

金顶矿区固体废弃物中镉的环境地球化学研究

李航^{1,2}, 肖唐付¹, 朱长生², 何立斌^{1,3},
宁增平^{1,3}, 谭显龙², 双燕², 杨菲^{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. 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: 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(Olympus 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。

关键词: 镉; 固体废弃物; 环境地球化学; 金顶铅锌矿床

中图分类号: X 53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1964(2008)06-0791-06

Environmental Geochemistry of Cadmium in Solid Wastes at Jinding Mine Area

LI Hang^{1,2}, XIAO Tang-fu¹, ZHU Chang-sheng², HE Li-bin^{1,3},
NING Zeng-ping^{1,3}, TAN Xian-long², SHUANG Yan², YANG Fei^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China; 2. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China;
3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The toxic element, Cadmium was mainly analyzed by ICP-MS(Thermo X-Series) in waste rocks and tailings from Jinding mine area in Yunnan, China. X-ray diffraction by polycrystals, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry (SEM-EDS JSM-6460 LV/EDAX) and electron fluorescence microscopy($\times 1\,000$)(Olympus BX-51) were taken to study the mineral phases of solid wastes. The results show that the waste rocks present low concentrations of Cd derived from sulfide primary ores at Paomaping mining site, but show higher Cd contents at Beichang and Jiayashan mining sites due to elevated Cd contents derived from oxidized ores. The top layers of tailing profile are rich in dissolved oxygen, and present high Cd concentration. In the middle layers of tailing profile, the concentration of oxygen is low in pore water to limit the oxidization of tailings, thus the contents of Cd are controlled by dissolved oxygen. At the bottom layers of tailing profile, Cd seems to present elevated concen-

收稿日期: 2008-01-02

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTC 2008BB7326); 科技部国家科技支撑计划项目(2006BAC09B04); 中国科学院“西部之光”项目(2006)

作者简介: 李航(1977-), 男, 重庆市人, 工程师, 博士研究生, 从事矿山环境地球化学方面的研究。

E-mail: lihangcq@163.com Tel: 023-86556321

trations attributable for occurrences of secondary minerals under the reductive conditions.

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

至上世纪 60 年代日本发生震惊世界的第二公害病“痛痛病”中毒事件以后,镉的环境污染问题引起了世人的普遍关注。20 世纪 80 年代以来,北美、北欧和东亚等国相继出现了因铅锌矿山的不合理开采造成的镉生态环境污染问题,再次引起了世界各国科学工作者对镉污染的重视^[1]。通常情况下,镉往往与铅锌矿伴生,并且多以废弃物在矿区附近堆积,在表生作用下,镉易释放出来污染生态环境^[2]。在地表作用下,尾矿或废石堆中的有害元素可进入表生地球化学循环^[3],在水系、土壤、植被或大气中发生迁移、富集^[4-5],进而对矿区乃至整个矿区流域造成生态环境危害。金顶超大型铅锌矿区固体废弃物中镉的环境地球化学研究是针对污染源的研究,是认识 Cd 表生环境行为的第一步和基础,为矿区 Cd 污染防治与环境治理提供了理论依据。

1 研究区概况

金顶铅锌矿区(E:96°58'~99°38',N:26°00'~27°05')矿床位于云南省西北部怒江傈僳族自治州,兰坪白族、普米族自治县金顶地区。研究区处于横断山脉南端的山谷地带,海拔在 2 240 m 以上。矿区三面环山,地势陡峻,易于汇水,只有一面出口的瓢形、斗形或颈瓶状、喇叭状的山谷,是形成泥石流等地质灾害的多发区。该矿床在大地构造单元上位于兰坪-思茅中、新生代盆地的北部,属于藏滇缅罗字型构造体系东支中段偏北,三江南北向构造体系的复合部位。矿区内地质构造发育,SN 向沘江断裂、NNW 向断裂、NE 向木里—丽江超壳深大断裂以及 EW 向大断裂在此交汇。兰坪盆地为中新生代盆地,盆地内出露地层主要为三叠系、侏罗系、白垩系、古近系以及新近系地层组成。

