉、固紧装置、车子底盘和其他结构件的腐蚀保护涂料。镉涂料还被用于生产降落伞和电镀飞机降落架上的固件。

♦ **镉镍电池**

镉镍电池是瑞典科学家W. Jungner在1899年发明的，采用金属镉作负极活性物质，氢氧化镍作正极活性物质的碱性蓄电池(图4)。其反应方程式为：

$$Cd(s)+2NiO(OH)(s)+2H_2O(l)\rightarrow Cd(OH)_2(s)+2Ni(OH)_2(s)$$

镍镉电池具有温度耐受性强、稳定性好、寿命周期长、不易爆炸等优点，较适用于极端环境。小型镉镍电池主要用于消费电子产品，大型镉镍电池主要用于航空和铁路。我国神舟九号配备的3种电源中就包含镍镉蓄电池。

♦ **含镉颜料**

一种以硫化镉为主的稳定无机染料，有浅黄色、红色直到酱紫色等一系列颜色。镉系染料耐热性好、遮盖力强，宜做染陶瓷、塑料等高温染料(图5)。

♦ **硫化镉光催化剂**

硫化镉是一种优良的半导体光催化材料，因具有较好的可见光响应能力和适宜能带位置，由其制备的光催化剂被广泛用于光催化太阳能分解水制氢、光催化将CO_2还原为碳氢燃料和光催化降解污染物(图6)，具有解决全球能源短缺和环境污染问题的潜在能力。

塑料稳定剂　镉的硬脂酸盐是很好的稳定剂，含镉的稳定剂加入到聚氯乙烯和同类聚合物中能减缓其分解过程，可保证透明或半透明的聚氯乙烯产品具有良好的色彩，即使经多种加工后仍具有好的颜色，且使用寿命又长。因而在塑料工业中的应用也日益增加。

替代品　受污染属性的影响，镉在各个领域的应用逐渐被取代。除非涂层的表面特性至关重要(例如，飞机用紧固件)，否则在许多电镀应用中，锌、锌镍、铝或锡涂层可替代镉；镉颜料被硫化铈取代；镍镉电池被锂离子和镍金属氢化物电池取代。钡锌或钙锌稳定剂可以在柔性PVC应用中取代钡镉稳定剂。非晶硅和铜铟镓硒化物光伏电池在薄膜太阳能电池市场上与CdTe竞争。研究工作继续推进基于钙钛矿材料作为潜在替代物的新型薄膜技术。

3 发掘：镉的来源

镉在自然界各地质储库中的含量都极低(如地壳0.2ppm，大洋壳0.19ppm，大陆壳0.14ppm，原始地幔0.04ppm)，很难



图4 镉镍电池(a)和内部结构图(b)(图源自https://yandex.com/images)

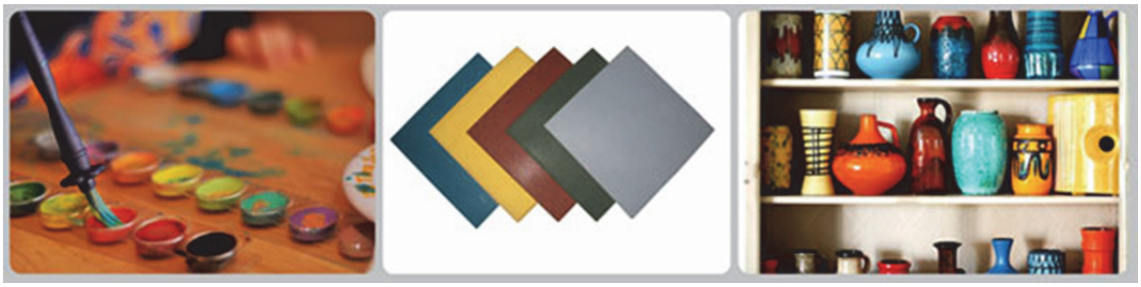
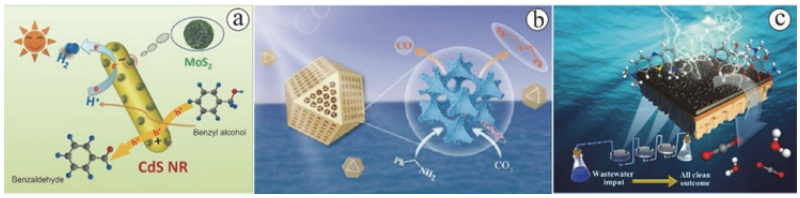


图5 含镉颜料(图源自金属百科)



(a)光催化太阳能分解水制氢气;(b)光催化将CO_2还原为碳氢燃料;(c)光催化降解污染物

图6 硫化镉光催化剂的用途(图源Li et al.,2020;Bing百科)

