文章编号:1000-4734(2007)02-0225-08

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

李航^{1,3},叶霖²,肖唐付¹,潘自平^{2,3},何立斌^{1,3}, 孙嘉龙^{1,3},宁增平^{1,3},彭景权^{1,3}

(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.中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002;
3.中国科学院 研究生院 北京 100039)

摘要:云南金顶铅锌矿是镉元素富集区,采矿活动导致镉元素释放出来进入地表环境造成镉污染。矿区不同 岩石中镉分布差异比较大,围岩中镉含量范围在 50 × 10⁻⁶ ~ 650 × 10⁻⁶之间,平均 310 × 10⁻⁶,原生矿中镉 含量范围 14 × 10⁻⁶ ~ 2800 × 10⁻⁶,平均 767 × 10⁻⁶,氧化矿中镉含量范围 110 × 10⁻⁶ ~ 8200 × 10⁻⁶,平均 1661 × 10⁻⁶,其平均值最高。氧化矿是镉元素的主要载体和释放源。淋滤实验表明矿石易氧化而释放出镉等有 害元素,滤出元素可以迅速发生沉淀或被沉淀物包裹,其能力表现为 Zn > Pb > Cd。研究结果表明,矿区下游 池江河段水体中隔的平均值为 15.7 μ e/L,悬浮物中镉平均值为 49.3 mg/kg,沉积物中镉平均值为 203.7 mg/kg。矿区富镉岩石和矿物的自然风化是造成沘江水体和沉积物中镉污染的直接原因,对流域水生 态环境造成潜在危害。

关键词:镉;环境地球化学;环境危害;金顶铅锌矿

中图分类号:X142 文献标识码:A

作者简介:李航,男,1977年生,博士研究生,主要从事矿山环境地球化学研究. E-mail; lihangcq@163.com

美国地质调查局(UGS)数据显示,全球每年 镉(Cd)的总释放量高达 2.5~3 万 t,大约半数 的 Cd 是由岩石和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 0.4 ~1.3 万 t/a^[1]。铅锌矿床是镉元素富集的最常 见的场所,其中的闪锌矿可构成富镉的工业矿 物^[2]。云南金顶超大型铅锌多金属矿床自 1957 年发现以来^[3],长时间大规模的矿业开采活动导 致大量镉等重金属元素从矿石中释放出来并迁 移到表生环境中,给当地生态环境造成了污染。 但目前关于该地区镉的研究多集中在岩石学和 矿床学方面[47],而关于镉的生态环境影响却被 忽略,因而深入研究该矿区镉的环境地球化学 具有积极的意义。本文针对金顶矿区围岩-原生 矿-氧化矿中含量分布和镉的地球化学特征开展 研究,并结合室内淋滤实验进一步阐述镉的释

收稿日期:2006-11-07

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:40373021);中国科学 院"西部之光"项目 放机理,讨论矿区水体中镉的分布及其潜在环 境危害。

1 研究区背景

云南兰坪金顶超大型铅锌矿床,位于兰坪县 城西北 18 km 处,分布集中在 8 km²范围内^[7],Pb-Zn 控制储量 1500 万 t,镉金属储量达 17 万 t,是我 国迄今为止发现的最大的铅锌矿床和世界上最大 的砂岩型为主体的富镉铅锌矿床^[3,7]。金顶铅锌 区矿床以氧化矿或半氧化矿矿体为主,露天开采 条件便利。由于露采造成地表扰动大,大量堆积 的废矿石、废水、尾矿、冶炼废渣等在表生风化淋 滤作用下释放出镉,据报道仅 2000 年一年间通过 尾矿、废水排镉量就达 500 t^[8],可见矿区矿业活 动对周围环境的镉释放量是相当惊人的。

批江属澜沧江水系,流域面积 559 km²,主河 道全长 150 km,兰坪县境内流程约 37.2 km。池 江发源于兰坪青岩山,源头有两条支流(后娘河 和前娘河),两条支流至金顶街南面约1 km 处相 汇,继续向南经金鸡山下流人大理云龙县境,从 云龙县的功果桥注入澜沧江。沘江水质为劣 V 类,主要污染物为 Cd、Zn、Pb 等,主要污染源是上 游的兰坪铅锌矿,水质呈恶化趋势并影响澜沧江 水质^[9]。

2 采样与分析方法

本次野外样品采用卫星定位仪(GPS)跟踪布 点采集。样品包含围岩 8 个,原生矿 16 个,氧化 矿 21 个,沉积物 11 个,悬浮物 1 个和水样 23 个。 围岩为贫镉的泥质粉砂岩、含泥石英砂岩和富镉 的中细粒石荚砂岩、中细粒钙质石荚砂岩组成;原 生矿为黄铁矿、方铅矿和闪锌矿;氧化矿样品按颜 色分,包括黄色氧化矿 6 个、黄棕色氧化矿 5 个、 褐色氧化矿 4 个、黑棕色氧化矿 4 个和黑色氧化 矿 2 个。围岩、氧化矿和原生矿样品分别采集于 金顶矿区架崖山露天采矿场和北厂采矿坑道。淋 滤实验样品 JD264(氧化率约为 30%)和 JD265(氧 化率约为 60%)均为架崖山采矿场块状氧化矿。 水样采集于沘江上游上温水庙村至下游练橙村河 段(图 1)。



图 1 金顶铅锌矿区样品采集位置 Fig. 1. Sampling sites in the Jinding mining district.