金顶铅锌矿床于 1957 年被发现,目前已探明 Pb-Zn 控制储量 1 500 万 t,成矿总金属量大于 2 200 万 t*,矿床规模为特大型,是中国最大铅锌矿床。矿区共生、伴生有镉,储量达 17 万 t,规模为大型矿床规模^[6]。矿区北厂和架崖山是兰坪矿区的主要矿段,矿石储量占全矿区 91%,金属量占全矿区的 95%。该区长期矿业活动造成的矿山固体废弃物如废石、尾矿直接在本地堆放,积累如山。在汛期暴雨的冲刷下,这些固体废弃物颗粒和被淋滤出的

Cd 等微量元素经南大沟被带入沘江,对生态环境造成了严重的破坏,留下了难以治愈的隐患。据不完全统计,金顶铅锌矿从 1987—1992 年仅 5 a 间共采矿石 31 万 t,其中损失镉超过 0.5 万 t,相当于一个大型镉矿床,镉向环境的释放量相当惊人。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

样品的采集过程中采用卫星定位仪(GPS)跟踪布点。样品采集于沘江、北大沟、南大沟、北厂、架崖山等矿区废石堆及尾矿库。矿山固体废弃物样品共包括:尾矿库中尾矿样品 13 件(金顶矿区矿石采选冶炼后产生的尾矿砂(不同尾矿库)分别堆放在 2 个大型尾矿库(容量>100 万 m³)和 1 个小型尾矿库中,其中一个小尾矿库被灌满关闭,另外 2 个大型尾矿库继续服务),矿山堆场废矿石样 11 件。矿区固体废弃物样品采集位置如图 1 所示。

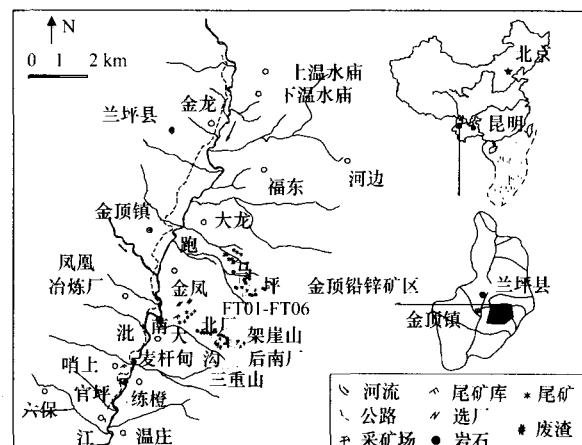


图 1 金顶矿区固体样品采集位置
Fig. 1 Sampling sites in the Jinding mining district

2.2 分析方法

矿区固体废弃物在 25 °C 左右自然风干后,一份保持原样供矿物形态分析,另一份经捣碎后先过 6 mm,再过 2 mm 不锈钢筛,经缩分后用玛瑙研钵磨至 74 μm 备用。

所需试剂:样品分析过程中所用的水为去离子水(18.2 MΩ·cm),所用硝酸、盐酸均由优级纯经亚沸蒸馏纯化,氢氟酸为优级纯。

消解方法:1)称取 0.05 g 于特富龙坩埚内,加酸(1 mL HNO₃+1 mL HF)消解;2)坩埚装瓶后放到恒温箱保持 190 °C 20 h;3)拿出蒸干后连

* 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。

续两次加 1 mL HNO₃ 蒸干, 再加 2 mL HNO₃ 和去离子水至坩埚过半杯位置; 4) 在恒温箱里保持 150 °C 12 h 即可拿出; 5) 在容量瓶内定容至 50 mL 上机待测。矿区固体废弃物中元素分析测试由中国地质科学院国家地质实验测试中心采用 ICP-MS(Thermo X-Series)完成, 其中 Cd 标准液分别采用 0.1 mg/L GBW(E)080401 和 1 mg/L GBW(E)080402 两种标准液, 标准液介质硝酸浓度为 $w(\text{HNO}_3)=10\%$ 。