形成独立的镉矿床,主要作为铅锌矿床中的伴生组分产出。镉具有亲硫性,与锌具有相似的离子半径和化学性质,闪锌矿是镉最主要的寄主矿物。在表生氧化阶段,镉又以亲石性为主,常形成菱镉矿($CdCO_3$)和硫镉矿(CdS)等。

♦ 镉资源分布特征

全球镉资源较为稀缺,美国地质调查局(USGS)报告显示,2013年全球镉金属储量约50万吨,相比2011年的64万吨有所下降。全球镉资源分布不均匀,主要分布在中国、秘鲁、俄罗斯、墨西哥等国家,占全球总储量的74%(图7)。镉资源的分布与矿床类型密切相关,密西西比河谷型(Mississippi Valley-type,简称MVT)铅锌矿床相对最富镉,而火山块状硫化物型(VMS)和沉积喷流型(SEDEX)铅锌矿床最贫镉,矽卡岩铅锌型矿床介于二者之间。

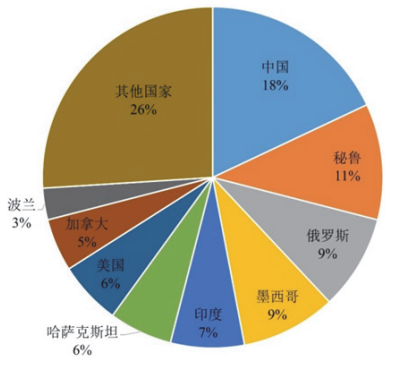
中国是镉资源大国,镉金属储量为9.2万吨,占比18%,位列世界第一。我国镉资源主要分布在三江特提斯成矿带、川滇黔低温成矿域、南岭成矿带和大兴安岭成矿带等铅锌成矿带中,累计探明储量占全国的80%。其中,云南省、甘肃省、福建省和四川省最为丰富,占比77.3%。已探明多个大型、超大型伴生镉矿床,例如金顶矿床、大梁子矿床、大厂矿床、牛角塘矿床等(图8)。最新研究表明,三江成矿带和扬子地台MVT铅锌矿床最具Cd资源潜力,其中的金顶、富乐、牛角塘铅锌矿床闪锌矿中Cd平均含量超过$10\,000\times10^{-6}$,最高达$17\,374\times10^{-6}$(图9)。

世界上镉金属主要生产国有中国、韩国、日本、加拿大、哈萨克斯坦、俄罗斯、墨西哥等(表1),据美国地质调查局(USGS)统计,2010年世界镉产量首次突破20000 t/a,2012—2017年呈现上升趋势,2017年至今呈下降趋势。我国一直是镉金属最重要的生产国,2004—2009年间我国镉产量占比持续走高,2009年—2010年涨势尤为突出,全球占比突破30%。2010—2019年有所波动,但稳定在30%,2020年占比高达41.7%(表1,图10)。

♦ 镉的赋存状态

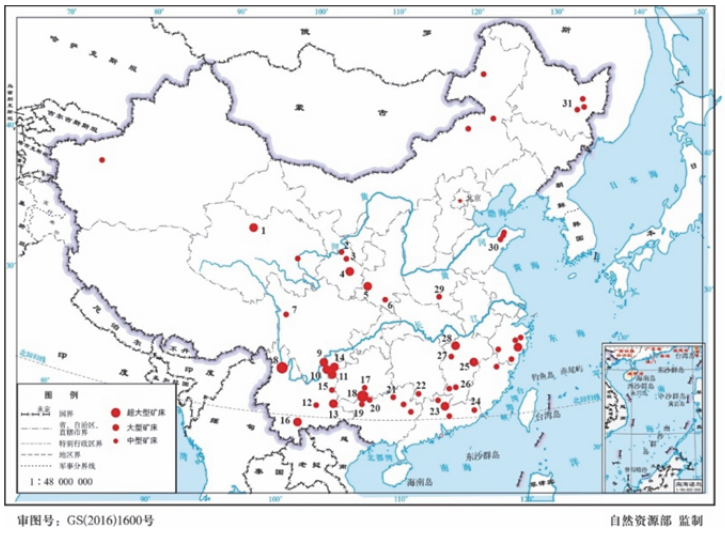
镉在自然界中主要以类质同象、独立矿物和吸附三种形式存在。

类质同象,即镉以寄居形式进入闪锌矿等硫化物晶格中(图11),替代这些矿物中的Zn或Fe。由于镉元素与锌元素地球化学性质十分相似,通常认为Cd替代的是Zn,但也有研究人员认为Fe^{2+}的浓度可能会影响Cd元素的替代:Fe^{2+}的