原岩及氧化矿自然风干,捣碎后先过 6 mm, 再过 2 mm 不锈钢筛,经缩分后用玛瑙研钵磨至 200 目,然后用 HNO₃ + HClO₃ + HF 消解。提取液 中 Pb、Zn、A1、Ca、Mn、Mg、Fe 的含量用火焰原子吸 收光谱仪(PE5100PC AAS)测定,Cd 的含量用无火 焰原子吸收光谱仪(PE5100PC GFAAS)测定。其 它 微 量 元 素 采 用 ICP-MS (Finnigan MAT ELEMENT)测试。水样在野外现场采集时用 0.45 μ m 滤膜过滤后,分装 2 份,一份测试阴离子含量, 采用离子色谱仪(Dionex ICS-90)测试;另一份滴超 纯硝酸酸化至 pH = 2,用防漏封口胶带密封后带 回实验室供测试。水样主元素含量采用 AAS 测 定,微量元素含量采用 ICP-MS 测试。岩石的矿物 相分析扫描电镜及能谱分析仪(SEM-EDS JSM-6460 LV/EDAX)和 1000 倍电子荧光显微镜 (Olympus BX-51)完成。

3 结果与讨论

3.1 岩石、矿物中镉的分布与地球化学特征

金顶架崖山、后南厂、北厂等几个矿段的围 岩、原生矿、氧化矿 Pb、Zn、Cd、Ca、Cu、Fe 含量分布 数据显示,矿区围岩镉含量 w(Cd)为 50 × 10⁻⁶ ~ 650 × 10⁻⁶,平均 310 × 10⁻⁶,原生矿镉含量 w(Cd) 范围在 14×10⁻⁶~2800×10⁻⁶,平均 767×10⁻⁶, 变化范围比较大,变异系数为 1.37,氧化矿镉含 量 w(Cd)范围 110×10⁻⁶~8200×10⁻⁶,平均 1661 ×10⁻⁶,其平均值最高。锌与镉物理化学特征相 似,二者富集顺序也类似,都表现为:氧化矿>原 生矿>矿区围岩;相反,铅的富集顺序却表现为: 原生矿>氧化矿>矿区围岩(表1)。

表1 不同岩石、矿石中主要金属元素含量与锌镉比

Table 1. The major element contents and the ratios of Pb over Zn in different types of rock or ore

 类型	统计	w(Pb)/%	w(Zn)/%	w(Cd)/10 ⁻⁶	w(Ca)/%	w(Fe)/%	Zn/Cd	Pb/Zn
ня ці	范围	0.01~0.44	0.03~5.05	50 ~ 650	0.91 ~ 42.95	0.18~10.27	8.3~77.6	0.04~1.5
因石	平均	0.2	0.77	310	25.50	1.97	53.5	0.4
<i>N</i> = 8	σ	0.16	1.62	0.22	15.86	3.17	32.5	0.6
医牛驴	范围	0.003~13.01	0.24 ~ 20.72	14 ~ 2800	0.46~38.18	0.65~38.22	26.3~3111.1	0.01~2.1
原生9 N=8	平均	2.65	4.73	767	17.86	8.78	542.6	0.6
	σ	4.20	6.43	1.05	14.58_	13.43	986.3	0.8
氧化矿 N = 14	范围	0.03 ~ 18.58	0.12~13.46	110 ~ 8200	0.18~44.09	0.41 ~ 10.08	14.7~429.2	0.02~9.9
	平均	2.60	7.18	1 66 1	12.55	3.72	127.0	0.9
	σ	4.64	5.34	2.15	16.71	2.97	157.7	2.7

岩石中 Zn/Cd 和 Pb/Cd 比表明,铅、锌、镉在 原生矿和氧化矿中配分具有明显差别。原生矿中 的 Zn/Cd (542.59)高于氧化矿中的 Zn/Cd (127.02),这可能是因为 CdS 和 ZnS 同为闪锌矿 型,四面体配位,而 CdO 为氯化钠型,配位数为 6, ZnO 则仍是四面体配位,由于化学和结晶化学的 差异导致了 Zn、Cd 在原生矿和氧化矿中配分的不 同(当与硫化合时,锌与镉共生,而与氧化合时则 锌镉分离)。Zn/Cd(原生矿)高于 Zn/Cd(氧化 矿),说明氧化环境中镉更容易在氧化矿中富集, 而锌更容易被氧化析出到环境中。原生矿中 Pb/ Zn(0.6)低于氧化矿中 Pb/Zn(0.9),说明氧化环境 中铅比锌易于在氧化物中富集,而锌比铅更容易 被氧化析出到环境中(表 1)。

矿区所有铅锌氧化矿体明显富集 Cd。架崖 山矿段灰岩型氧化矿中,Cd 含量最高,尤其富集 在低铁灰岩型氧化矿中^[10]。但在地表砂岩型氧 化矿石中,Cd 含量有所降低,可能是矿石遭受强 烈氧化并被雨水淋失所致。Cd 主要富集在高菱 锌矿矿物的氧化矿中,可能是因为硫化物氧化后, Cd 即从闪锌矿中析出,形成粉末状、薄膜状方硫 镉矿沉淀,多数进入到菱锌矿中富集。EDS 能谱 定量分析结果(图 2)表明,氧化矿中菱锌矿含量为 95.60%时,镉的含量高达到 0.82%。在硫化矿矿 物中,闪锌矿是镉等重金属有毒元素的主要载体矿 物中,闪锌矿是镉等重金属有毒元素的主要载体矿 物^[11]。Cd 在闪锌矿中含量最高,可达 1.85 %^[12], 但是闪锌矿不同程度富集在原生矿石中,因此原生 矿中镉的总体平均含量不如氧化矿高(表 1)。





原生矿石在遭受氧化过程中,碳酸盐岩逐渐 被溶滤, CaO 除形成石膏外,大量流失。SiO2含量 相对提高, Al2O3也有所富化,局部 w(Al2O3)达 7.62%, MnO2也轻度富集(表 2)。北厂和架崖山 矿体氧化带下段因矿石受强烈氧化,随着 CaO 的 淋失,存在大量锌形成的氧化矿物如水(菱)锌矿 成倍富集。

氧化矿中 Zn、Cd 表现出正相关关系, R =0.63,这进一步说明了 Cd 富集在菱锌矿中;而 Cd 与 Ca 却表现出负相关关系, R = -0.40。这说明 氧化矿中 Cd 的富集和 Ca 的氧化淋失是同时进行 的,也可能与 Cd 对 Ca 的类质同象代替有关^[13] (图 3), Cd 与 Pb、Fe 无明显相关关系,这表明在主 成岩阶段, Cd 与 Pb、Fe 无共生关系。 表 2 表层岩石主成分分析结果(w_B/%)

