

潘含江, 程志中, 杨榕, 等. 云南个旧锡多金属矿区尾矿元素地球化学特征[J]. 中国地质, 2015, 42(4): 1137-1150.

Pan Hanjiang, Cheng Zhizhong, Yang Rong, et al. Geochemical survey and assessment of tailings of the Gejiu tin-polymetallic mining area, Yunnan Province[J]. *Geology in China*, 2015, 42(4): 1137-1150(in Chinese with English abstract).

云南个旧锡多金属矿区尾矿元素地球化学特征

潘含江¹ 程志中² 杨榕¹ 周国华¹

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000; 2. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037)

摘要: 云南省个旧地区锡多金属矿以锡矿资源闻名于世界, 自 20 世纪 50 年代以来, 经历大规模矿产开发, 目前共有尾矿库 31 座, 积存尾矿超过 1.9 亿 t。面对数量如此巨大的潜在资源与污染源, 查明尾矿中元素的含量、分布特征及其控制因素显得尤为重要。本文针对个旧地区尾矿类型复杂、成矿及共伴生元素多样等特点, 以“面上控制、重点剖析”的原则, 采用概查和详查两种调查方法, 对矿区内的尾矿库进行了系统的地球化学调查, 完成了 19 个尾矿库的概查和 2 个尾矿库的详查工作, 取得了如下认识: (1) 个旧矿区不同尾矿库间的物质成分和元素含量差别较大。同一尾矿库中元素分布也不均匀, 在横向上和垂向上均有分异性; (2) 入选矿石类型、排砂过程中的重力分选作用和选矿工艺的差异是影响尾矿库中元素分布的主要因素; (3) 总结和梳理了一套尾矿地球化学调查方法技术; (4) 个旧矿区尾矿中成矿与伴生元素 Sn、Cu、Fe、Pb、Zn、In、Ga、As 等元素含量普遍较高, 具有巨大潜在利用价值, 同时 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 等元素对周边环境存在较大风险, 值得重视。

关键词: 尾矿; 地球化学调查; 个旧; 锡多金属矿

中图分类号: P618.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2015)04-1137-14

Geochemical survey and assessment of tailings of the Gejiu tin-polymetallic mining area, Yunnan Province

PAN Han-jiang¹, CHENG Zhi-zhong², YANG Rong¹, ZHOU Guo-hua¹

(1. *Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Langfang 065000, Hebei, China*; 2. *Development and Research Center of China Geological Survey, Beijing 100037, China*)

Abstract: The Gejiu mining area of Yunnan Province is world-famous for tin resources. In total, there are 31 tailing dams in the study area, and the amount of tailings exceeds 190 million tons which could be either further resources or a hazard of contamination. Therefore, it is evidently critical to thoroughly investigate the concentrations and distribution of elements in the tailings and the related controlling factors. In this paper, both geochemical reconnaissance and detailed geochemical survey of tailings were conducted. Totally the work of reconnaissance for 19 tailing dams and the detailed survey for 2 tailing dams were accomplished. The following conclusions have been reached: (1) The material compositions and element concentrations differed significantly between

收稿日期: 2014-07-15; 改回日期: 2014-12-18

基金项目: 中国地质调查局项目“全国尾矿地球化学调查与评价”(1212011087084)资助。

作者简介: 潘含江, 男, 1986 年生, 工程师, 地球化学专业, 主要从事矿产勘查及尾矿地球化学调查研究工作; E-mail: panhanjiang@igge.cn。

different tailing dams in Gejiu. The distribution of elements in the tailing dams shows anisotropy vertically and horizontally; (2) Types of ores, gravitational segregation and beneficiation have great influence on the distribution of elements in the tailing dams; (3) A suite of methods and techniques for geochemical survey of tailings has been established. (4) The concentrations of Sn, Cu, Fe, Pb, Zn, In, Ga, As and Cd in tailings are high, which implies that more attention should be paid to the great potential value and environmental risks of tailing dams in Gejiu.

Key words: tailings; geochemical survey; Gejiu, tin-polymetallic mining area

About the first author: PAN Han-jiang, male, born in 1986, engineer, mainly engages in the study of mineral exploration and tailings geochemical survey; E-mail: panhanjiang@igge.cn.

1 前 言

尾矿已成为中国产出量与堆存量最大的工业固体废物。截至2009年底,中国尾矿累积堆存量为100亿t,2009年以后中国每年排放尾矿量超过10亿t^[1],带来严重的环境污染和巨大的安全隐患,由于不同时期选矿工艺的差异,尾矿中蕴含着许多宝贵的资源,特别是一些稀有分散元素具有极高的经济价值,如能利用好这些资源,既可缓解资源紧缺的问题,又可对耕地和环境保护产生积极影响。对于尾矿及尾矿库,国内外已做了大量的研究工作,但是主要侧重于尾矿库在表生地球化学作用下对周边环境的影响、尾矿的回收利用及尾矿库稳定性及等方面^[2-10]。尾矿中酸水(AMD)的形成,重金属元素的活化迁移及其对周边土壤、地表水及地下水的影响,二次矿物的形成等是目前尾矿的研究热点^[11-17]。渗透水的蒸发和淋滤作用对于尾矿中的元素迁移具有重要的影响,研究表明二次矿物主要见于尾矿硬化层中,其位于尾矿表面或氧化带与未氧化带的界面上。硫化物尾矿的氧化作用是酸水形成的主要原因,酸水的形成又促使了金属元素的活化和迁移。与未被氧化的尾矿相比,硬化层之上经氧化的尾矿中硫化物及重金属元素含量明显减少。被淋滤出的元素可能在硬化层中沉淀富集,同时硬化层还有阻隔空气和水渗透的作用。然而上述的研究主要关注于尾矿的浅部(一般深度小于3m),对堆存多年的尾矿库进行整体、系统的地球化学调查研究方面的报道较少,这不利于尾矿库的潜在资源评价及后续综合利用。2010年中国地质调查局启动“全国尾矿地球化学调查与评价”项目,经3年的努力,完成了全国23个矿区26个尾矿库的地球化学调查工作,初步建立一套尾矿地球化学调查与评价方法,累积了大量第一手资料,取得了一定的成果^{[18-}

24],个旧矿区为项目的主要研究区之一。

云南个旧是世界著名的“锡都”,中国最大的产锡基地,具有200多年的锡矿开发历史^[25-26]。除锡以外,铜、铅、锌、钨有色金属资源也十分丰富,现已探明,个旧矿产资源种类多达28种。由于其开采历史悠久,开发规模大,形成了多个已经闭库和正在使用的尾矿库。据统计,目前个旧锡矿区共有31个尾矿库,积存各时期尾矿超过1.9亿t。

尾矿是矿石经过选别后的产物,故矿石在很大程度上决定了尾矿的性质。个旧地区的矿床成因较为复杂,具有多期次叠加、改造的特点,矿石类型主要可分为两大类:(1)锡石-多金属硫化物矿石,主要产于花岗岩接触带,少量分布于碳酸盐岩地层中。金属矿物主要为黄铁矿和磁黄铁矿,次为黄铜矿、锡石、白钨矿、自然铋、辉铋矿等。脉石矿物有萤石、石英、方解石及透辉石石榴子石、符山石、角闪石、阳起石、透闪石等,以含锡硫化物矿石、锡铜硫化物矿石和铜硫化物矿石为主,锡铅硫化物矿石、铜铅硫化物矿石和铅锌硫化物矿石少量分布。主要有益组分为锡和铜,局部有铅、锌;伴生有益组分为钨、铋、银、硫和氟化钙,局部有钼、铟、金、锗、镓、镉;(2)锡石-氧化物矿石,主要分布在花岗岩株上部碳酸盐类岩层中,部分分布于花岗岩接触带。金属矿物主要有赤铁矿、褐铁矿、针铁矿、水针铁矿,次为白铅矿、铅铁矾、锡石、砷钙铜矿、孔雀石等。脉石矿物有方解石、石英、绢云母、粘土以及透辉石、石榴子石等夕卡岩矿物。按元素共生组合,可分为锡矿石、锡铜矿石、锡铅矿石、铜矿石和铅锌矿石等。主要有益组分为锡、铜、铅,伴生锌、银、铟、镉等^[27-29]。

本文针对个旧地区开采时间长、尾矿库多、矿石类型复杂、成矿元素及共伴生元素多样等特点,以“面上控制、重点剖析”的原则,采用概查和详查两种调查方法,对矿区内的尾矿库进行了系统地球

化学研究,为尾矿综合利用及其生态环境效应研究提供了基础性资料。

2 样品采集与分析

2.1 尾矿库概查取样

尾矿库概查取样实际材料图见图1,在矿区19个尾矿库中共采集了44件表层尾矿样品(表1)。采用多点组合方法采集的表层尾矿样品,即在采样点周围采3~5处组合成为一个样品,采样深度为0~50 cm,样品重约3 kg,旨在矿区范围内初步了解各尾矿库的元素分布特征。