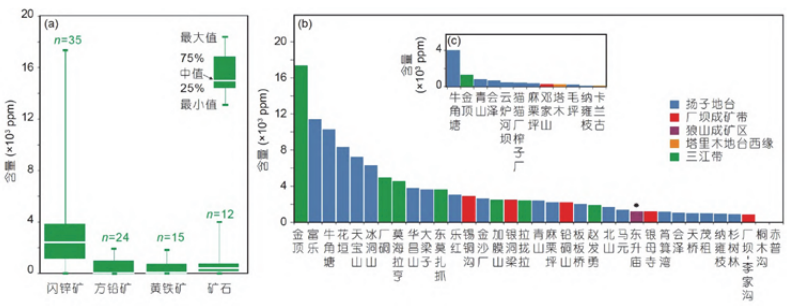
数据来源:USGS官网

图7 2013年全球主要国家镉矿储量分布图



1—锡铁山矿床;2—小铁山矿床;3—白银厂矿床;4—厂坝矿床;5—银母寺矿床;6—银洞子矿床;7—呷村矿床;8—金顶矿床;9—天宝山矿床;10—大梁子矿床;11—麒麟厂矿床;12—彝良矿床;13—富乐矿床;14—巧家矿床;15—老厂矿床;16—独龙矿床;17—牛角塘矿床;18—大厂矿床;19—箭猪坡矿床;20—拉么矿床;21—泗顶矿床;22—凡口矿床;23—大宝山矿床;24—后婆坳矿床;25—冷水坑矿床;26—漂塘矿床;27—武山矿床;28—城门山矿床;29—破山矿床;30—十里堡矿床;31—山门矿床

图8 中国镉资源分布图(据谷团,1999;涂光炽,2004;司荣军,2006修改)



(a)Cd含量箱型图;(b)闪锌矿中Cd含量;(c)矿石中Cd含量

图9 中国沉积岩容矿铅锌矿床中Cd含量(刘英超等,2022)

表 1　2004—2021年全球及主要国家年度镉产量 (吨)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
美国	500	550	700	—	777	700	637	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—
澳大利亚	350	460	400	390	330	330	350	380	380	380	350	380	—	—	—	—	348
加拿大	1888	1400	1710	2100	1300	1150	1300	1300	1100	1400	1310	1160	2310	1800	1680	1803	1800
中国	2800	3000	3000	3400	4300	4300	7200	7500	7300	7000	7000	7600	8200	8200	8200	8200	10000
德国	640	420	640	640	400	400	400	400	—	—	—	—	—	—	—	—	450
印度	489	500	450	500	599	700	620	660	620	450	380	—	—	—	—	—	—
日本	2233	2400	2290	2100	2120	1990	2050	2000	1800	1830	1830	1960	1990	2140	1980	2000	1880
哈萨克斯坦	1900	2300	2000	2000	2100	2100	1800	1800	1300	1200	1200	1500	1500	1500	1500	1500	1500
韩国	2100	2200	3250	3600	2900	2300	2500	2500	3000	4000	4010	4200	3600	5600	5000	4400	3000
墨西哥	1600	1600	1400	1600	1610	1580	1480	1500	1624	1490	1410	1300	1190	1160	1360	1395	978
秘鲁	532	600	420	420	371	275	400	400	684	695	769	760	820	797	765	772	700
俄罗斯	950	1050	1100	1210	800	800	—	—	700	1200	1200	1300	1300	1200	1200	900	1000
其他国家	2650	1410	1370	1370	1040	1240	1250	1300	880	1020	1350	1410	2400	2370	2310	2320	520
全球总量	18800	18000	19300	19900	19600	18800	21100	21500	20900	22000	22400	23200	23900	25400	25100	24400	24000
中国占比(%)	14.9	16.7	15.5	17.1	21.9	22.9	34.1	34.9	34.9	31.8	31.3	32.8	34.3	32.3	32.7	33.6	41.7