Table 2. The main component analysis in shallow surface rocks

		原生矿			氧化矿				
样品	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	样品	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
JYR001	3.83	1.4	78.52	3.46	JYR003	5.52	0.2	61.28	2.11
JYR002	8.25	0.28	59.43	2.88	JYR004	2.22	0.23	68.18	2.76
JYR005	31.01	1.65	19.14	1.95	JYR007	29.02	0.3	2.92	0.2
JYR006	18.99	0.67	42.23	3.66	JYR010	15.66	0.84	23.11	3.75
JYR008	10.75	0.27	62.12	2.98	JYR012	1.29	0.38	16.45	1.41
JYR009	28.9	0.25	17.75	1.03	JYR013	9.45	0.19	37.56	2.04
JYR011	29.02	0.3	2.92	0.2	BCR002	2.48	0.72	65.44	5.76
BCR001	28.31	8.71	22.23	1.76	BCR006	17.83	6.67	12.39	1.47
BCR003	18.7	1.66	0.49	0.2	BCR008	0.63	0.12	17.63	1.28
BCR004	9.53	0.1	1.22	0.16					
BCR005	13.94	0.05	1.05	0.13					
BCB007	14 2	0.17	0 43	0.62					



Cd-Ca in oxidized ore.

3.2 淋滤实验

岩石表面的水-岩作用是矿物质参与化学反应的重要过程,对矿物质溶解、沉淀及吸附作用等 有重要作用^[14, 15],天然雨水淋滤作用是水-岩作 用的重要方式,室内淋滤实验是为了揭示 Cd 从矿 石中自然淋出、迁移规律。

设计的实验步骤:A.采用温控加热板加热烧 瓶中事先准备好淋滤液(超纯水)形成蒸汽;B.蒸 汽经过冷凝管形成水滴,水滴淋滤加有 400 g(粒 径为 40 目)样品的玻璃管柱;C.管柱中淋出液经 过双层滤纸过滤后再返回到加热烧瓶;D.在淋滤 过程中还通过空气泵向玻璃管柱中导入空气,加 速矿石在水-岩作用下的氧化速率。实验意在模 拟天然雨水的自然淋滤过程。

用相同的两套淋滤装置(图4)对2个被部分氧 化的矿石样品 JD264 和 JD265 分别进行淋滤实验, 每天连续淋滤 12 h,每4 d 取出一次淋出液样品,经 过 20 d 后,共采集 10 个样品。取出的滤出液及时 测定其 pH值,并用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤。 滤出液用于离子色谱和微量元素分析。



图 4 淋滤实验装置图 Fig. 4. Leaching experiment apparatus

淋滤实验结果(表 3)表明,滤出液 pH 值无明 显变化,保持在弱碱性范围,pH = 7.2~8.5。矿石 中硫化物很容易被氧化淋滤出,在淋滤实验进行 的第 4 天,大量硫化物被氧化淋滤出,滤液中 SO²-浓度高达 1500 mg/L,滤液开始变浑浊,并伴

万方数据

随刺鼻性气味产生。随着实验进行, SO²-浓度并 不继续攀升, 而保持在 1500 mg/L 这个稳定浓度 范围, 推测与滤出液中硫酸盐沉淀有关, 或者是因 加热造成硫的氧化物逸出的缘故。滤出液中 CI-一直随淋滤时间呈增长趋势。主要金属元素铜、 锌、镉、铅、锰随着反应时间增加反而有所降低, 可

能是在偏碱性条件下,滤出液趋于过饱和而发生 沉淀,或者被滤液中沉淀物包裹有关(图 5)。滤 液中 Zn/Pb、Pb/Cd 均随时间增加而降低,表明滤 液中元素发生沉淀或者被沉淀物包裹的能力如 下:Zn > Pb > Cd。两个岩石样品滤出液中 Zn 与 Cd 均呈指数相关关系(图 6)。

Table 3. Analytical results of leaching test 样 品 JP264 JP265 淋滤时间/d 4 8 12 16 20 4 8 12 16 20 7.7 7.5 7.2 7.9 7.4 8.5 7.2 7.5 7.6 8.2 pН $\rho(SO_4^{2-})/(mg/L)$ 1527.7 1329.7 1322.3 1539.1 1624.7 1122.6 1336.3 1403.8 1739.3 1755.9 $\rho(Cl -)/(mg/L)$ 3 41.9 5.9 14.8 18.9 27.5 108.1 6.1 3.5 22.6 $\rho(Cu)/(\mu g/L)$ 22.2 25.8 18.4 4.6 3.4 12.6 15.9 14.2 17 10.8 $\rho(Zn)/(\mu g/L)$ 247.2 77.4 48.7 13.7 77.4 21.6 53.7 34.8 1412 14 $\rho(Cd)/(\mu g/L)$ 16.3 15.7 13.3 2.3 2.1 1.7 1.9 1.4 17.1 12.1 ρ(Pb)/(μg/L) 16.2 15.1 2.8 4.6 6.1 20.9 9.3 6.7 4.3 2.9 $\rho(TI)/(\mu q/L)$ 38.7 8.3 4.9 20.3 41.8 61.4 71.3 9.5 7.3 10.4 $\rho(Mn)/(\mu g/L)$ 10.2 108.2 28.2 0.8 12.5 10 9.6 9.5 6.5 1.3 Zn/Pb 5.1 11.8 5.7 15.3 7.8 67.6 8.3 7.3 3.2 4.7 Pb/Cd 7.2 7.2 1.7 2.4 4.3 1.2 0.6 0.4 0.3 0.2