2.2 尾矿库详查取样

为了进一步了解元素在尾矿库中的分布特征,采用了钻探取样技术:采用XY-1型钻机,钻孔均采用直孔钻进,开孔用110 mm合金钻进,终孔孔径91 mm;根据尾矿库的结构特征和钻孔易坍塌、取心困难等因素,钻孔在钻进过程中,采用无水冲击回转、套管跟进的钻进方法。同时,为了提高对松散稀软尾矿砂的采取率,又设计了捞沙钻头(在离钻头底部30 mm处安装一块活动板,在钻进过程由岩心上冲力把活动板自动顶起,岩心进入岩心管中。起钻时由于岩心的自身重力作用,活动板会自动关闭,

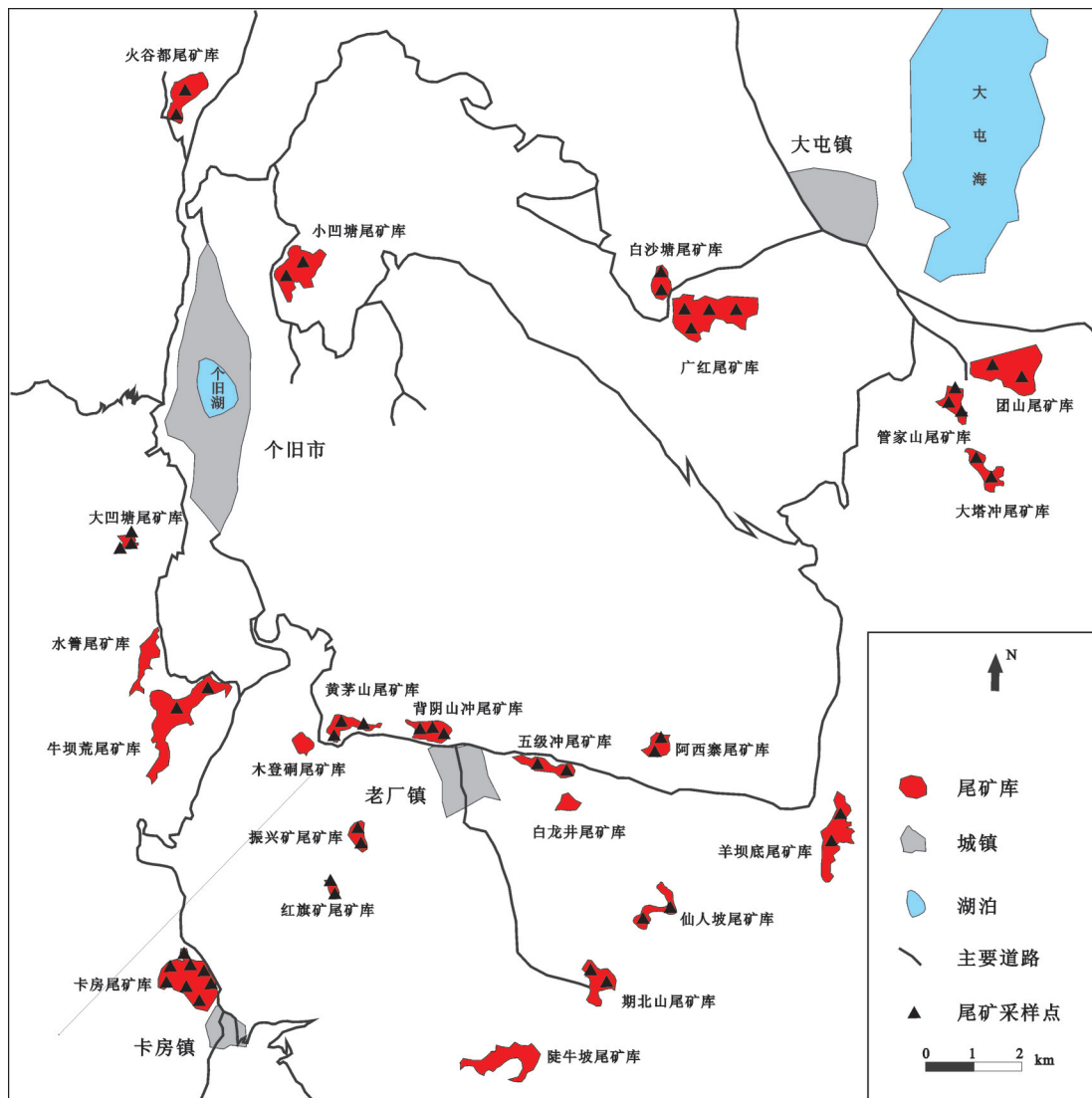


图1 个旧矿区尾矿库分布及采样实际材料图

Fig.1 Location of tailings dams and sampling sites in Gejiu area

表1 云南个旧锡矿尾矿库概查样品数一览

Table 1 The number of samples of primary investigated tailings dams in Gejiu

尾矿库	样品数	尾矿库	样品数	尾矿库	样品数	尾矿库	样品数
广红	4	阿西寨	2	黄茅山	3	火谷都	2
白沙塘	2	仙人坡	2	五级	2	卡房	8
大塔冲	2	背阴山冲	3	期北山	2	大凹塘	3
官家山	3	小凹塘	2	羊坝底	2	红旗矿	2
团山	2	牛坝荒	2	振兴矿	2	合计	50

表2 个旧地区尾矿库钻孔施工及采样情况表

Table 2 Drill holes and samples of key tailings dams in Gejiu

尾矿库	钻孔号	孔深/m	样品数/件
卡房尾矿库	Tz01	31.2	31
	Tz02	32.8	33
官家山尾矿库	Tz03	23.0	23
	Tz04	31.0	31
	Tz05	33.2	33
	Tz06	35.0	35
	Tz07	31.4	31
	Tz08	30.0	30
合计	8个	248.0	247

从而保证了尾矿砂采取率)。本次工作在卡房尾矿库布设2个钻孔、官家山尾矿库布设6个钻孔,采取钻孔尾矿岩心样品共247件(表2)。采样时先去除尘盖土,连续劈心法采样,每1 m取一件样品,在1 m的范围内连续均匀取样,直至穿透尾矿库。样品装入相应编号布袋中,每个样重约为3 kg。

2.3 尾矿样品加工及分析测试

尾矿样品在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所加工。样品于50℃下烘干,每个样品充分混匀后采用二分器法进行缩分3~4次,缩分后样品(约200 g)置于球磨机粉碎至-200目。

样品的化学元素分析测试由河南省岩石矿物测试中心完成。采用粉末压片X荧光法测定K₂O、Na₂O、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、Mn、Cu、Zn、Pb、Ga、Ni、Sc等元素;四酸溶解,ICP-MS测定Te、Ba、Be、Cd、In、Tl和Re;原子荧光光度计法测定Se、Ge、As、Sb、Bi和Hg;泡塑吸附-硫脲解吸-石墨炉原子吸收法测定Au;发射光谱法测定Ag;催化极谱法测定Sn、Mo和W;燃烧碘量法测定S。元素分析

测试准确度采用随样品同时分析国家一级岩石标准物质进行控制。按每50个样品为1批,每一个分析批次中各均匀插入4个国家一级岩石标准物质(GSR-2、GSR-3、GSR-5、GSR-14);Au元素分析每100个样品中插入4个国家一级标准物质(GAu-2a、GAu-9a、GAu-10a、GAu-11a)。标准物质测定值与标准值之间的允许误差按照《地质矿产实验室测试质量管理规范》DZ0130.4-2006中“区域地球化学调查(1:200000)样品化学成分分析”的规定执行。

3 结 果

3.1 个旧地区尾矿库表层尾矿

根据野外现场观察,个旧地区尾矿库表层尾矿颜色多样,主要呈棕红色、灰黄色、青灰色及灰黑色等,粒度以中砂、细沙、粉砂为主,其次为粗砂和黏质。各尾矿库表层尾矿中主要元素含量平均值见表3,个旧地区尾矿中元素以Fe、Si和Ca为主。其