注：数据来源于U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2006—2021；“—”表示无数据。

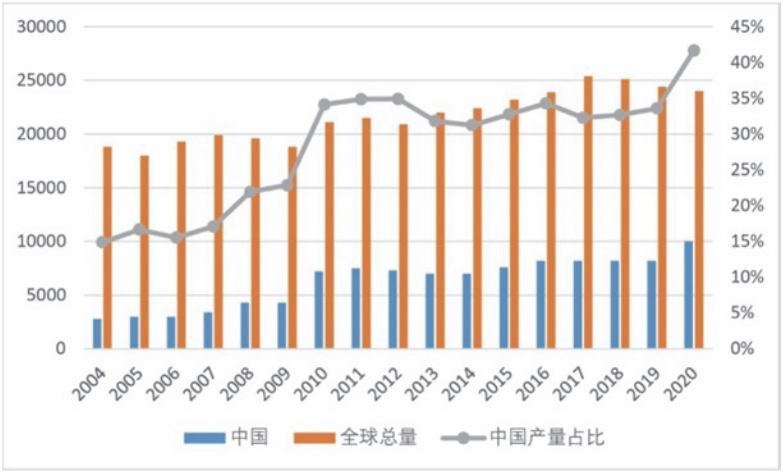


图10　2004—2020年我国和世界镉产量及我国镉产量占比趋势图(数据来源：U.S. Geological Survey，Mineral commodity summaries 2006—2021)

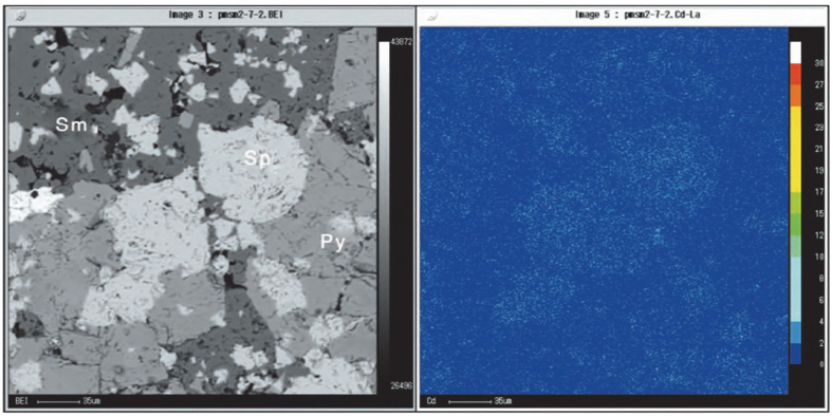


图11　金顶矿床闪锌矿BSE图像和Cd元素电子探针面扫图(姜凯等，2014)

浓度低时Cd替代Zn，Fe^{2+}的浓度高时Fe先替代Zn，随着氧逸度升高，Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+}析出，此时Cd再替代Fe。

独立矿物，自然界存在多种镉的独立矿物(图12)，如硫镉矿、菱镉矿、方镉矿(图13)等，它们常出现在铅锌矿床的表生氧化带中。

刘铁庚等在牛角塘矿床中发现了硫镉矿、菱镉矿等镉的独立矿物，填补了我国矿物学上的空白。硫镉矿可以多种产状产出，如呈包裹体形式产于硫化物中；以不规则晶粒赋存于硫化物粒间；形成硫镉矿-方铅矿细脉或硫镉矿微脉穿插硫化物；被菱锌矿胶结并交代，形成硫镉矿残骸状角砾；组成菱锌矿-硫镉矿集合体或菱锌矿-硫镉矿细脉；呈皮壳状或薄膜状分布在氧化矿石表面或裂隙面上。菱镉矿粒径几微米到几十微米，常与菱锌矿、硫镉矿共生或伴生，呈疏松集合体、皮壳或薄膜状产出。我国科学家叶霖等发现，金顶铅锌矿床中硫镉矿主要分布于次生闪锌矿表面和微裂隙中(图14)。

国外部分学者提出，不能简单地认为Cd元素以固溶体形式存在于矿物晶格中，也可能是以纳米矿物颗粒的形式赋存。

近年来，周涛发团队通过透射电镜(TEM)深入研究纳米尺度下Cd在闪锌矿

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_2CdSnS_2	四方		Szymanski, 1987
8	Cd-enriched tetrahedrite	富镉黝铜矿	$Cu_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$	等轴		Pattrick, 1983
9	Cd-enriched freibergite	富镉银黝铜矿	$(Cu, Ag)_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$	等轴	硫化物	Pattrick, 1978
10	Mn-Cd-enriched tetrahedrite	含锰镉黝铜矿	$Cu_{10}(Fe, Cd, Mn)_2Sb_4S_{13}$	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		$Cu_4Cd(SO_4)_2(OH)_6·4H_2O$	等轴		Giester and Rieck, 1998

图12　镉的独立矿物种类(叶霖等,2005)

的赋存状态,他们观察到闪锌矿有明显的分区现象,A区和C区相对均匀,而B区呈现出一系列“蘑菇状”凸起,尺寸在35~150 nm之间,在“蘑菇状”凸起缝隙间还充填有近圆形的颗粒(图15a)。对B区“蘑菇状”凸起放大分析,进行快速傅里叶变换,发现存在与ZnS共格的CdS(图15b),证明闪锌矿中存在纳米级CdS颗粒。选定代表CdS的衍射斑点进行反快速傅里叶变换(FFT),能够显示CdS在闪锌矿中的大致分布情况,图15d中黄色部分为CdS。