表3 淋滤实验分析结果







本实验和 Frenay^[16]所作淋滤实验的研究结 果相似。不同之处在于本实验是以近中性条件下 超纯水作为淋滤液,而后者是以添加了酸性到碱 性不同物质作为淋滤液,这导致了滤出液中滤出 元素含量的差异。前者滤出效果明显优于后者。 本淋滤实验证明,即使在有限时间的水-岩反应 (淋滤作用)条件下,矿石也可以很快被氧化、溶 解,并释放出大量镉。倘若在自然环境中微生物 的作用下,由镉元素滤出导致的环境污染将可能 更为严重。

3.3 矿区镉的潜在环境危害

金顶矿区属澜沧江水系, 沘江从金顶矿区的 西部边缘流过, 然后由北向南汇入澜沧江。金顶 矿区三面环山, 地势陡峻, 地形切割深(平均 1000 m以上), 易于汇水, 地表水汇集迅速, 降水以 地表径流为主。特别是在雨季, 大量富镉废石、矿 渣等被迅速带入南大沟, 再汇入沘江, 镉等重金属 元素以悬移和底泥机械推移(搬运)为主要形式向 下游迁移。在一定的水化学条件下, 这些悬移质 和底泥沉积物可以释放出镉^[17],在较大流域范围 内造成生态环境污染。

矿区富镉矿物颗粒(主要成分为菱锌矿、针 铁矿、方镉矿等)可以沿沘江向下长距离迁移 (如在离矿区 23 km 远的下游沉积物中,仍发现 镉含量高达 153.74 mg/kg),并在水力作用减缓 到一定程度时沉积下来(图7)。镉在水体中大 致以水溶态、悬浮态和沉积态等形式存在。沘 江水体中镉的含量在不同河段变化很大。沘江 上游区域不受金顶矿区影响,水溶态镉含量比 较低,仅为1.7 ug/L,水体中悬浮物中镉(悬浮 态)为 9.78 mg/kg, 沉积物中镉(沉积态)为 4.87 mg/kg。由于金顶矿区镉的大量输入, 沘江 受污染河段(W4,W5,W6,W7,W8)三种形态镉 的含量都迅速增加,并保持在一个高含量水平 (表 4)。水体中溶解态镉平均值为 15.7 μg/L, 悬浮物中镉平均值为 49.3 mg/kg, 沉积物中镉平 均值为 203.7 mg/kg。在支流溪水的稀释作用 下,由于水体悬浮态和沉积态镉的解吸-释放作 用^[18, 19],水溶态镉含量仍距高不下,远超出世界 卫生组织(WHO)公布的饮用水标准^[20](3 μg/L) 和我国农田灌溉水质标准(5 μg/L)^[21],直接威 胁到矿区附近乃至下游居民的饮用水和农田灌 溉安全。







表4 沘江水体沉积物中镉含量

Table 4. Cadmium contents in sediments of the Bijiang River

形态	W 1	W2	W3	W4	W 5	W6	W7	W8
水溶态(µg/L)	1.7	3.0	6.2	17.9	18.5	11.6	18.2	12.3
悬浮态(mg/kg)	9.8	16.3	28.3	51.6	48.3	39.9	63.2	43.7
沉积态(mg/kg)	4.9	13.5	77.2	94.2	254.1	210.1	218.9	241.1

4 结 论

Zn、Cd 地球化学性质的差异导致了二者在原 生矿和氧化矿中的不同地球化学配分, Zn/Cd(原 生矿)高于 Zn/Cd(氧化矿),表明氧化环境中镉更 容易在氧化矿中富集,而锌更容易被氧化析出到 环境中。氧化矿中 Cd 的富集和 Ca 的氧化淋失是 同时进行的,并且还可能与 Cd 对 Ca 的类质同象 代替有关。

淋滤实验表明矿区氧化矿石可以很快被氧 化或者被溶解并释放出大量镉等有害元素,滤 出元素可以迅速发生沉淀或被沉淀物包裹,其 能力表现为 Zn > Pb > Cd。水-岩作用下,矿区岩 石、矿物的自然风化极易造成当地水系统中镉 污染。

金顶矿区矿业活动可加速岩石、矿物的风化, 导致更多 Cd 等重金属元素释放到表生环境中,如 矿区大量矿山酸性排水和富镉颗粒物在水动力作 用下迅速排到沘江,给沘江流域甚至澜沧江造成 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,势必对当地乃至整个沘江流域造 成更严重生态环境灾难。

参考文献:

- Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Cadmium [R]. Washington: U S Department of Health and Human Services, 1999.
- Leach D L. Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits [A]. du Bray E A. Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models [C]. Washington: Dept of the Interior, U S Geological Survey, 1995.
- [3] Chi G, Qing H, Xue C, et al. 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]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89 (1/3): 57-60.
- [4] Jiang S-Y, Liao Q-L, Zhao K-D, et al. Mineral chemistry of Cd-rich sphalerite from the giant jinding Pb-Zn deposit, Yunnan, China[J]. Lithos, 2004, 73 (1/2): 52-52.
- [5] Bai J, Wang C, Na R. Geology of the Jinding Pb-Zn deposit in Yunnan [J]. Miner Depos, 1985, (4): 1-10.
- [6] Xue C, Chi G, Chen Y, et al. Two fluid systems in the Lanping basin, Yunnan, China Their interaction and implications for mineralization [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89 (1-3); 436-439.
- [7] Xue C, Zeng R, Liu S, et al. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31 (1-4); 337-359.
- [8] 艾志敏. 浅析沘江水体污染[J]. 云南环境科学, 2002, (3): 58-61.
- [9] 赵明. 兰坪铅锌矿对沘江的污染及对策[J]. 大理科技, 1990, (1): 46-48.
- [10] 云南省地质矿产局第三地质大队八分队、云南省兰坪县金顶铅锌矿详细勘探地质报告(上)[R].大理:云南省地质矿产局第三地 质大队、1984.
- [11] 叶霖,潘自平,李朝阳,等. 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.
- [12] 涂光炽. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [13] 李航,肖唐付,何立斌,等. 镉的表生环境地球化学效应[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(增刊) 84-86.
- [14] Brown G E. Surface science How minerals react with water[J]. Science, 2001, 294 (5540): 67-69.
- [15] Brown G E, Henrich V E, Casey W H, et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99 (1): 77-174.
- [16] Frenay J. Leaching of oxidized zinc ores in various media[J]. Hydrometallurgy, 1985, 15 (2): 243-253.
- [17] Al-Abed S R, Hageman P L, Jegadeesan G, et al. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste[J]. Science of The Total Environment, 2006, 364 (1-3); 14-23.