矿物相分析: 废石和尾矿中矿物相分析由 X 射线粉晶衍射实验(XRD)、扫描电子显微镜及能谱分析仪(SEM-EDS JSM-6460 LV/EDAX) 和 1 000 倍电子荧光显微镜(Olympus BX-51)完成。

3 结果与讨论

3.1 废矿石中镉的地球化学特征

3.1.1 废石堆的矿物组成

矿山废石堆的矿物组成在不同采场因矿石类型不同而有所差异。跑马坪采矿场以原生硫化物矿为主, 废弃矿石中常见矿物主要有黄铁矿、针铁矿、水针铁矿、赤铁矿、闪锌矿、方铅矿等, 脉石矿物主要为石英、云母、方解石。北厂和架崖山采矿场多以氧化矿为主, 废弃矿石中常见矿物包括铁菱锌矿和菱锌矿, 其次是闪锌矿, 还有少量的异极矿^[7]、水锌矿等; 其中闪锌矿呈不规则粒状与方铅矿、黄铁矿

紧密嵌生。铁菱锌矿与褐铁矿的嵌布关系极为密切, 呈细微粒与褐铁矿组成同心圆层状、环带状的结合体。废弃矿石以次生氧化物矿物居多。

3.1.2 废石中 Cd 等元素的地球化学特征

废弃石中有较高浓度的 Cd 等危害元素分布(表 1), 这些元素经过长期的风化、淋溶对地表水、地下水产生污染。矿区不同采场废弃石的元素组成差异很大。跑马坪采场的废弃石为硫化矿型矿石, 具有较低的 Cd, Zn, Pb 含量, 这可能与废弃矿石矿物类型有关, 硫化矿矿石易识别, 低品位(或边界品位)的矿石不易被排除到废石堆, 因而废石堆中 Cd, Zn, Pb 含量较低。废弃矿石堆表层呈明显的酸性($\text{pH}=2.74 \sim 5.37$), 并且在纵向剖面由上向下酸性逐渐减弱, 但不会达到碱性。废石堆的酸化可能与废弃矿石自身酸性硫化物矿物的酸化作用有关^[8]。北厂、架崖山采场的废弃石为氧化矿型矿石, 具有较高的 Cd, Zn, Pb 含量, 这可能与部分氧化矿矿石和围岩或表层黏土混杂不易分离和氧化矿矿石本身富集 Cd, Zn, Pb 有关; 此类废弃矿石堆表层呈弱酸性至弱碱性($\text{pH}=6.47 \sim 7.95$), 在纵向剖面由上向下酸度很不稳定, 废石堆中因氧化产物如碳酸盐岩类溶解作用, 抑制或中和了部分酸, 因而显弱碱性, 只有局部废石在其中残留酸性硫化物氧化占主导作用时才显酸性。

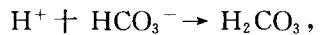
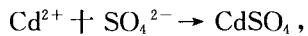
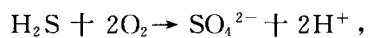
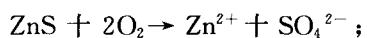
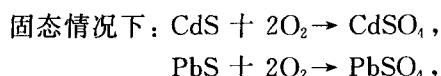
表 1 金顶矿区废弃矿石中元素分布
Table 1 Elements contents in mine wastes

样品	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	$w_B/10^{-6}$
跑马坪废弃矿石	36	1 935	21.6	6 843	3 396	0.63	114	0.33	10.53	1 537	
架崖山废弃矿石	27	1 658	10.5	8 948	9 324	1.21	247	0.37	12.3	2 533	
矿区土壤背景值	31.5	—	31.3	233.7	—	—	3.05	—	0.73	294.6	

相比而言, 硫化矿型废石易产酸, 但 Cd 等重金属含量低, 较氧化矿型废石低一半左右; 而氧化矿型废石不易产酸, Cd 等重金属含量却较高。

3.1.3 废石堆场的重金属释放过程

金属矿床开采产生大量的废矿石, 使本处于还原状态下的矿物带到地球表面, 或导致氧气进入地下深部。表生条件下, 硫化物首先氧化为氧化态络离子, 进入溶液或形成表生矿物。硫化物溶解成分(离子或络离子)可进入地表溪流或为地下水携带进入深部^[9]。后者在氧化带下部与缺氧环境(贫氧带)中的硫化物相互作用并沉淀^[10]。地表反应过程可归纳如下:



其中, 水起了催化作用, 促成 H_2CO_3 的形成并使少量的硫化物矿物(CdS, PbS, ZnS)溶解, 进而促成 O_2 与 H_2S 作用。研究表明, O_2 与溶液中的分子或离子作用, 其反应速度较之直接与固体作用要快得多^[11]。

3.2 尾矿中镉的地球化学特征

随着资源开采和冶炼的集约化进程, 矿区产生

了大量的矿山固体垃圾——尾矿砂。尾矿砂的存在不仅占用大量的土地,而且给尾矿库周围的生态环境带来了严重影响。特别是金属硫化物矿床的尾矿砂中,微量有毒重金属元素的含量较高,并在尾矿-水相互作用过程中释放出来,造成大气、下游水体^[12]和土壤污染。

3.2.1 尾矿砂的物理化学特征

金顶矿区尾矿砂外观浅灰色,粒度细而均匀,粒径主要为40 μm,占总量的75%~85%,具有一定的可塑性。矿区尾矿砂的密度为2.95~3.48 g/cm³,平均值为3.19 g/cm³,平均干容重2.15

t/m³。矿区2个主要大型尾矿库尾矿砂显弱碱性,pH=7.23~7.95,可能是因为尾矿砂中脉石矿物在溶解反应中会消耗大量水中H⁺,对尾矿孔隙水的pH值起到了缓冲作用^[13]。

X-ray粉晶衍射对尾矿矿物组成的定量分析表明:金顶矿区不同尾矿库的尾矿砂矿物组成差别不大,主要矿物为方解石(83.25%~83.71%)、斜长石、白云石、石膏,其次为石英等硅酸盐脉石矿物,金属矿物主要为铁矿物。此外,大多数金属硫化物被氧化成金属硫酸盐,基本未发现金属硫化物。尾矿中的矿物组成的定量分析结果见表2。

表2 尾矿中矿物组成(XRD)定量分析
Table 2 XRD analysis of mineral composition in tailings

尾矿来源	石英	伊利石	钾长石	斜长石	方解石	白云岩	铁矿物	菱锌矿	石膏	w _B /%
麦杆甸尾矿库中尾矿	3.39	—	—	2.97	83.25	4.61	Y	—	5.76	
三选厂尾矿库中尾矿	2.77	—	—	2.02	83.71	8.58	1.73	—	1.15	

中科院地化所矿床地球化学国家重点实验室分析,“—”即未检出,“Y”表示有,量少。

经电子扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对尾矿的矿物组成和化学成分半定量分析发现,尾矿砂和岩矿石的主要化学组成仍为CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃,其次为Fe₂O₃、MgO、FeO,或为Ca、Fe的硫酸盐等(图2和表3)。尾矿砂是矿石经破碎、选冶后产生的废弃岩石,其主要化学成分与原矿石相比有一定的变化,尾矿的SiO₂和Al₂O₃含量与原