吸附状态,闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等硫化物,胶状菱锌矿、褐铁矿和白云石等都对Cd^{2+}具有较强的吸附能力。

♦ **镉的富集机制**

镉在自然界中是很分散的,在各类地质体中的含量都不高,相对而言基性岩中镉含量最高,花岗岩和超基性岩中最低。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。在现代洋底扩张中心的热水沉积作用中,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。

由于Cd与Zn的地球化学性质相近,Cd常伴生于铅锌矿床中,是全球Cd的主要来源。铅锌矿床中镉的富集程度受成矿流体的温度、pH值、S逸度、Cl的活动性、离子的活度等多种因素的控制。流体中高铁含量会抑制镉进入闪锌矿,表现为富铁的闪锌矿贫镉。闪锌矿会因铁含量不同表现出不同颜色,Belissont等对法国Noailhac-Saint-Salvy铅锌矿床闪锌矿的不同颜色条带的原位质谱分析表明,浅色闪锌矿更富集镉。该结论与云南富乐铅锌



(a)硫镉矿;(b)菱镉矿;(c)方镉矿

图13　部分镉的独立矿物(图源自https://www.mindat.org)

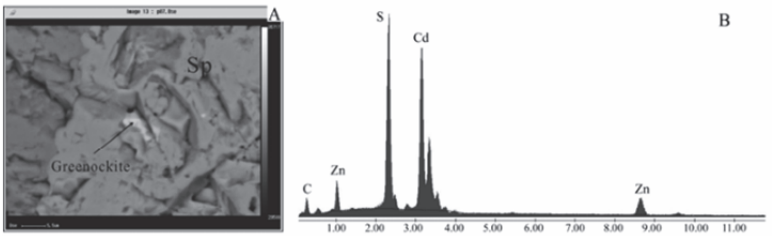
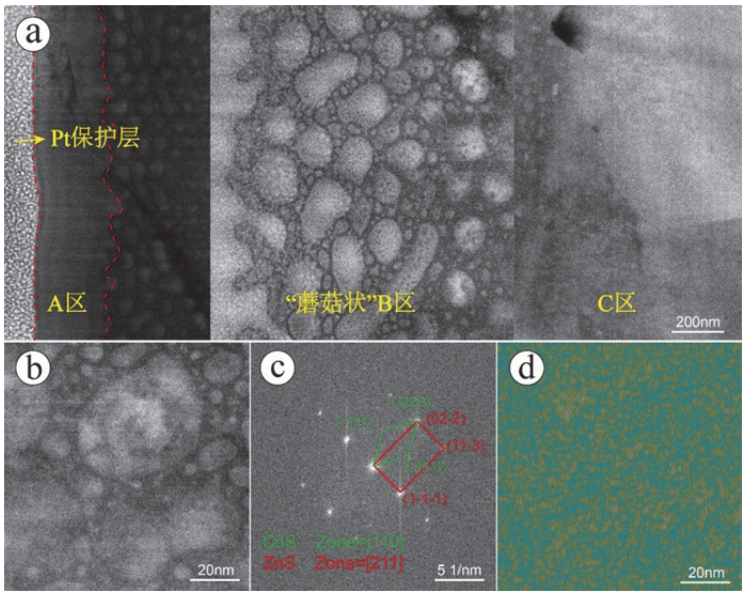


图14　闪锌矿中硫镉矿及其光谱图(据Ye et al.,2010)



(a)闪锌矿不同区域的微观结构;(b) B区中“蘑菇状”闪锌矿;(c)FFT图像,标定出Cd独立相;(d)反FFT图像,显示CdS的大致分布情况,黄色为CdS

图15　金顶矿床闪锌矿的透射电镜(TEM)图像

矿床闪锌矿单矿物的化学分析结果一致。

Ciobanu等使用高角度环形暗场-扫描透射电镜(HAADF-STEM)与EDS结合对闪锌矿研究显示，矿物多型、双晶、晶面缺陷、晶格重组等晶体结构的变化显著影响微量元素进入矿物晶格，或以显微包裹体形式赋存进入矿物等过程。此外，Dill等认为闪锌矿Cd和In富集存在密切联系的“锢窗效应”，闪锌矿由立方晶系向六方晶系转换过程中，晶格参数的变化可能是诱发In显著富集的直接原因。因此，体系中温度和硫逸度等物理化学条件变化导致晶体结构发生变化，与Cd的富集机制密切相关。