- [18] Nash J T. Hydrogeochemical Investigations of Historic Mining Districts, Central Western Slope of Colorado, Including Influence on Surface-Water Quality [R]. Washington; Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2002.
- [19] Piatak N M, Seal R R, 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]. Applied Geochemistry, 2004, 19 (7): 1039-1064.
- [20] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality[M]. Geneva: World Health Organization, 2004:317-319.
- [21] GB5084-92, 中华人民共和国国家标准农田灌溉水质标准[S].

GEOCHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL EFFECT OF CADMIUM IN JINDING PB-ZN DEPOSIT OF YUNNAN

LI Hang^{1,3}, YE Lin², XIAO Tang-fu,¹ PAN Zi-ping^{2,3}, HE Li-bin^{1,3}

NING Zeng-ping^{1,3}, SUN Jia-long^{1,3}, PENG Jing-quan^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The Jinding Pb-Zn deposit in Yunnan is rich in cadmium, and mining activity is ready to facilitate cadmium to release into the hypergene ecosystem. Concentration distribution of cadmium varies in different rocks in the mining district. In the host rocks, cadmium concentrations range from 50×10^{-6} to 650×10^{-6} with an average of 310×10^{-6} . In primary ores, cadmium concentrations range from 14×10^{-6} to 2800×10^{-6} with an average at 767×10^{-6} . However, in oxidized ore, cadmium is of highest enrichment, with a range of 110×10^{-6} to 8200×10^{-6} and an average of 1661×10^{-6} . It is shown that the oxidized ore is the main carrier and environmental source of cadmium. The leaching test shows that Pb/Zn ore is susceptible to oxidize and readily releases Cd and other harmful elements. These leached elements in the leachate may be deposited rapidly in the order of Zn > Pb > Cd. As for Cd concentration distribution in the water ecosystem of the Bijiang River, $15.7 \mu g/L$ Cd exists in water, 49.3 mg/L in suspended sediment, and 203.7 mg/L in river sediment. The natural weathering of Cd-rich rocks and minerals presents a potential environmental risk for the aquatic ecosystem of the Bijiang catchment.

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

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

作者 :	李航, 叶霖, 肖唐付, 潘自平, 何立斌, 孙嘉龙, 宁增平, 彭景权, LI Hang,							
	YE Lin, XIAO Tang-fu, PAN Zi-ping, HE Li-bin, NING Zeng-ping, SUN Jia-long							
	, PENG Jing-quan							
作者单位:	李航,何立斌,孙嘉龙,宁增平,彭景权,LI Hang,HE Li-bin,NING Zeng-ping,SUN Jia-							
	long, PENG Jing-quan (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;中国科学院,研究生院,北京,100039), 叶霖,YE Lin(中国科学院,地球化学研究							
	所,矿床地球化学国家重点实验室,贵州,贵阳,550002), 肖唐付,XIAO Tang-fu(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), 潘自平,PAN Zi-							
	ping(中国科学院,地球化学研究所,矿床地球化学国家重点实验室,贵州,贵阳,550002;中国							
	科学院,研究生院,北京,100039)							
刊名:	矿物学报 <mark>ISTIC PKU</mark>							
英文刊名:	ACTA MINERALOGICA SINICA							
年,卷(期):	2007, 27(2)							
引用次数:	6次							

万方数据

子林雄拉

参考文献(21条)

1. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological Profile for

Cadmium 1999

2. Leach D L Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits 1995

3. Chi G.Qing H.Xue C 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 2006(1,3)

4. Jiang S-Y. Liao Q-L. Zhao K-D Mineral chemistry of Cd-rich sphalerite from the giant jinding Pb-Zn

deposit, Yunnan, China 2004(1-2)

5.Bai J.Wang C.Na R Geology of the Jinding Pb-Zn deposit in Yunnan 1985(4)

6. Xue C. Chi G. Chen Y Two fluid systems in the Lanping basin, Yunnan, China-Their interaction and

implications for mineralization 2006(1-3)

7. Xue C. Zeng R. Liu S Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb

deposit, western Yunnan, South China: A review 2007(1-4)

8. 艾志敏 浅析沘江水体污染[期刊论文]-云南环境科学 2002(3)

9. 赵明 兰坪铅锌矿对沘江的污染及对策 1990(1)

10. 云南省地质矿产局第三地质大队八分队 云南省兰坪县金顶铅锌矿详细勘探地质报告(上) 1984

11. 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[期刊论文] • 岩石矿物学杂志 2005 (4)

12. 涂光炽 分散元素地球化学及成矿机制 2003

13. <u>李航</u>. 肖唐付. 何立斌. <u>孙嘉龙</u>. <u>宁增平</u>. <u>彭景权</u> [編的表生环境地球化学效应[期刊论文]-<u>矿物岩石地球化学通报</u> 2006(z1)

14. Brown G E Surface science-How minerals react with water 2001(5540)

15 Brown G E Henrich V E Casey W H Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous

solutions and microbial organisms 1999(1)

16. Frenay J Leaching of oxidized zinc ores in various media 1985(2)

17. Al-Abed S R Hageman P L Jegadeesan G Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy

metal release from mineral processing waste 2006(1-3)

18. Nash J T Hydrogeochemical Investigations of Historic Mining Districts, Central Western Slope of

Colorado, Including Influence on Surface-Water Quality 2002

19. Piatak N M. Seal R R. 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

2004(7)

20. World Health Organization Guidelines for drinking-water quality 2004

21.GB 5084-1992.农田灌溉水质标准

相似文献(10条)