表3 个旧地区各尾矿库表层尾矿中主要元素含量

Table 3 The concentrations of elements of surface tailings samples in Gejiu

元素	最小值	最大值	平均值	C.V
SiO ₂ / %	2.25	33.7	16.83	52.7
Al ₂ O ₃ / %	0.83	27	8.23	88.1
CaO / %	0.94	37	15.33	61.7
TFe ₂ O ₃ / %	10.6	55.6	27.74	36.6
K ₂ O / %	0.12	2.59	0.88	65.3
MgO / %	1.36	9.33	5.1	42.8
MnO / %	0.14	3.85	1.5	89.2
Na ₂ O / %	0.1	0.56	0.28	50.6
S / %	0.11	7.62	1.53	135.7
Sn / (mg/kg)	294	4101	2000	54.5
Cu / (mg/kg)	525	4245	2281	53.2
Pb / (mg/kg)	484	14051	5721	91
Zn / (mg/kg)	771	13363	5377	64.5
Ag / (mg/kg)	4.56	18.2	10.88	37.5
As / (mg/kg)	1029	11845	4335	64.5
Ba / (mg/kg)	21.9	182	94.5	52.9
Be / (mg/kg)	2.00	373	60.6	139
Cd / (mg/kg)	3.17	123	29.6	96.1
Mo / (mg/kg)	6.96	71.0	27.7	66.1
Sb / (mg/kg)	26.0	541	129	90.9
W / (mg/kg)	16.7	848	205	90.8
In / (mg/kg)	3.68	26.6	13.3	49.6
Ga / (mg/kg)	11.5	79.8	43.3	49.1
Ge / (mg/kg)	0.69	5.06	2.01	60.1
Tl / (mg/kg)	0.23	7.22	2.97	62.9

注: C.V为变异系数。

中 TFe_2O_3 的含量最高,平均为 27.74%,其次是 SiO_2 和 CaO ,平均含量分别为 16.86%、15.23%。虽然经过了选矿作用,尾矿中的成矿及共伴生元素含量仍然较高,平均含 Sn 2000 mg/kg、含 Cu 2281 mg/kg、含 Pb 5721 mg/kg、含 Zn 5377 mg/kg、含 In 13.3 mg/kg、含 As 4335 mg/kg,具有潜在利用价值。尾矿中元素含量变化大,表现为都有较大的变异系数($C.V$),以 S 最高, $C.V$ 值达到了 135.7%。

不同尾矿库中成矿及伴生元素的含量不同且有较大差别(图2),Sn 含量在大凹塘尾矿库中最高,为 4101 mg/kg;红旗矿尾矿库中 TFe_2O_3 、Cu 及 As 含量最高,分别为 55.6%、4245 mg/kg 和 11845 mg/kg;白沙塘尾矿库中 Pb 含量最高,达到了 14051 mg/kg;Zn 和 Cd 在背阴山冲尾矿库中含量最高,分别为

13363 mg/kg 和 123.5 mg/kg;S 含量最高的尾矿库是官家山,为 7.62%;牛坝荒尾矿库中 In 和 Ga 的含量最高,分别为 26.6 mg/kg 和 79.8 mg/kg。这是个旧地区矿石类型复杂、选矿技术不同造成的。

3.2 个旧卡房尾矿库

卡房尾矿库位于个旧卡房镇北部,紧邻云锡公司卡房矿部,由原来的犀牛塘、月牙塘、杨梅山 3 个尾矿库合并而成。尾矿库目前共堆放约 1000 万 t 尾矿,尾矿真比重 3.09 t/m^3 ,尾矿矿浆容重 1.03 t/m^3 ,尾矿平均粒度约 0.04 mm。由于尾矿库目前正在使用,内部积水较多不利于钻孔施工与取样工作,只在靠近坝体干滩处布设 2 个钻孔,以了解尾矿垂向上的物质组成和地球化学特征。

云锡卡房采选场早期处理泥质残坡积砂锡矿

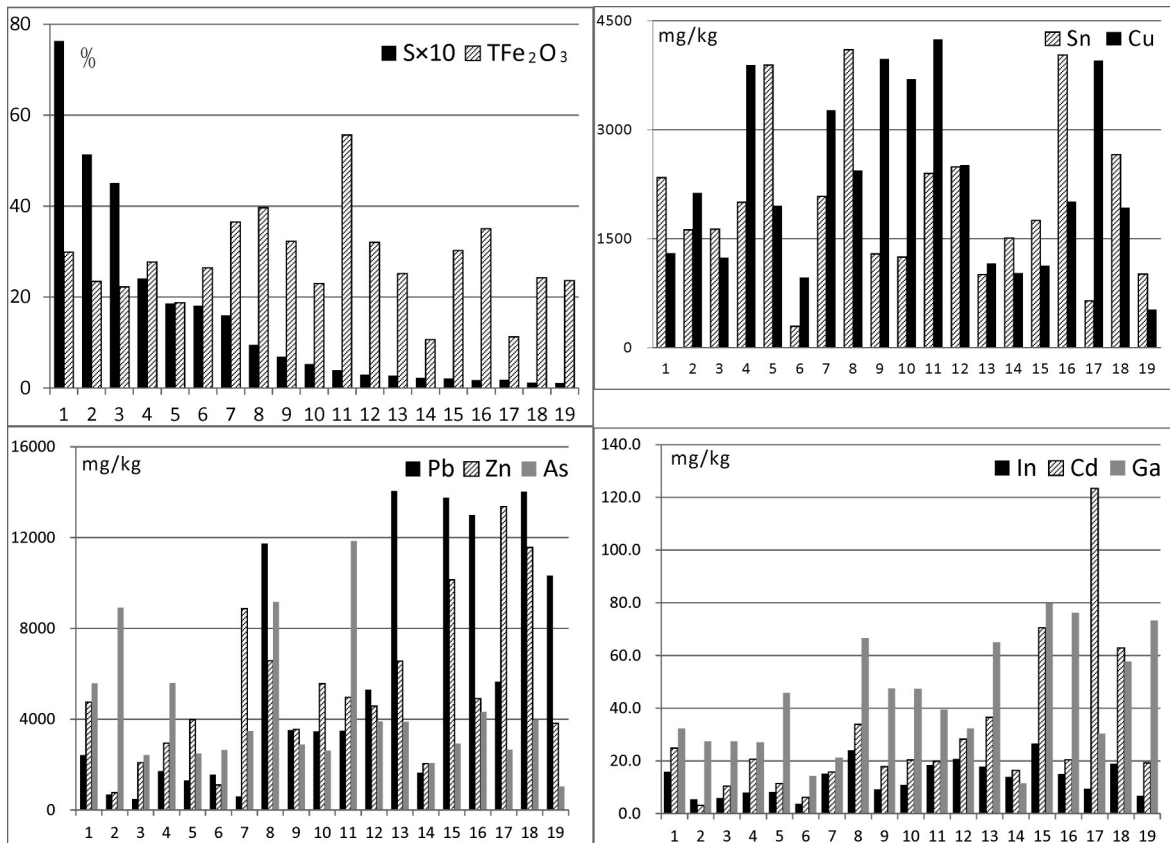


图2 个旧地区各尾矿库表层尾矿中元素含量柱状图

尾矿库编号:1—官家山;2—犀牛塘;3—大塔冲;4—羊坝底;5—振兴矿;6—火谷都;7—小凹塘;8—大凹塘;9—仙人坡;10—阿西寨;11—红旗矿;12—黄茅山;13—白沙塘;14—团山;15—牛坝荒;16—一期北山;17—背阴山冲;18—五级;19—广红

Fig. 2 Columnar section of elements values of surface tailings samples in Gejiu

Tailings dams: 1—Guanjiashan; 2—Xiniu tang; 3—Data chong; 4—Yangbadi; 5—Zhengxingkuang; 6—Huogudu; 7—Xiao' aotang; 8—Da' aotang; 9—Xianrenpo; 10—A' xizhai; 11—Hongqikuang; 12—Huangmaoshan; 13—Baishatang; 14—Tuanshan; 15—Niubahuang; 16—Qibeishan; 17—Beiyingshanchong; 18—Wuji; 19—Guanghong

(锡石-氧化物矿石),回收锡;后来随着氧化矿石资源逐渐枯竭,继而处理性质复杂难选的锡石-多金属硫化物矿石,为了适应矿石性质的变化,于1994年建成了硫化矿选厂,主要回收锡和铜,综合回收硫和砷等元素^[30]。所以卡房尾矿库下部堆放氧化矿尾矿,上部堆放硫化矿尾矿。本次工作钻孔岩心揭露显示,在距尾矿库表面至13~16 m深处尾矿性质发生明显变化,上部的硫化物矿石尾矿颜色为青灰色细粉砂,下部的氧化物矿石尾矿颜色为砖红色黏土。

主量元素含量反映了尾矿的基本物质组成,尾矿库上部的硫化物矿石尾矿中S、Na₂O、MgO、CaO明显高于下部的氧化物矿石尾矿,尾矿库下部SiO₂含量略高于上部氧化物矿石尾矿;氧化物矿石尾矿中富集TFe₂O₃、Al₂O₃及K₂O等在表生条件下不易流失的组分,此外Al₂O₃和CaO的含量呈负相关性,同时氧化物矿石尾矿含水率明显高于硫化物矿石尾矿(图3)。