♦ 镉资源利用

镉资源的开发存在严重污染环境的风险，合理利用镉资源和提高再生镉资源利用率是确保我国镉资源可持续发展的关键。目前，镉的主要的用途是生产镉镍电池，因此，将废旧镉镍电池再资源化是解决镉回收利用问题的关键。废镉镍电池再资源化工艺可以分为火法技术和湿法技术两大类型。

火法技术处理废镉镍电池是利用废镉镍电池中各种金属熔沸点差异，通过高温加热将有关组分进行分离，从而得到各种金属及其化合物的一种资源化方法。具体流程如图16所示。

湿法技术处理是基于废镉镍电池中的金属及其化合物能溶解于酸、碱或其它溶剂的特点，将其溶解后再采取适当措施分离提纯金属及其化合物的方法。具体流程如图17所示。

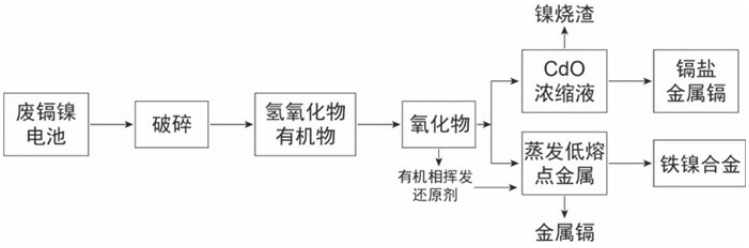


图16 废镉镍电池火法技术再资源化流程图(席国喜等,2005)

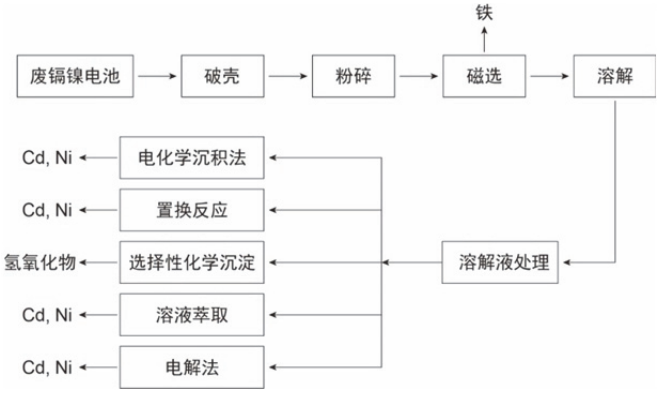


图17 废镉镍电池湿法技术再资源化流程图(席国喜等,2005)

4 环保：镉有所短

镉是一种毒性污染元素，其化学活动性强、移动性大和毒性持久的特点。世界卫生组织将镉列为重点研究的食品污染物，国际癌症研究机构(IARC)将镉归类为人体致癌物，美国毒物和疾病登记署(ATSDR)将镉列为第7位危害人体健康的物质，我国将镉列为实施排放总量控制的重点监控指标之一(金属百科)。

镉常伴生在铅锌矿中，铅锌矿床的开采致使矿物的化学组成和物理状态发生改变，加大了镉等重金属有毒元素向环境的释放通量，由此产生的水体、土壤和农作物污染等环境问题引起全球性关注。此外，冶金、陶瓷、电镀等行业生产过程中产生的“三废”和农药、化肥的，也镉污染的来源。镉通过农作物等在食物链富集，最终危害人类健康(图18)。

♦ 镉对环境的危害

工业“三废”的肆意排放，含镉电池等生活垃圾的随意丢弃，农业投入品尤其是农药、化肥的大量施用均导致环境污染严重(图19)。工业企业年排放的未经处理的污水高达300~400亿t，工业污水灌溉农用田地面积占污灌总面积的45%。截至2011年，我国镉污染的土壤面积达130万hm2，占总耕地面积的1/6，涉及11个省市的25个地区，并且呈扩大化的趋势(陈佳和包蓉, 2020)

土壤中的镉有较强的向植物根系迁移的能力，因此植物往往容易富集镉。植物种植在镉污染的土地上，会危害植物对氮、磷、钾等必需营养元素的吸收利用和转运，还可以通过多种方式干扰植物正常的光合作用、呼吸作用等生理过程，也会对植物酶系统、营养元素代谢、细胞形态与功能等方面产生严重影响。

科学研究发现，水稻本身拥有的某些独特基因使水稻根系吸收土壤中镉的能力较强，因此相比于玉米、大豆等农作物品种，水稻对于镉污染的吸附作用明显更强。而这些吸附的镉会在水稻的米粒中大量富集，所以，镉污染在水稻米粒中表现得尤为突出。