1.学位论文 赵宇鎬 粤北大宝山含硫化物矿山开发的镉环境地球化学及生态效应——兼论镉在表生系统的环境地球

化学表现 2006

Cd是地球表生系统中毒性强且致病浓度极低的环境污染物之一。随着人类活动的加剧,Cd的自然地球化学循环被打破,大量Cd进入表生系统并积累 ,威胁着生态环境和人类健康。本研究运用地球系统科学的观点,在全球与(矿山)区域两个尺度上对Cd在表生系统中的环境地球化学行为和生态效应进 行综合论述。主要研究内容包括:评述Cd在地球各圈层系统和整体表生带中的行为规律;实地考察粤北大宝山多金属硫化物矿区的矿山地质背景和存在 的环境问题,采样并进行室内实验分析,解剖该矿区以及下游流域诸介质中Cd的存在形式和迁移转化过程,最后通过污染综合指数法评价矿区流域重金 属危险性,建立矿山区域中Cd的迁移、生物富集和食物链传播途径。 本研究取得如下理论认识和结论:(1)Cd是水迁移性元素。水圈向其他圈层紧 密渗透的特点,使其成为Cd在各圈层间运移和向其他圈层输送的主要途径,也是Cd与其他圈层相互作用的主要介质。水体中Cd的地球化学行为和效应与 形态密切相关。自然状态下,水圈中Cd含量很低,但受人为排放的强烈影响下,可形成局部的高浓度水体。大气中Cd以人为来源为主,并以气溶胶的形 (2)Cd在土壤圈中的受土壤pH、Eh、土壤有机质、磷酸根、CEC、土壤微生物、其他外源重金属和有机物等多种因素的共同作 式存在于大气圈中。 用。Cd与土壤颗粒的吸附和解吸,是控制Cd土壤行为和生态效应的重要因素。Cd在土壤剖面中的迁移行为可能受其自身性质、土壤使用方式和污染历史 等因素的共同制约。Cd在生物圈中的迁移循环强烈受到人类干预。生存于各种环境介质中的生物(包括人类),通过生物作用从环境中获取Cd,并使Cd通 过食物链向高级方向转移。Cd对生物圈的最大的影响是毒性。 (3)粤北大宝山矿区是地球系统中原生的Cd高异常区。矿山的开发,加剧了Cd对矿区 周边和下游地区生态的影响。 (4) 大宝山矿区铁龙拦泥坝排放的酸性废水是流域污染的最主要来源。流域地表和地下水体都已明显酸化,并受到重 金属复合污染。主要地表水体阴离子中S042-含量最高。在普遍高酸性的流域环境中,水体污染程度与距离源头远近和水流稀释程度有明显关系:流域中 铁龙坝排水及其支流为重度污染,其余水体为轻度~中度污染。水体中Cd的主要归宿为沉积物、土壤。 (5)大宝山流域十壤表十和纵深剖面都存在 严重Cd污染。从上游至下游的表土中,可交换态Cd含量有所下降,但总量未见明显下降:纵深剖面中随深度Cd含量未见明显衰减,可能与土壤母质本底 ,土壤使用方式和污染历史有关。流域剖面中酸可溶解态Cd含量超过土壤环境二级标准,潜在生物危害性较高。 (6)大宝山流域不同类型土壤中 Cd形态分布差异较大: 尾砂剖面中,铁锰氧化态最高,残渣态最少,酸可溶解态含量很高; 受人为扰动较小的草地剖面中,剖面中主要以残渣态和铁锰 氧化态存在,有机态和可交换态含量最低,但酸可溶解态在剖面各层含量均为2.0mg/kg左右,潜在生态危害不容忽视; 稻田土中,铁锰氧化态含量最高 且比例稳定,有机态和可交换态含量均很低,但上坝剖面中可交换态随深度略有增加,而陈公湾中趋于0,可能与酸性水灌溉有关;受矿山酸性排水影响 的土壤中土壤Cd活性较高,未受酸性水影响的土壤中Cd活性较低。 (7)大宝山流域水体、土壤、植物和居民都受到严重的重金属复合污染,其中水 体和土壤中最严重污染元素为Cd,植物中主要污染元素为Pb、Cr和Cd。流域居民由于长期饮用和使用污染的地下水和地表水,食用受污染的动植物,癌 (8) 大宝山流域中Cd的环境地球化学传播途径为:流域中的主要污染源为高含Cd矿石(特别是铅锌矿体)和湿热 症、皮肤病、肝腹水等病较为普遍。 条件下表生作用产生的酸性废水,毒害元素在流域中的迁移转化总体来说是矿山物质向下游地区的搬运过程,该过程导致矿区周围及下游地区环境中重 金属显著积累,水体中重金属浓度增加,生态压力不断加剧,并以食物链的方式进入植物和动物体内,通过多种途径进入人体。主要创新点包括: (1)运用地球系统科学的观点,突出了学科交叉和系统整体性,从全球与(矿山)区域两个尺度,评述Cd在表生系统中的环境地球化学行为和生态效应。

(2)选取大宝山多金属矿区流域为研究区域,揭示湿热环境中Cd在区域中的跨介质迁移和转化过程,指出流域中Cd的环境地球化学传播途径。
 (3)剖析大宝山流域土壤纵向剖面上Cd的形态和分布,指出纵深剖面中随深度Cd含量未见明显衰减,可能与土壤母质本底,土壤使用方式和污染历史有关。

2. 期刊论文 崔邢涛. 宋泽峰. 栾文楼. CUI Xing-tao. SONG Ze-feng. LUAN Wen-lou 冀东表层土壤中镉的环境地球化

学基线 -现代地质2008, 22(6)

以土壤环境地球化学研究为主线,以冀东地区13472 km2为研究区域,将土壤重金属污染元素镉的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合,建立 区域土壤环境地球化学基线,选用合适的判别指标判识自然作用过程与人类活动过程对土壤环境的影响.通过对3287个样品的镉含量的统计分析,结果表明 ,冀东地区表层土壤中镉的基线值为0.073 mg/kg,镉元素含量大于0.230 mg/kg的样品可能遭受人为污染的影响.地质累积指数分析结果显示,冀东地区 49.0%的表层土壤未受镉污染,47.6%的表层土壤在无污染与中度污染之间,2.1%受中度污染,1.2%的表层土壤介于中度污染到强污染之间,只有1%受强污染 .污染程度指数分析则显示,冀东地区94.5%的表层土壤未受到镉污染,98.8%的表层土壤污染程度小于2,总污染程度小于0,即总体未受到污染.