两种类型尾矿中微量元素含量同样有很大的差异(图4),下部的氧化物矿石尾矿中富集Sn、Pb、

Zn、Sb、Ga、Sc、In、Hg、Cd、Th等元素,而上部硫化物矿石尾矿中W、Bi、Se、Te、Ge、Au含量较高。Cu和As相关性好,分别在氧化物矿石尾矿和硫化物矿石尾矿底部富集。可见氧化物矿石尾矿中微量元素更为富集,除了氧化物矿石和硫化物矿石本身元素含量不同外,选矿工艺的差别也有很大的影响。早期的氧化物矿石主要以选Sn为主,其他元素直接进入尾矿中,后期针对硫化物矿石进行了技术改造,综合回收共生组分,导致尾矿中相应元素含量的降低。

值得注意的是,对于同一类型尾矿,Sn、S、Fe₂O₃、Cu、As、In等元素都在底部富集,向上含量逐渐降低,即在排放氧化矿阶段和排放硫化矿尾矿阶段,早期的尾矿中上述元素含量分别都要比晚期的尾矿高,这可能是由于选矿工艺的改进导致了尾矿中有益组分含量降低。

3.3 个旧官家山尾矿库元素分布特征

为了进一步研究尾矿库中元素空间上的分布特征,在官家山尾矿库采用“T字”法布设6个钻孔,形成2个剖面(图5)。一个剖面平行尾矿库坝体分

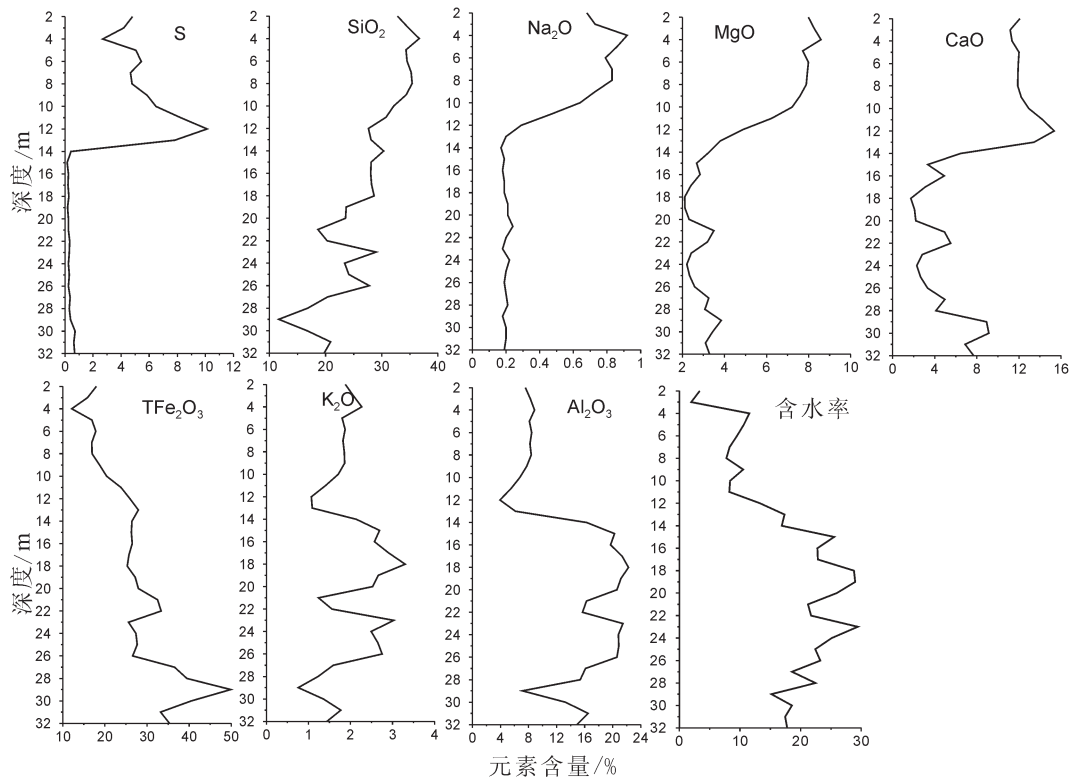


图3 卡房尾矿库Tz01钻孔主量元素含量与含水率折线图

Fig. 3 Line diagrams of major elements and water content of drill hole Tz01 in Kafang tailings

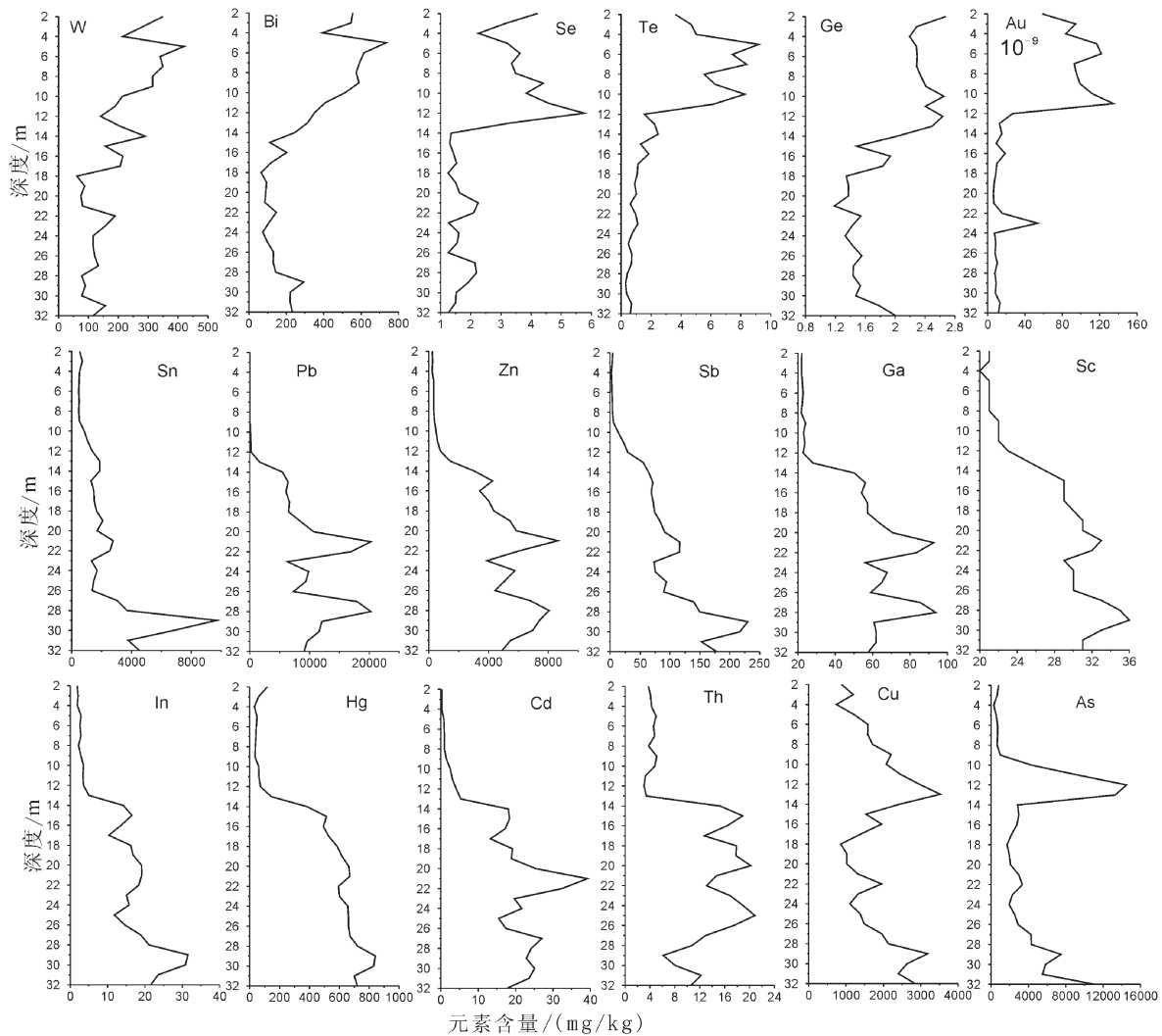


图4 卡房尾矿库Tz01钻孔微量元素含量折线图

Fig.4 Line diagrams of trace elements and water values of drill hole Tz01 in Kafang

布(Tz03、Tz04、Tz05、Tz08);另一剖面垂直于坝体分布(Tz05、Tz06、Tz07)。官家山尾矿库位于云南省个旧市大屯镇官家山,堆放云锡公司大屯选厂硫化矿选矿车间产生的尾矿。选矿车间处理松树脚硫化矿矿石,属于硫化矿床,金属矿物有磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、锡石、白钨矿、黑钨矿、闪锌矿和自然铋,非金属矿物主要为辉石、萤石、方解石、石英、云母和符山石,主要回收锡和铜,综合回收钨、铋、锌和硫。尾矿库20世纪60年代投入使用,到90年代基本停止使用,目前仅作为调节库使用,共堆存尾矿约1030万^[31]。

官家山尾矿库共采集181件尾矿样品,元素含量特征见表4。其主量成分为 TFe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 S