♦ 镉对人体的危害

镉是人体非必需元素，在自然界中常以化合物状态存在，正常环境状态下

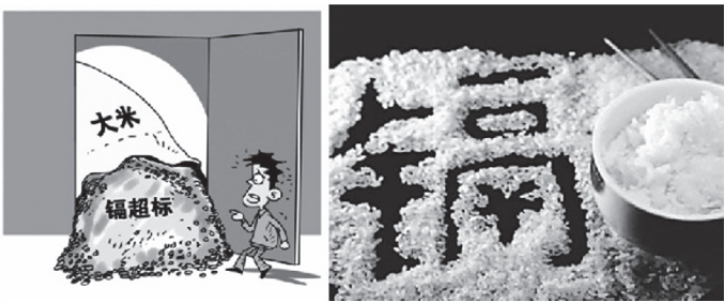


图18 镉的危害(图源自科普中国http://www.kepu.net.cn/ydrhcz/ydrhcz_zpzs/ydrh_2017/201709/t20170929_470027.html)



图19 镉对环境的危害(图源自百度百科)

不会影响人体健康,但人体过量摄入会导致镉中毒。镉在人体内的半衰期约为10~30年,镉被人体吸收后,主要累积在肺、肝、肾等器官中(图20)。人体镉中毒反应分为急性中毒和慢性中毒。

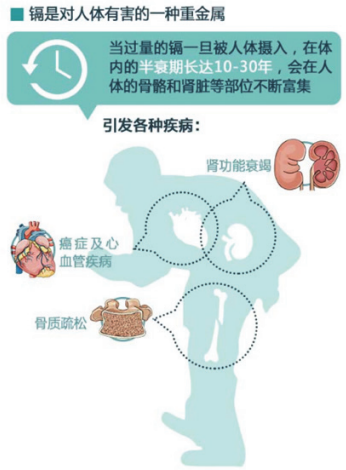


图20 镉对人体的危害(图源自科普中国 https://www.kepuchina.cn/article/articleinfo?business_type=100&classify=1&ar_id=171087)

急性中毒:镉引起人体中毒的剂量平均为100毫克,出现急剧的肠胃刺激的症状,导致全身疲乏、肌肉酸痛、虚脱、恶心、呕吐、腹泻,继而引起中枢神经中毒症状,严重者可因虚脱而死亡。

慢性中毒:环境受到镉污染后,镉会通过食物链在人体中富集,进而引起慢性中毒。研究表明,肾脏可吸收进入体内近1/3的镉,是镉中毒的"靶器官",损害肾小管和肾小球,导致蛋白尿、氨基酸尿和糖尿等。之后症状表现在骨骼方面,由于镉比钙更亲硫,镉离子可以置换出骨骼中的钙离子,妨碍钙在骨质上的正常沉积,导致骨质疏松、软骨病等疾病,日本的"痛痛病"也与之密切相关。

日本"痛痛病":指在1955年,日本富山县神通川流域河岸出现的一种怪病,症状初始是腰、背、手、脚等关节疼痛,随后遍及全身,有针刺般痛感,数年后骨骼严重畸形,骨脆易折,轻微的活动甚至咳嗽都能引起病理骨折,最后衰弱疼痛而死。经调查分析,"痛痛病"是河岸的铅锌冶炼厂等排放的含镉废水污染了水体,使稻米含镉,当地居民长期饮用被镉污染的河水、食用富集镉的稻米,致使镉在体内积累过量而中毒致病。相关调查显示,截至1968年5月,共确诊患者258例,其中死亡128例,到1977年12月又死亡79例。

主要参考文献:

Belissont R, Boiron M C, Luais B, Cathelineau M. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac–Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 126: 518–540

Cheng L, Xiang Q J, Liao Y L, Zhang H W. 2018. CdS-based photocatalysts. Energy & Environmental Science, 11(6): 1362–1391

Cloquet C, Rouxel O, Carignan J, Libourel G. 2005. Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, nod-P-1, nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 29(1): 95–106

Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, Pring A, Green L. 2011. Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. Ore Geology Reviews, 42(1): 6–31

Dill H G, Garrido M M, Melcher F, Gomez M C, Weber B, Luna L I, Bahr A. 2013. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au–Cu–Zn–Pb–Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina)—With special reference to the "indium window" in zinc sulfide. Ore Geology Reviews, 51: 103–128

Dobbe R T M. 1992. Manganoan-cadmian tetrahedrite from the Tunaberg Cu-Co deposit, Bergslagen, central Sweden. Mineralogical Magazine, 56(382): 113–115