3. 期刊论文 <u>李航</u>. 肖唐付. 朱长生. 何立斌. 宁增平. 谭显龙. 双燕. 杨菲. LI Hang. XIAO Tang-fu. ZHU Chang-sheng. HE Li-bin. NING Zeng-ping. TAN Xian-long. SHUANG Yan. YANG Fei 金顶矿区固体废弃物中镉的环境地球化学研究

-中国矿业大学学报2008,37(6)

以云南金顶铅锌矿区固体废弃石和尾矿为研究对象,采用ICP-MS(Thermo X-Series)主要测试了矿区废石堆和不同堆积年限尾矿库样品中危害元素 Cd的含量,采用X-射线粉晶衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜及能谱分析仪(SEM-EDS JSM-6460 LV/EDAX)及1 000倍电子荧光显微镜(01ympus BX-51),分析了 固体废弃物中矿物相组成.结果表明:跑马坪采场的废弃石具有较低的Cd含量,而北厂、架崖山采场的废弃石具有较高的Cd含量;尾矿表层溶解氧丰富,属氧 化环境,其Cd含量较高;在尾矿剖面中层,尾矿孔隙水中的氧气浓度下降,尾矿氧化受到制约,其Cd元素浓度受到明显控制;而剖面底层中尾矿明显富集Cd等 重金属,可能是因为在底层还原环境下形成次生矿物富集所致.

4. 期刊论文 王济. 王世杰. 欧阳自远. WANG Ji. WANG Shi-jie. OUYANG Zi-yuan 贵阳市表层土壤中镉的环境地球化学

基线研究 -环境科学2007,28(6)

以土壤环境地球化学研究为主线,以贵州省贵阳市8 046 km2为研究区域,将土壤重金属污染元素镉的空间分布规律与环境地球化学机理研究相结合,建立区域土壤环境地球化学基线,选用合适的判别指标判识自然作用过程与人类活动过程对土壤环境的影响.通过对487个样品的镉含量的统计分析,结果表明,贵阳市表层土壤中镉的基线值为0.068 mg/kg,镉元素含量大于1.010 mg/kg的样品可能遭受人为污染的影响.地质累积指数分析结果显示,贵阳市40%的表层土壤未受镉污染,19%的表层土壤在无污染与中度污染之间,14%受中度污染,19%的表层土壤为于中度污染到强污染之间,7%受强污染,1%的表层土 壤介于强污染到极强污染之间.污染程度指数分析则显示,贵阳市57.9%的表层土壤未受到镉污染,镉的污染程度最大为12.1,96%的表层土壤污染程度小于

5. 期刊论文 李航. 肖唐付. 何立斌. 孙嘉龙. 宁增平. 彭景权 镉的表生环境地球化学效应 -矿物岩石地球化学通报

2006, 25(z1)

镉(Cd)是一种分散元素,在地壳的丰度值仅为0.2×10-6,但在各种环境介质中分布很广,目前发现的镉矿物有11种,常见与锌矿和多金属矿共生.在表生地球化学条件下,镉容易释放到表生环境中,造成镉的环境危害.本文从矿山环境的角度,从其毒理学特征、致毒机理、化学形态和环境效应的关系侧重分析了镉的基本化学性质、氧化与分解、迁移形式,以及表生环境中风化作用对镉污染的特殊贡献,阐述了镉的表生环境效应.

6. 期刊论文 何邵麟. 龙超林. 刘应忠. 黄道光. 袁义生. 易生伟 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题 -

贵州地质2004,21(4)

镉(Cd)是对人体有害的微量元素、镉含量过高会给动植物带来危害,镉过量可导致人体多种疾病或中毒死亡.本文综述了镉的化学性质及其在自然界的 分布规律、存在形式及生物地球化学效应,利用区域化探扫面成果资料,特别分析了贵州地表覆盖的土壤和水系沉积物等介质中镉的地球化学分布特征.研 究表明,贵州的镉主要分布在碳酸盐岩及其风化的土壤和沉积物中,镉的高含量异常与中低温热液成矿作用中的锌和有机物含量密切相关.镉的化学结合形 态有多种,但以可溶态和可交换态形式存在的镉才能具有生物地球化学效应.贵州应重视和防止镉及汞、砷、铅、铊等生命有害元素发生"化学定时炸弹 "的可能性.

7. 期刊论文 张建新.鲁江. 邢旭东. Zhang Jianxin. Lu Jiang. Xing Xudong 基于ARIMA模型的洞庭湖第四纪沉积物中

镉演化及意义 -地学前缘2008,15(5)

在对洞庭湖区沉积物钻探取样的年代学和地球化学研究基础上,分别建立第四纪和全新世时期Cd和Cd/Ca的时间序列演化ARIMA模型,并据模型的拟合 值及未来预测值对区域地球化学环境中Cd的演化规律进行了探讨,结果显示区内Cd的演化有较显著的周期性一环境地球化学旋回,与气候多次冷暖的交替 有关;沉积物Cd/Ca受气候环境等控制,分析该比值的变化规律可推测区域环境地球化学的演变历史;Cd和Cd/Ca两者的变化基本同步,说明该区Cd的演化主 要为自然演化:未来30年内沉积层的Cd含量仍有逐渐增高的趋势,之后转为降低.从本区环境地球化学指标的时间变化规律及其与全球环境变化的相关联中 说明自然条件是区域镉等元素沉积的主控因素.