含量2.3%~9.5%,平均4.3%,为典型的硫化物矿石尾矿。虽然经历了选矿作用,尾矿库中成矿及共生元素Sn、Cu、Pb、Zn、As、In、Te、Cd、Tl、Hg等元素含量仍然较高,具有潜在综合回收利用价值,且变异系数(C.V)值较大,在尾矿库中分布不均匀。

尾矿库剖面显示,元素在空间上具有不同的分布特征,有些元素在横向上发生分异,图6显示,沿着排砂方向元素大致可分为2个带:(Fe_2O_3 、 S 、 Au 、 Te)-(SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Sn);部分元素在垂向上分异作用明显,如As、Cu、Ba、Re都在尾矿库上部富集,而Pb、Zn、In和Ni则富集于尾矿库下部。尾矿在排放过程中受到重力分选作用,导致尾矿颗粒在横向上发生分异,S和Fe所形成的黄铁矿等金属硫化物

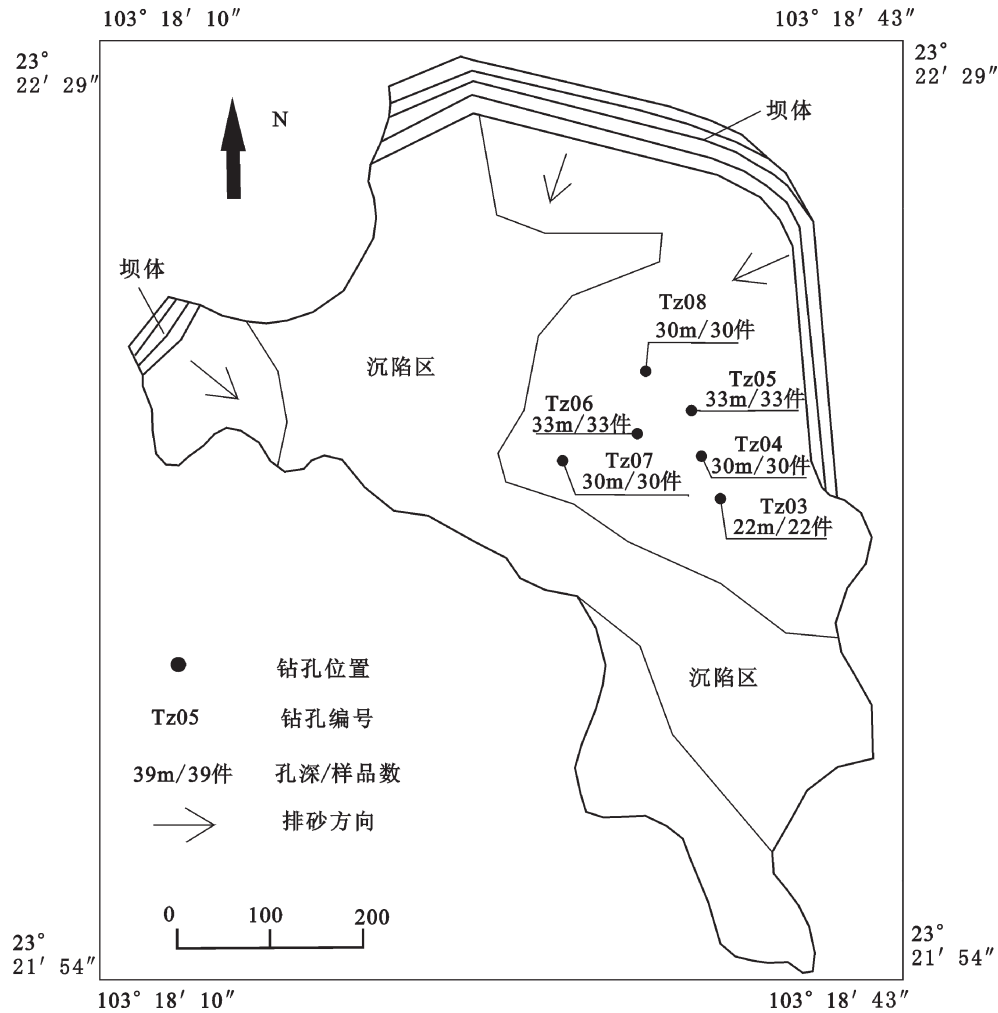


图5 个旧官家山尾矿库钻孔位置
Fig.5 The position of drill holes in Guanjiashan tailings dam

比重较大,迁移距离短,而Te常与Au伴生赋存于黄铁矿中,具有类似的富集规律。而Si、Al、K等元素赋存于脉石矿物中,比重轻迁移距离远。Sn以锡石的形式存在,虽然锡石比重大,但是矿石中经过重选,其中的颗粒大、解离度高等受重力分选作用大的锡石颗粒已被选出进入精矿中,而尾矿中锡石颗粒较小,故迁移距离也较远。

4 讨论

4.1 尾矿中元素分布特征与控制因素

个旧锡多金属矿区采矿历史悠久,尾矿库数量众多,尾矿类型多样,其物质组成和元素含量也表现出不同特征,总体来说尾矿中元素分布特征和影响因素有以下几点:

(1) 入选矿石的类型和地球化学特征:尾矿为矿石经历选矿过程后的产物,矿石对尾矿的矿物和元素组成及其分布具有决定性作用。一般来说,为了降低运输成本,采矿场、选矿厂和尾矿库的选址为就近原则,所以不同尾矿库接受来自不同矿点产生的尾矿。不同矿山的矿石特征不同导致了各尾矿库间元素含量差别很大,成矿及伴生元素、微量元素、甚至是部分主量元素含量能够相差1~2个数量级。另外,在同一尾矿库中,由于不同时期采选矿石类型的不同,使得尾矿库中元素含量在垂向上发生明显的变化,卡房尾矿库下部(早期)堆放氧化矿石尾矿,富集Fe、Al、K、Sn、Pb、Zn、Sb、Ga、Sc、In、Hg、Cd、Th等元素;上部(晚期)堆放的硫化矿石尾矿中S、Na、Mg、Ca、W、Bi、Se、Te、Ge、Au等元素

表4 个旧官家山尾矿库元素含量统计
Table 4 Statistics of values of elements in Guanjiashan tailings dam of Gejiu

元素	最大	最小	平均	C.V
SiO ₂ / %	24.4	17.2	21	7
Al ₂ O ₃ / %	14.9	2.6	4.52	54
TFe ₂ O ₃ / %	32.5	20.1	25.1	7
CaO / %	21.2	8.8	17.5	13
MgO / %	7.21	3.33	4.87	16
K ₂ O / %	1.99	0.99	1.45	15
Na ₂ O / %	0.41	0.18	0.28	17
S / %	9.5	2.3	4.3	27
MnO / %	1.47	0.23	0.48	65
Sn / (mg/kg)	4062	134	2405	27
Cu / (mg/kg)	2651	601	1499	27
Pb / (mg/kg)	7680	303	1657	109
Zn / (mg/kg)	6801	1652	2977	37
W / (mg/kg)	584	18.4	231	26
In / (mg/kg)	14.1	3.64	8.02	26
Te / (mg/kg)	2.31	0.12	0.46	54
Ag / (mg/kg)	2.95	11.0	6.63	18.8
As / (mg/kg)	5814	42.8	2280	46
Be / (mg/kg)	24.3	117	67.2	26.2
Cd / (mg/kg)	29.8	6.8	14.6	33
Mo / (mg/kg)	2.68	33.4	9.40	53.5
Sb / (mg/kg)	6.10	104	29.3	62.9
Ga / (mg/kg)	59.3	23.6	34.7	21
Tl / (mg/kg)	4.64	1.63	2.63	22
Hg / (μg/kg)	444	42.5	125	71

注: C.V为变异系数。

含量明显较高。

(2) 排砂过程中的重力分选作用:尾矿浆排放时,在水动力及重力作用下,从排砂口向尾矿池方向,元素会产生分异现象。理想状况下,靠近排砂口位置,重矿物(如金属硫化物矿物)及其赋存的元素含量高、矿物粒度较粗;远离排砂口方向,非金属矿物较多、金属元素含量低且粒度较细。尾矿库中元素在横向上的分异程度与尾矿的粒度分布、矿物解离程度、水动力大小及流动距离等因素相关。官家山尾矿库中元素在横向上大致可分为2个带,靠近排砂口的位置Fe、S、Au和Te含量较高,而Si、Al、K、Sn元素富集于远离排砂口处。

(3) 选矿工艺的差异:使用历史较长的尾矿库,底部堆放的早期尾矿由于选矿工艺相对落后,其中有用元素含量往往较高,随着选矿工艺的进步,浅部尾矿有用元素含量减少。卡房锡多金属矿尾矿库中,不论是氧化物矿石尾矿还是硫化物矿石尾矿,其各自底部早期排放的尾矿中Sn、S、Fe₂O₃、Cu、As、In等元素含量均高于后期排放的尾矿。