Giester G, Rieck B, Brandstätter F. 1998. Niedermayrite, $Cu_4Cd(SO_4)_2(OH)_6{\cdot}4H_2O$, a new mineral from the Lavrion Mining District, Greece. Mineralogy and Petrology, 63(1): 19–34

Filimonova O N, Tagirov B R, Trigub A L, Nickolsky M S, Rovezzi M, Belogub E V, Reukov V L, Vikentyev I V. 2020. The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases. Ore Geology Reviews, 121: 103475

Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J, Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. In: One Hundredth Anniversary Volume: Society of Economic Geologists

Li P X, Zhao H, Yan X Y, Yang X, Li J J, Gao S Y, Cao R. 2020. Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production coupled with selective oxidation of benzyl alcohol over CdS@MoS2 heterostructures. Science China Materials, 63(11): 2239–2250

Pattrick R A D. 1978. Microprobe analyses of cadmium-rich tetrahedrites from Tyndrum, Perthshire, Scotland. Mineralogical Magazine, 42(322): 286–288

Pattrick R A D, Hall A J. 1983. Silver substitution into synthetic zinc, cadmium, and iron tetrahedrites. Mineralogical Magazine, 47(345): 441–451

Schwartz M O. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element. International Geology Review, 42(5): 445–469

Szymanski J T. 1978. The crystal structure of cernyite, Cu2CdSnS4 , a cadmium analogue of stannite. Canadian Mineralogist, 16: 147-151

Vasil-yev. 1966. Saukovite, a new zinc-and cadmium-bearing sulfide of mercury, Acad. Sci. USSR, Dokl. Earth Sci Sect., 123-127

U.S. Geological Survey. 2006-2021. Mineral commodity summaries 2006-2021

Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, Cloquet C, Fan H F, Fu S H. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. Scientific Reports, 6: 25273

Ye L, Cheng Z T, Pan Z P, Liu T G, Gao W. 2010. A study on the distribution characteristics and existing states of cadmium in the Jinding Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. Chinese Journal of Geochemistry, 29(3): 319–325

Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, Fu S H, Xu J, Qin T R. 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China. Science China Earth Sciences, 56(12): 2056–2065

Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fu S H, Fan H F, Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi valley-type deposit, southwest China. Mineralium Deposita, 52(5): 675–686

陈佳, 包蓉. 我国土壤镉污染现状及防治技术研究. 2020. 安徽农学通报, 26(24), 135-136

陈骏. 2019. 关键金属超常富集成矿和高效利用. 科技导报, 37(24): 1

谷团. 1999. 牛角塘独立镉矿床初步研究(硕士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所

蒋少涌, 温汉捷, 许成, 王焰, 苏慧敏, 孙卫东. 2019. 关键金属元素的多圈层循环与富集机理: 主要科学问题及未来研究方向. 中国科学基金, 33(2): 112–118

姜凯, 燕永锋, 朱传威, 张璐. 2014. 云南金顶铅锌矿床中铊、镉元素分布规律研究. 成矿规律与找矿方法, 33(5): 753-758

金属百科[DB/OL].http://baike.asianmetal.cn/metal/cd/cd.shtml

刘铁庚, 叶霖, 邵树勋, 周家喜. 2009. 闪锌矿中的Cd主要置换的是Fe而不是Zn. 矿物学报, 29(S1): 283–284

刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 马旺, 唐波浪. 2022. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属. 科学通报, 67(S1): 406–424

刘英俊等著. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社

毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 宋世伟, 周琦, 高永宝, 刘翔, 付小方, 曹晶, 曾载淋, 李通国, 樊锡银. 2019.21世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展. 矿床地质, 38(5): 935–969

司荣军. 2006. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 中国科学院研究生院

涂光炽等著. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社

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. 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, 234

王海. 2019. 四川两会地区MVT铅锌矿床成矿作用研究—以大梁子和天宝山铅锌矿为例. 昆明理工大学

温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题. 岩石学报, 35(11): 3271–3291

温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 范裕, 罗重光. 2020. 中国镓锗铊镉资源. 科学通报, 65(33): 3688–3699

席国喜, 杨理, 路迈西. 2005. 废镉镍电池再资源化研究新进展. 再生资源研究, (3): 27–31

薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 王登红, 杨伟光, 杨清标. 2002. 金顶铅锌矿床地质-地球化学. 矿床地质, 21(3): 270–277, 245

叶霖, 刘铁庚. 2001. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿床中镉的分布及赋存状态探讨. 矿物学报, 21(1): 115–118

叶霖, 潘自平, 李朝阳, 刘铁庚, 夏斌. 2005. 镉的地球化学研究现状及展望. 岩石矿物学杂志, 24(4): 339–34

（本文责任编辑：刘莉）