8. 期刊论文 夏学齐. 陈骏. 廖启林. 季峻峰. 田庆久. 吴昀昭. XIA Xue-qi. CHEN Jun. LIAO Qi-lin. JI Jun-feng. TIAN

Qing-jiu.WU Yun-zhao 南京地区表土镉汞铅含量的空间统计分析 -地球化学2006,35(1)

在南京城区和周围郊区近 2 500 km2的区域内,采集了 670个表层土壤样品,分析了 Cd、 Hg、 Pb等重金属含量.在 ARCGIS等地理信息系统软件的支持下,用地统计学等空间分析方法,分析了数据的概率分布特征、空间自相关特征以及变异函数特征.结果表明,研究区内表层土壤中 Cd、 Hg、 Pb等重金属元素平均含量显著高于其全国平均水平;并且不同的元素具有不同的空间自相关特征;变异函数分析显示, Cd和 Hg的分布具有明显的空间异质性,而 Pb的方向性不明显.元素空间分布特征的研究对研究污染源和污染扩散具有一定指示和引导作用.

9. 学位论文 侯佳渝 汉源唐家铅锌矿周边农田土壤重金属元素的环境地球化学研究与环境评价 2006

本文对汉源唐家铅锌矿矿山周边的农田土壤进行了详细的环境地球化学研究。对土壤中的铅、锌、镉、镍、铜、银几种元素进行了总量分析;并且 采用连续提取法对铅、锌、镉、镍、铜五种主要污染元素进行了形态分析;通过相关性研究确立了各污染元素含量间、污染元素与污染源间、元素各形 态同的内在联系。通过地质累积指数法、内梅罗指数法和潜在风险评价指数法对该地区农田土壤质量做出评价。本文共取得了以下结论。 1. 唐家 铅锌矿周边的农田土壤受到铅、锌、镉三种元素的严重污染。并且这三种元素总量有极高的正相关性,证明了污染源的一致性。 2. 土壤中铅、锌 、镉三种元素的含量随采样点离铅锌矿、运矿公路的距离增加而降低,证明铅锌矿的开采和运输对土壤造成了污染。 3. 元素的各结合态分布规律 在A、B两区比较接近,证明了污染源的一致性。但是由于两区阳的差异,分布规律并不完全一致。 4. 土壤中铅、锌、镉三种元素的各结合态同有 显著的相关关系,证明其各形态间能够相互转化。 5. 应用地质累积指数法、内梅罗指数法和潜在生态风险指数法对该地区进行了环境评价。得出 结论,该地区农田土壤已经受到严重污染,污染元素主要有铅、锌、镉。 6. 指出了前人将潜在生态风险评价法应用于土壤环境评价的误区,按照 Hakanson的理论与思路对毒性因子和毒性响应因子做出修正。

10. 学位论文 刘长征 长江源区环境地球化学特征及某些元素超标现状评估 2005

长江作为我国第一大河,其源头的环境地球化学属性不仅是该区生态环境的决定性影响要素之一,而且对中下游沿江两岸区域的土壤和水体属性也 会有着不同程度的影响。因此,研究长江源区的环境地球化学特征及某些元素异常,可以初步对长江源区的环境质量从环境地球化学的角度进行评价、 了解长江流域Cd等重金属异常的成因,为长江源区的科学开发提供依据。 本文从区域环境地球化学的角度对青海省33种元素进行了综合处理;结 果显示,长江源区有害元素形成了大面积高值区,从形成的规模、强度上都成为了最令人担忧的环境地球化学问题区;同时以长江源区异常查证的部分 岩石、土壤、水系沉积物样晶数据为依据,对长江源区商值区有害元素超标进行分析研究,讨论了长江源区环境地球化学特征以及Cd等重金属的来源 ,初步对其土壤环境质量进行了评估。 长江源头沱沱河地区巨大高强的铅-锌-镉地球化学块体以及从环境尺度圈定的大片超标区,都说明长江源 区的生态环境形势不容乐观,属于较为严重的环境地球化学问题区,值得引起所有人高度重视。 本文认为富含Cd等重金属的矿产、岩体及地层等 特殊地质体的风化侵蚀可引起Cd的高异常,造成沿近分布的Cd等重金属屏常,而蕴涵众多铅锌矿矿床的铅锌镉地球化学块体,其成矿地层岩石中富集的 龋、铅、砷、应是长江源自然环境中镐、铅、砷的主要来源。岩石、水系沉积物、土壤三介质对比研究证明区域水系沉积物数据可以用于区域原生环境 质量评价,它们之间的差异主要是量级和范围大小造成的,而不影响对一个区域环境属性的评估。

引证文献(6条)

1. 李航. 肖唐付. 谭显龙. 刘东. 蒋子阳. 郑珺. 石高扬 云南金顶超大型铅锌矿区尾矿中Cd的形态分析[期刊论文]-地球

与环境 2009(2)

2. 李航. 肖唐付. 朱长生. 何立斌. 宁增平. 谭显龙. 双燕. 杨菲 金顶矿区固体废弃物中镉的环境地球化学研究[期刊论

文]-中国矿业大学学报 2008(6)

3. 李瑞萍. 王安建. 曹殿华. 王高尚. 李以科. 耿诺 滇西沘江流域水体中重金属元素的地球化学特征[期刊论文]-地质

通报 2008(07)

4. <u>李航</u>. 肖唐付. 朱长生. 何立斌. 宁增平. 李大华. <u>双</u>燕. 谭显龙 云南金顶超大型铅锌矿区水系沉积物中镉的形态分析 [期刊论文]-矿物岩石 2008(02)

5. 廖启林. 黄顺生. 林仁漳. 范迪富. 金洋. 朱伯万 长江下游富镉土壤元素分布特征及其污染修复试验[期刊论文]-中

6. <u>李航. 肖唐付. 双燕. 何立斌. 宁增平. 孙嘉龙. 彭景权. 李大华. 朱长生</u> 云南金顶超大型铅锌矿区镉的水地球化学研 <u>穷</u>[期刊论文]-地球化学 2007 (06)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_kwxb200702019.aspx

下载时间: 2009年12月15日