4.2 尾矿地球化学调查方法技术研究

尾矿地球化学调查是传统地质矿产调查评价工作的重要延续,是针对经过人为加工处理后的自然地质体“尾矿”进行的一项调查工作,是尾矿资源

二次开发回收利用和污染防治决策的前期性工作。尾矿一般粒度较小,没有显著的结构和构造特征,所以难以通过肉眼观察来区分和调查尾矿。但是个旧地区尾矿地球化学调查研究发现,尾矿中的物质组成和元素含量差别很大,空间分布不均匀。而前人对尾矿的研究大多采用表-浅层(0至数米)尾矿的取样方法,不能够很好的反映尾矿整体的特征。本次工作通过研究个旧及其他地区尾矿中元素分布特征规律与控制因素,初步总结和梳理了一套尾矿地球化学调查方法技术,为今后更大范围的尾矿调查工作提供技术支持。

(1) 资料收集与踏勘。系统收集矿区自然地理、区域地质、矿山开发历史、矿床(矿石)类型、选矿工艺、尾矿库类型、尾砂排放方式、排砂口位置、堆放时间、尾矿堆存量等相关资料。通过野外现场踏勘,考虑钻孔取样的安全可行性等因素,选择代表性尾矿库进行工作部署。

(2) 样品采集。采样工作可以分阶段进行,首先在矿区或研究区进行面积性的尾矿库概查工作,初步掌握矿区或研究区范围内尾矿库分布及元素含量特征。而后在概查基础上,综合考虑尾矿库类型、规模、排放历史、施工情况等因素,选取典型尾矿库进行详查工作。概查一般以人工开挖方式采集表浅层数米的尾矿样品;详查指通过布设浅钻工程,获得尾矿库不同部位、不同深度(控制不同采矿期)尾矿样品的调查工作。

(3) 样品分析。在概查阶段,由于样品数量少,测定尽可能多的元素指标,全面查清尾矿中潜在可利用元素和环境污染元素。元素指标包括常量组分(SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O等)、常见的主要成矿与伴生元素(Be、Bi、Cu、Li、Nb、Pb、Zn、W、Mo、Ni、Sn、Sb、S、Co、V、Ti等)、稀有分散与贵金属元素(Au、Ag、Pt、Pd、Os、Rh、Ru、Ir、Ga、Ge、In、Se、Te)、稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、重要环境元素(As、Cd、Cr、Hg、F、Tl、S、P、Th、U等),共60项元素指标。根据概查样品分析测试结果,挑选出潜在可利用元素和环境污染元素等重点分析元素,作为详查阶段的测试指标。

(4) 数据处理与评价研究。对于获取的尾矿库浅钻采样分析数据,统计分析元素含量和组合特征,绘

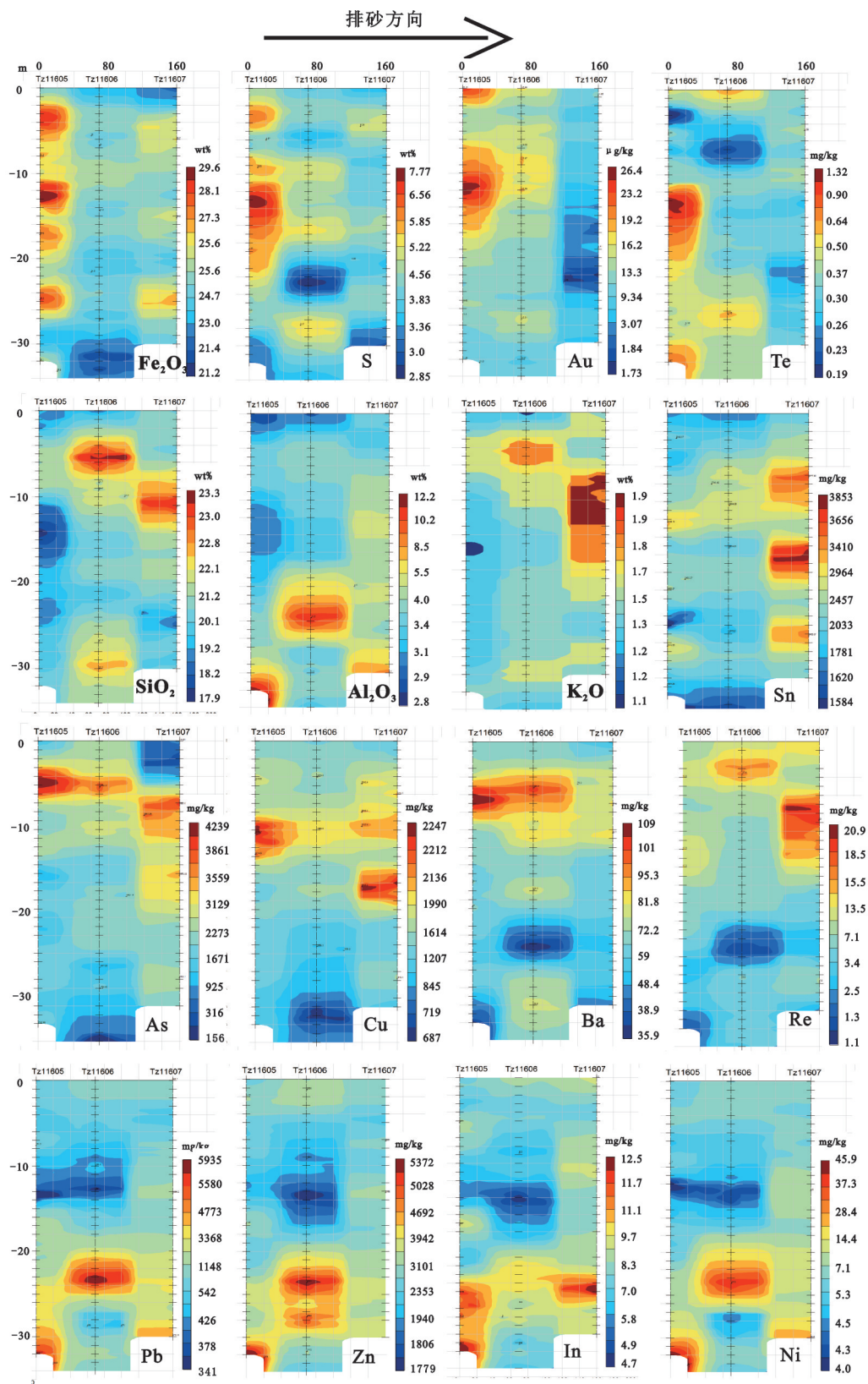


图6 个旧官家山尾矿库剖面地球化学图
Fig.6 Geochemical maps of Guanjiashan tailings dam

制元素含量空间分布图,总结尾矿库地球化学特征。对照元素或矿物组分最低工业品位,确定尾矿库中具有潜在回收利用价值的元素或矿物组分。

视研究需要,可进一步安排进行尾矿选矿试验、重金属淋滤试验等实验研究。研究尾矿中可利用元素的赋存状态、回收方法、回收率及回收成本等,评价其资源可利用性和经济价值。分析尾矿中重金属等污染元素活化溶出、迁移进入周边环境的风险。

4.3 尾矿中元素潜在利用价值与环境评价

尾矿库的潜在资源量评价是本次工作的核心任务之一。具体评价方法为:根据尾矿样品分析测试数据,对照金属元素最低工业品位要求,选出尾矿库中具有潜在利用价值的元素,用元素的平均含量(C)乘以尾矿库中尾矿的质量(R),估算尾矿中有用元素的金属量(M),即 $M=C \times R$ 。

官家山尾矿库中除了主成矿元素 Sn、Zn 和 Cu 具有潜在利用价值外,稀散元素 In 的含量也达到工业品位。官家山尾矿库累计堆放尾矿约 1000 万 t,估算尾矿库中含锡金属量 2.4 万 t、锌金属量 3 万 t、铜金属量 1.5 万 t、镉金属量 8 t(表 5)。

卡房尾矿库中,由于下部的氧化矿矿石尾矿和上部硫化矿矿石尾矿中元素含量差别很大,为了使估算结果更为准确,对其分别进行资源量估算。早期排放的氧化矿矿石尾矿中潜在可利用元素种类丰富,除了 Sn、Cu、Pb、Zn 等主要成矿元素外, Ga 和 In 也具有回收利用的潜力;硫化物矿石尾矿中 Cu 和 Te 具有潜在利用价值。卡房尾矿库累计共堆放约 1000 万 t,根据钻孔揭露情况可估算卡房尾矿库总厚度约 64 m,其中硫化矿矿石尾矿累计厚度约 27 m,约占尾矿总量的 42%,即 420 万 t;硫化矿矿石尾矿累计厚度约 37 m,约占尾矿总量的 58%,即 580 万 t。卡房尾矿库中各元素潜在资源量见表 6。