矿石相比,均有一定程度的降低,其余氧化物如Fe₂O₃、CaO、MgO等有一定程度的增高。

SEM-EDS分析未发现Cd的存在,可能是因为尾矿样品Cd含量低于检测限的缘故,但发现1.17%的Zn存在,而Cd可能共生在Zn的氧化物或硫酸盐中。

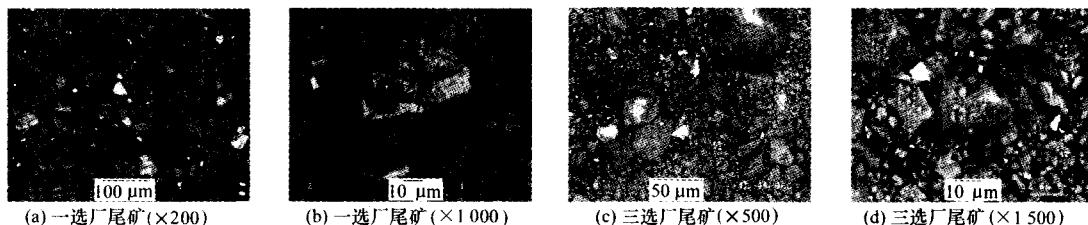


Fig. 2 BSE photos of minerals in tailings

表3 尾矿EDS分析数据
Table 3 EDS analysis data of minerals in tailings

元素	一选厂尾矿		三选厂尾矿	
	W _i (C)/%	A _i (C)/%	W _i (C)/%	A _i (C)/%
C	4.8	10.7	23.4	33.7
O	33.4	56.5	49.9	54.0
Mg	0.8	0.9	1.2	0.9
Al	2.0	2.0	1.0	0.6
Si	2.0	2.0	2.0	1.2
Ca	2.2	1.5	17.3	7.5
Fe	55.0	26.6	1.9	0.6
Zn			1.2	0.3
S			2.3	1.2

3.2.2 尾矿中Cd等主要污染元素含量分布

由于选矿工艺或技术条件的不同,矿区不同尾矿库尾矿中Cd的含量差异很大。矿区麦杆甸尾矿库服务时间较早(70~90年代),当时的选矿技术

与装备水平低,产品回收利用技术研发投入严重不足,尾矿中总Cd的残留较高,平均质量分数高达396.3×10⁻⁶;三选厂尾矿库服务时间晚,选矿技术与选矿工艺得到不断的改进,尾矿中总Cd的残留量较低,平均质量分数仅为79.6×10⁻⁶。尾矿中Zn、Pb、Tl等元素也存在类似的特征。尾矿中Cd等主要元素含量见表4。

研究尾矿砂中重金属在垂向上的分布规律,有助于了解重金属元素在垂向上的迁移释放规律。金顶矿床发现晚,矿区2个主要大型尾矿库尾矿堆积时间短,尾矿库剖面中尾矿砂的理化性质差异表现不明显,本文仅选择了堆积时间相对较长的麦杆甸尾矿库进行了剖面研究。

麦杆甸尾矿库不同剖面深度尾矿样品中Cd等主要元素含量差异较明显(表5)。尾矿表层(或

称氧化层)尾矿-水间溶解氧丰富,属氧化环境,尾矿长期受氧化、溶解作用,尾矿中 Cd, Zn, Pb 等元素含量随剖面深度呈递减趋势。在尾矿剖面中层,尾矿孔隙水中的氧气浓度下降,这种降低一方面是由于氧气的向下层扩散受到限制,另一方面是由于上层尾矿中硫化物的氧化消耗殆尽,尾矿氧化受到制约,尾矿中 Cd 等重金属元素随剖面深度递减趋势得到明显控制。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,这些元素形成次生矿物富集所致^[14]。研究表明,尾矿库中 Cd 等重金属有自上而下的明显迁移趋势。这种迁移趋势的影响可能有 2 种: 1) 以水解产物形式或硫化物形式迁移; 2) 通过被黏土矿物和无机胶体吸附沉淀,但迁移距离有限。尾矿库剖深度与元素含量的关系见图 3。

表 4 尾矿样品中主要元素含量

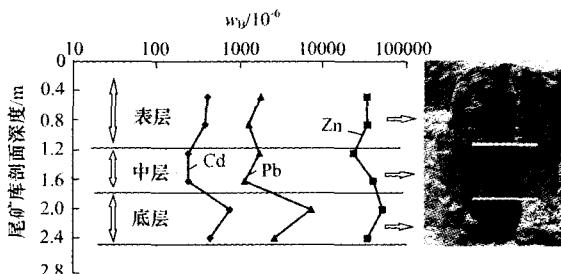
Table 4 Main element contents in tailing samples