表 5 官家山尾矿库中有用元素潜在资源量估算
Table 5 Potential resource quantity of useful elements in Guanjiashan tailings dam

元素	平均含量	尾矿量/万 t	金属量/t
Sn	0.24%		24000
Zn	0.30%	1000	30000
Cu	0.15%		15000
In	8.0mg/kg		8

表 6 卡房尾矿库中有用元素潜在资源量估算
Table 6 Potential resource quantity of useful elements in Kafang tailings dam

尾矿类型	元素	含量	累计厚度/m	尾矿量/万 t	金属量
硫化矿尾矿	Cu	0.21%	27	420	0.9 万 t
	Te	5.6 mg/kg			24 t
氧化矿尾矿	Sn	0.33%	37	580	1.9 万 t
	Cu	0.19%			1.1 万 t
	Zn	0.58%			3.4 万 t
	Pb	1.20%			6.9 万 t
	Ga	69.7 mg/kg			404 t
	In	20.5 mg/kg			119 t

表 7 个旧尾矿重金属元素含量
Table 7 Heavy metal element values of Guanjiashan tailings

元素	硫化矿尾矿	氧化矿尾矿	国家三级土壤标准	中国水系沉积物含量
Ag/(mg/kg)	6.89	1		0.094
As/(mg/kg)	2942	4048	40	13.3
Be/(mg/kg)	63	31.2		2.3
Cd/(mg/kg)	12.9	31.6	1	0.26
Cu/(mg/kg)	1609	2076	400	26
Mo/(mg/kg)	11	37.1		1.13
Pb/(mg/kg)	1553	10973	500	29
Sb/(mg/kg)	30.5	137		1.42
W/(mg/kg)	237	145		2.7
Zn/(mg/kg)	2669	6258	500	77

注:国家三级土壤标准参照土壤环境质量标准(GB 15618-1995);中国水系沉积物平均值引自迟清华等,2007^[37]。

尾矿作为可利用的资源外,同时也是重要的重金属污染源。表 7 为个旧尾矿重金属元素含量,根据尾矿的性质,将其分为硫化矿尾矿和氧化矿尾矿,分别进行统计。由于目前还没有尾矿重金属元素的环境标准,本文采用国家三级土壤标准和中国水系沉积物含量作为参比值,对个旧尾矿进行重金属元素环境评价。

以国家三级土壤标准为参比值,个旧硫化矿尾矿中 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 元素含量分别为参比值的 73.6、12.9、4.0、3.1 和 5.3 倍,其中 As 最高达到 4.6%, Pb 最高为 1.7%, Zn 最高为 0.92%;氧化矿尾矿中, As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 元素含量分别为参比值的 101、31.6、5.2、21.9 和 12.5 倍,其中 As 最高达到 1.6%, Cd

最高达 31.6 mg/kg, Pb 最高为 6.1%, Zn 最高为 1.8%。这些元素对环境有较大潜在的危害,此外 Ag、Be、Mo、Sb、W 等元素也远远高于中国水系沉积物含量。

个旧矿区为亚热带高原性湿润季风气候,在分水岭地带,年平均气温 11.4~13.1℃,四季不分明。旱季和雨季的交替,促使矿区物理和化学风化作用均很强烈,导致尾矿中的重金属元素向周边环境输出。前人研究表明,个旧矿区重金属污染严重,其中以 As 污染最为严重,尾矿库可能是重要的污染源之一^[32-36]。根据本次工作所得数据,估算卡房尾矿中共含有砷 4.6 万 t、镉 148 t、铜 2 万 t、铅 7.2 万 t、锌 3.6 万 t,官家山尾矿库共含砷 2.3 万 t、镉 146 t、铜 1.5 万 t、铅 1.7 万 t、锌 3 万 t。这些元素主要以金属硫化物的形式存在尾矿中,当受到氧化作用者酸水淋滤作用时,重金属元素会被活化并且向周边土壤、地表水、地下水中迁移,造成环境污染。

5 结 论

(1) 通过对个旧锡多金属矿区 19 个尾矿库的地球化学概查和 2 个尾矿库的地球化学详查,研究表明个旧地区尾矿中元素以 Fe、SiO₂ 和 CaO 为主,虽然经过了选矿作用,尾矿中的成矿及共伴生元素含量仍然普遍较高,如 Sn、Cu、Pb、Zn、In、As 等元素。对比研究发现,不同尾矿库间元素含量差别很大,即使在同一尾矿库中,元素空间分布也不均匀。卡房尾矿库中上部硫化矿尾矿和下部的氧化矿尾矿元素含量特征有明显差别。官家山尾矿库中元素分布具有分带性,横向上(沿着排砂方向)可分为 2 个带:(Fe₂O₃、S、Au、Te)——(SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Sn);另一些元素在垂向上分异作用明显,如 As、Cu、Ba、Re 都在尾矿库上部富集,而 Pb、Zn、In 和 Ni 则富集于尾矿库下部。

(2) 尾矿中元素含量及分布的控制因素主要有以下三点:a. 入选矿石的类型和地球化学特征,尾矿为矿石经历选矿过程后的产物,矿石对尾矿的矿物和元素组成及其分布具有决定性作用;b. 排砂过程中的重力分选作用:尾矿浆排放时,在水动力及重力作用下,从排砂口向尾矿池方向,元素会产生分异现象。理想状况下,靠近排砂口位置,重矿物(如金属硫化物矿物)及其赋存的元素含量高、矿物粒

度较粗;远离排砂口方向,非金属矿物较多、金属元素含量低且粒度较细;c. 选矿工艺的差异:使用历史较长的尾矿库,底部堆放的早期尾矿由于选矿工艺相对落后,其中有用元素含量往往较高,随着选矿工艺的进步,浅部尾矿有用元素含量减少。根据尾矿中元素分布特征及控制因素,初步总结和梳理了一套尾矿地球化学调查方法技术。

(3) 根据浅钻取样数据,对尾矿库进行了潜在资源和环境评价。尾矿中可利用元素资源潜力巨大,经估算,官家山尾矿库中含锡金属量 2.4 万 t、锌金属量 3 万 t、铜金属量 1.5 万 t、钢金属量 8 t;卡房尾矿库中含锡金属量 1.9 万 t、锌金属量 3.4 万 t、铜金属量 2.0 万 t、钢金属量 119 t、碲金属量 24 t、镓金属量 404 t。同时尾矿中高含量的重金属元素也对周边环境构成了威胁,As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 元素含量高于国家三级土壤标准数倍或数十倍,Ag、Be、Mo、Sb、W 等元素也远远高于中国水系沉积物含量,估算卡房尾矿中共含有砷 4.6 万 t、镉 148 t、铜 2 万 t、铅 7.2 万 t、锌 3.6 万 t,官家山尾矿库共含砷 2.3 万 t、镉 146 t、铜 1.5 万 t、铅 1.7 万 t、锌 3 万 t。

致谢: 审稿专家和编辑部李亚萍老师提出了宝贵修改意见,在此表示感谢!

参考文献(References):

- [1] 段鹏选, 顾明明, 郭晞, 等. 2009 年度大宗工业固体废弃物综合利用发展报告[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 10-26.
Duan pengxuan, Gu mingming, Guo Xi, et al. The 2009 annual development report of comprehensive utilization of bulk industrial solid wastes[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011: 10-26 (in Chinese).
- [2] Antonijević M M, Dimitrijević M D, Stevanović Z O, et al. Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 23-34.
- [3] Bernier L R. The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments[J]. Environmental Geology, 2005, 47, 670-684.
- [4] 王玲, 刘玉强, 鲁安怀, 等. 金川镍矿尾矿砂矿物组成特征与酸溶特征研究[J]. 地学前缘, 2013, 20(3): 138-146.
Wang ling, Liu Yuqiang, Lu Anhuai, et al. The characteristics of mineralogy and acid dissolution of Jinchuan nickel tailings[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(3): 138-146(in Chinese with English abstract).
- [5] 杜高翔, 王柏昆. 利用菱镁矿尾矿制备纳米级片状氢氧化镁[J].