采集地	样品	Cr	Mn	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Tl	Pb	$w_B/10^{-6}$
麦杆甸 尾矿库	OT01	37.8	1 412	41.3	27 285	61.3	8 175	282.5	21.1	2 676	
	FT01	6.4	2 511	75.0	32 985	625.2	27 225	406.8	66.8	1 754	
	FT02	7.5	2 636	52.2	33 675	251.0	19 050	392.1	47.1	1 291	
	FT03	9.6	2 838	46.0	22 890	147.3	21 840	244.2	21.5	1 739	
	FT04	5.5	2 880	37.8	39 720	920.1	28 575	245.4	485.6	1 131	
	FT05	7.7	4 038	22.2	50 640	101.3	14 352	755.9	63.6	7 296	
三选厂 尾矿库	FT06	9.5	2 396	36.3	33 705	170.3	30 390	447.2	77.5	2 582	
	JDT01	12.1	2 645	16.2	5 262	-40.7	12 813	60.0	10.1	244	
	JDT02	10.5	2 835	20.9	8 346	23.1	22 980	100.1	25.5	340	
	JDT03	18.9	2 690	246.5	2 754	27.1	13 196	32.4	21.3	941	
	JDT04	10.0	2 987	23.3	9 605	29.6	11 297	118.3	28.7	401	
	尾矿泥	15.7	2 760	198.6	2 531	37.3	14 445	31.7	20.5	840	
	NT01	6.4	2 612	66.9	11 258	1177.5	17 190	135.0	378.5	996	
	空白	-0.04	0.17	0.02	2.06	0.3	1.77	0.03	0.02	1.24	

表 5 麦杆甸尾矿库剖面不同深度
尾矿样品元素含量

Table 5 Element contents in tailings with different section depth in Maigandian village

样品	深度/m	$w_B/10^{-6}$		
		Cd	Zn	Pb
FT01	0.4	406.8	32 985	1 754
FT02	0.8	392.1	33 675	1 291
FT03	1.2	244.2	22 890	1 739
FT04	1.6	245.4	39 720	1 131
FT05	2.0	755.9	50 640	7 296
FT06	2.4	447.2	33 705	2 582

图 3 尾矿库剖面不同深度 Cd, Zn, Pb 的元素含量
Fig. 3 Cd, Zn, Pb contents in tailings with different section depth

3.2.3 尾矿中 Cd 等重金属元素的潜在环境危害

兰坪金顶超大型铅锌矿区采规模造的日异扩大造成了大量尾矿废弃物排放,从 1984—2000 年间,尾矿排放从 2.4 万 t/a 增至 50 万 t/a; 而镉的排放量从 24 t/a 增至 500 t/a^[15],仅这几年间镉的排放量就相当于一座小型镉矿山,Cd 等重金属对

矿区周边环境及沘江流域的潜在危害是惊人的。

尾矿最大的危害来自尾矿库的酸性物质排放,而金属污染是最主要的环境污染物^[16]。当尾矿中的硫化物矿物受到氧化时,矿山水的 pH 值降低,同时水中的金属含量增高^[17]。研究表明,矿山尾矿废渣中原始矿物的氧化和溶解作用导致富含重金属元素的酸性矿山废水(AMD)排放,但金顶矿区尾矿库尾矿因大量脉石矿物(方解石、白云石和石英等)在溶解反应中会消耗大量水溶液中 H⁺,缓解了尾矿砂-水间的 pH 值,从尾矿砂溶解或氧化出来的重金属可以通过沉淀、吸附或离子交换作用进入次生矿物相,或通过溶解态形式从尾矿中迁移出去,进而污染地表及地下水。

4 结 论

跑马坪采场的废弃石具有较低的 Cd, Zn, Pb 含量,这可能与硫化物型废弃矿石贫 Cd 等元素有关; 北厂、架崖山采场的废弃石具有较高的 Cd, Zn, Pb 含量,这可能氧化矿型废弃矿石本身富集 Cd 等元素有关。相比而言,硫化矿型废石易产酸,但 Cd 等重金属含量低,较氧化矿型废石低一半左右; 而氧化矿型废石不易产酸,Cd 等重金属含量却较高。