- 地学前缘, 2008, 15(4): 142–145.
- Du Gaoxiang, Wang Baikun. The preparation of plate shape nano $Mg(OH)_2$ powder from magnesite tailing[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(4): 142–145(in Chinese with English abstract).
- [6] Li C, Sun H H, Bai J, et al. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings Part I. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174: 71–77.
- [7] Rico M, Benito G, Diez–Herrero A. Floods from tailings dam failures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 79–87.
- [8] Rico M, Benito G, Salgueiro A, et al. Reported tailings dam failures: A review of the European incidents in the worldwide context[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152: 846–852.
- [9] Sirkeci A A, Gul A, Bulut G, et al. Recovery of Co, Ni, and Cu from the tailings of Divrigi Iron Ore Concentrator, Miner[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2006, 27: 131–141.
- [10] Yang Y, Sun W, Li S F. Tailings Dam Stability Analysis of the Process of Recovery[J]. Procedia Engineering, 2011, 26: 1782–1787.
- [11] Närhi P, Räsänen M L, Sutinen M L, et al. Effect of tailings on wetland vegetation in Rautuvaara, a former iron–copper mining area in northern Finland[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 116–117: 60–65.
- [12] Oyarzún J, Castillo D, Maturana H, et al. Abandoned tailings deposits, acid drainage and alluvial sediments geochemistry, in the arid Elqui River Basin, North–Central Chile[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 115: 47–58.
- [13] Parviainen A, Isosaari P, Loukola–Ruskeeniemi K. Occurrence and mobility of As in the Ylöjärvi Cu–W–As mine tailings[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 114: 36–45.
- [14] Kabas S, Faz A, Acosta J A, et al. Effect of marble waste and pig slurry on the growth of native vegetation and heavy metal mobility in a mine tailing pond[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 123: 69–76.
- [15] Plante B Bussière B, Benzaazoua M, et al. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid–generating potentials[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 114: 57–69.
- [16] Kim K R, Lee B T, Kim K W. Arsenic stabilization in mine tailings using nano–sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 113: 124–129.
- [17] Martínez–Martínez S, Acosta J A, Cano A F, et al. Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena–La Unión mining district, SE Spain[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 124: 166–175.
- [18] Pan H J, Zhou G H, Cheng Z Z, et al. Advances in geochemical survey of mine tailings project in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 193–200.
- [19] 潘含江, 程志中, 杨榕, 等. 德兴铜矿尾矿地球化学特征[J]. 物探与化探, 2013, 37(4): 627–632.
- Pan Hanjiang, Cheng Zhizhong, Yang Rong, et al. Geochemical characteristics of tailings from the Dexing copper mine[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2013, 37(4): 627–632 (in Chinese with English abstract).
- [20] 潘含江, 杨榕, 贺灵, 等. 全国尾矿地球化学调查项目进展[J]. 高校地质学报, 2013, 19(增刊): 317.
- Pan Hanjiang, Yang Rong, He Ling, et al. National geochemical survey of mine tailings project advances [J]. Geological Journal of China Universities, 2013, 19(supp.): 317 (in Chinese).
- [21] 张学君, 孙彬彬, 程志中, 等. 全国尾矿地球化学调查: 需求及工作思路[J]. 物探与化探, 2011, 35(6): 715–726.
- Zhang Xuejun, Sun Binbin, Cheng Zhizhong, et al. National geochemical survey of mine tailings: demands and ideas[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2011, 35(6): 715–726 (in Chinese with English abstract).
- [22] 贺灵, 曾道明, 周国华, 等. 甘肃白银市大气颗粒物PM 2.5的地球化学特征研究[J]. 地球与环境, 2013, 41(3): 258–265.
- He Ling, Zeng Daoming, Zhou Guohua, et al. Geochemical characteristics of atmospheric particulate matter from Baiyin City, Gansu Province[J]. Earth and Environment, 2013, 41(3): 258–265 (in Chinese with English abstract).
- [23] 商云涛, 程志中, 潘含江, 等. 红旗岭镍矿区水环境质量评价[J]. 北方环境, 2011, 23(9): 216–218.
- Shang Yuntao, Cheng Zhizhong, Pan Hanjiang, et al. Red flag ridge nickel mining area of the water environmental quality evaluation[J]. Northern Environment, 2011, 23(9): 216–218(in Chinese with English abstract).
- [24] 杨榕, 吴昊澜, 程志中, 等. 吉林红旗岭镍矿区尾矿地球化学特征研究[J]. 矿产与地质, 2011, 25(6): 499–503, 528.
- Yang Rong, Wu Haolan, Cheng Zhizhong et al. Geochemical characteristics of tailings in the Hongqiling nickel mine[J]. Mineral Resources and Geology, 2011, 25(6): 499–503, 528 (in Chinese with English abstract).
- [25] 甘凤伟. 个旧多金属矿区尾矿物质成分与污染传输研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2009: 1–119.
- Gan Fengwei. Research on Material Composition and Contamination Transmission of Tailings[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2009: 1–119(in Chinese with English abstract).
- [26] 毛景文, 周振华, 丰成友, 等. 初论中国三叠纪大规模成矿作用及其动力学背景[J]. 中国地质, 2012, 39(6): 1437–1471.
- Mao Jingwen, Zhou Zhenhua, Feng Chengyou, et al. A preliminary study of the Triassic large–scale mineralization in China and its geodynamie setting[J]. Geology in China, 2012, 39 (6): 1437–1471(in Chinese with English abstract).

- [27] 张海, 方维萱, 张贵山, 等. 云南个旧卡房中三叠世安尼期变火山岩相序恢复及成矿分析[J]. 中国地质, 2009, 36(6): 1322-1330.
Zhang Hai, Fang Weixuan, Zhang Guishan, et al. Facies sequence reestablishment and metallogenic analysis of Middle Triassic Anisian meta-volcanic rocks in the Kafang ore district, Gejiu, Yunnan[J]. Geology in China, 2009, 36(6): 1322-1330(in Chinese with English abstract).
- [28] 张娟, 毛景文, 程彦博, 等. 云南个旧卡房蚀变玄武岩金云母⁴⁰Ar-³⁹Ar同位素年龄研究及意义[J]. 中国地质, 2012, 39(6): 1647-1656.
Zhang Juan, Mao Jingwen, Cheng Yanbo, et al. ⁴⁰Ar-³⁹Ar isotopic age study of phlogopite from Kafang altered basalt in Gejiu of Yunnan Province and its significance[J]. Geology in China, 2012, 39(6): 1647-1656(in Chinese with English abstract).
- [29] 李宝龙, 毛景文, 莫国培, 等. 云南个旧锡多金属矿区矿田构造实测与分析[J]. 中国地质, 2012, 39(6): 1657-1669.
Li Baolong, Mao Jingwen, Mo Guopei, et al. An analysis and measurement of joints developed in typical orefields of the Gejiu tin-copper polymetallic ore concentration area, Yunnan Province[J]. Geology in China, 2012, 39(6): 1657-1669(in Chinese with English abstract).
- [30] 李正辉. 卡房锡石多金属硫化矿选矿厂设计与生产实践[J]. 有色冶金设计与研究, 1997, 18(2): 8-12.
Li Zhenghui. Concentrator design and production practices of tin-polymetallic sulphide ore in Kafang[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 1997, 18(2): 8-12(in Chinese).
- [31] 杨兴. 云锡公司大屯选场简介[J]. 云南冶金, 1986, 4: 62-63.
Yang Xing. Brief introduction of Datun concentrator of Yunnan Tin Corporation[J]. Yunnan Metallurgy, 1986, 4: 62-63(in Chinese).
- [32] 王启亮, 吕义清, 初娜, 等. 云南个旧锡矿山地质环境模型[J]. 地质学报, 2011, 85(3): 422-432.
Wang Qiliang, Lv Yiqing, Chu Na, et al., Geological Environment model of the Gejiu Stannum Ore in Yunnan[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(3): 422-432(in Chinese with English abstract).
- [33] 张德刚, 刘艳红, 张虹, 等. 个旧矿区土壤重金属污集研究进展[J]. 金属矿山, 2009, 增刊: 807-810.
Zhang Degang, Liu Yanhong, Zhang Hong, et al. Research progress on soil heavy metal pollution of Gejiu[J]. Metal Mine, 2009, Supp.: 807-810 (in Chinese with English abstract).
- [34] 刘义富, 毛昆明. 云南部分矿区及尾矿土壤和植物Cd污染调查分析[J]. 土壤通报, 2011, 42(6): 1486-1490.
Liu Yifu, Mao Kunming. Investigation and analysis on Cd contamination of soils and plants in some mine areas and tailings in Yunnan[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(6): 1486-1490 (in Chinese with English abstract).
- [35] 程志中, 谢学锦, 潘合江, 等. 中国南方地区碲地球化学特征[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 295-301.
Cheng Zhizhong, Xie Xuejing, Pan Hejiang, et al. Geological characteristics of Te anomalies in South China[J]. Geology in China, 2012, 39(2): 295-301(in Chinese with English abstract).
- [36] 王存龙, 庞绪贵, 胡圣虹, 等. 山东省烟台地区土壤重金属的生态效应——以砷为例[J]. 中国地质, 2011, 38(6): 1620-1630.
Wang Cunlong, Pang Xugui, Hu Shenghong, et al. The ecological effects of soil heavy metals in Yantai, Shandong Province: A case study of As[J]. Geology in China, 2011, 38(6): 1620-1630(in Chinese with English abstract).
- [37] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社, 2007: 94-95.
Chi Qinghua, Yan Mingcai. Handbook of Elemental Abundance of Applied Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 94-95(in Chinese).