尾矿表层(或称氧化层)尾矿-水间溶解氧丰富,属氧化环境,尾矿长期受氧化、溶解作用,尾矿中Cd,Zn,Pb等元素含量随剖面深度呈递减趋势。在尾矿剖面中层,尾矿孔隙水中的氧气浓度下降,这种降低一方面是由于氧气的向下层扩散受到限制,另一方面是由于上层尾矿中硫化物的氧化消耗殆尽,尾矿氧化受到制约,尾矿中Cd等重金属元素随剖面深度递减趋势得到明显控制。而剖面底层尾矿明显富集Cd等重金属,可能是因为在底层还原环境下,这些元素形成次生矿物富集所致。

参考文献:

- [1] SMOLDERS A J, LOCK R A, VANDERVELDE G, et al. Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo river, South America[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2003, 44 (3): 314-323.
- [2] 李航,叶霖,肖唐付,等.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, et al. Geochemistry and environmental effect of cadmium in jinding pb-zn deposit of yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27 (2): 225-232.
- [3] ALAKANGAS L. Sulphide oxidation, oxygen diffusion and metal mobility in sulphide-bearing mine tailings in northern sweden[D]. Luleå: Luleå University of Technology Doctoral Thesis, 2007.
- [4] CONESA H M, FAZ A, ARNALDOS R. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union mining district (SE Spain)[J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 366 (1): 1-11.
- [5] FORSBERG L S, LEDIN S. Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidising sulphide mine tailings[J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 358 (1/3): 21-35.
- [6] 薛春纪,陈毓川,杨建民,等.金顶铅锌矿床地质:地球化学[J].*矿床地质*,2002,21 (3): 270-277.
XUE Chun-ji, CHEN Yu-chuan, YANG Jian-min, et al. Jinding Pb-Zn deposit: geology and geochemistry [J]. *Mineral Deposits*, 2002, 21 (3): 270-277.
- [7] 刘琰,邓军,杨立强,等.表生异极矿成因研究及其找矿意义[J].*矿物岩石*,2005,25 (2): 1-6.
LIU Yan, DENG Jun, YANG Li-qiang, et al. Study on the genesis of hemimorphite and its significance for the exploration[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2005, 25 (2): 1-6.
- [8] AKCIL A, KOLDAS S. Acid mine drainage(AMD): causes, treatment and case studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14 (12/13): 1139-1145.
- [9] YOUNGER P L. Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwaters flowing from abandoned deep mines: a first approximation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 44 (1): 47-69.
- [10] CARROLL S A, O'DAY P A, PIECHOWSKI M. Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, u. s. tri-state mining district. 2. geochemical interpretation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (7): 956-965.
- [11] 张辉.风化作用与金属污染讨论[J].*矿物岩石地球化学通报*,2003,22 (2): 149-151.
ZHANG Hui. Weathering and metal pollution[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2003, 22 (2): 149-151.
- [12] KOVACS E, DUBBIN W E, TAMAS J. Influence of hydrology on heavy metal speciation and mobility in a Pb-Zn mine tailing[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141 (2): 310-320.
- [13] BLOWES D W, PTACEK C J, JAMBOR J L. Remediation and prevention of low-quality drainage from tailings impoundments[M]. Ontario: Mineralogical Association of Canada, 1994: 365-379.
- [14] ODHIAMBO B K, MACDONALD R W, O'BRIEN M C, et al. Transport and fate of mine tailings in a coastal fjord of British Columbia as inferred from the sediment record[J]. *Science of The Total Environment*, 1996, 191 (1/2): 77-94.
- [15] 艾志敏.浅析沘江水体污染[J].*云南环境科学*,2002,21 (3): 58-61.
AI Zhi-min. Water body pollution in bijiang river [J]. *Yunnan Environmental Science*, 2002, 21 (3): 58-61.
- [16] BANWART S A, MALMSTROM M E. Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 74 (1/3): 73-97.
- [17] ARMIENTA M A, TALAVERA O, MORTON O, et al. Geochemistry of metals from mine tailings in taxco, mexico[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 71 (2): 387-393.

(责任编辑 邓群)