



模拟酸雨条件下锡尾矿中 重金属 As、Zn、Pb 的释放规律

董颖博^{1,2}, 林海^{1,2}, 刘泉利¹, 王亮¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 以广西某典型锡尾矿为对象, 重点研究不同模拟酸雨 pH 值(3.0, 4.5, 6.0)条件下尾矿中特征重金属 As、Zn、Pb 的释放规律。结果表明: As、Zn、Pb 累积释放量、淋溶强度及淋出液电导率与模拟酸雨 pH 值呈负相关, 而淋出液 pH 值与模拟酸雨 pH 值呈正相关。在尾矿淋溶过程中, 淋出液的 pH 值呈先急速上升后快速下降最后缓慢增长的趋势, 电导率保持持续增长; 重金属 As、Zn、Pb 的释放过程分为 3 个阶段, 且淋溶强度由大到小的顺序依次为 Pb、Zn、As。XRD 分析表明: 淋溶后尾矿中主要矿物石英、方解石及磷铁铝矿衍射峰的强度明显减弱, 且模拟酸雨 pH 值越低, 强度减弱越明显。SEM-EDS 分析发现, 尾矿经淋溶后表面变得不平整, 出现大量孔洞和硅酸钙颗粒物, 随着淋溶时间延长, Fe、S、As、Zn、Pb 的含量明显减少。

关键词: 锡尾矿; 模拟酸雨; 重金属; 释放规律

中图分类号: X753

文献标志码: A

Release law of As, Zn and Pb in tin tailings under simulated acid rain

DONG Ying-bo^{1,2}, LIN Hai^{1,2}, LIU Quan-li¹, WANG Liang¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Leaching experiments of a Guangxi typical tin tailings under simulated acid rain (pH=3, 4.5, 6.0) were carried out to investigate the release law of As, Zn and Pb. The results indicate that the pH of leaching liquid is positively correlated to the pH of simulated acid rain, while the conductivities, the accumulated leaching liquid concentrations of As, Zn and Pb and leaching intensity are negative correlated. The pH of leaching liquid increases at first, and then decreases frequently, and last it keeps increasing gradually. The conductivities keep steady growth and the releasing characteristic of As, Zn and Pb is similar in the leaching process. It can be divided into three stages. The leaching intensity from big to small is Pb, Zn and As. The main difference with the XRD pattern of tailings decreases obviously in the relative height of peak of main mineral, such as quartz, calcite and paravauxite. The pH of the acid rain is lower, the decrease of the height is more significant. The results of SEM analysis show that the surface of leaching residue becomes rough which appears lots of holes and precipitation. The EDS analysis indicates that the precipitation adhered to the leaching residue surface is CaSiO₃, and with time prolonging, the contents of Fe, S, As, Zn, Pb reduce significantly.

Key words: tin tailing; simulated acid rain; heavy metal; leaching characteristic

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07205003); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项(FRF-TP-14-035A1)

收稿日期: 2015-01-21; 修订日期: 2015-06-09

通信作者: 林海, 教授, 博士; 电话: 010-62332526; E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

我国是锡资源大国和生产大国,其中广西作为我国最大的锡资源产地,保有储量高达 143.04 万 t,占全国保有储量的 33.1%,是著名的以锡为主的特大型多金属硫化矿矿区。由于长期以来资源无序争抢、采富弃贫现象严重,且矿石本身共生组分多、所含元素组合关系多变,导致资源利用率低,矿石中硫铁矿因含砷高而没有回收,选矿尾矿大量产生。经过上千年的锡矿开采,尾矿排放量逐年增大,仅南丹县境内尾矿库存尾矿就达到 2500 万 t 以上。目前,广西境内降雨具有一定的酸度,在雨水长时间浸泡和溶解氧、氧化剂和微生物的作用下,尾矿中硫化物氧化速率加快,尾矿中的重金属元素随着硫化物的氧化,通过离子交换、侵蚀溶解、物质迁移等变化,大量溶出,危害环境^[1-3]。

目前,国内外相关研究主要集中在不同影响因素对尾矿淋溶规律等方面,大多运用模拟试验研究尾矿粒度、淋溶液 pH 值、温度、淋溶时间等因素对尾矿中重金属溶出释放量的影响,研究的尾矿多集中在铜尾矿、铅锌尾矿等有色金属矿尾矿^[4-7]。然而,缺乏有关有色金属锡多金属硫化矿尾矿中重金属离子释放特征及机制的相关研究。因此,本文作者以广西某锡石多金属硫化矿尾矿为研究对象,模拟酸雨进行静态淋溶试验,对尾矿中特征重金属离子(As、Zn、Pb)溶出释放特征及其机制进行研究,旨在为锡选矿行业尾矿的排放、堆存和尾矿库的重金属污染控制及环境监管提供科学依据。

1 实验

1.1 试验样品

试验尾矿采自广西某锡石多金属硫化矿尾矿库,该尾矿库设于某沟谷中下游,纵长 2.8 km,占地面积约为 100 万 m²,目前堆存尾矿量约 1800 万 m³。设置采样点约 30 个,每个样点均采自 10 m×10 m 正方形 4 个顶点和中心点,各取表层(0~20 cm)尾矿样品约 1 kg,现场均匀混合后用四分法从中选取 1 kg 土样作为代表该点的混合样品。将采回的代表性样品混合均匀、风干、缩分,研磨至粒径小于 74 μm 存储备用。经固体废物-浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)测定其浸出毒性(见表 1),分析可知该尾矿不属于危险固体废弃物,而属于《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB-18599-2001)中规定的第Ⅱ类一般工业固体废物,存在潜在的重金属环境危害。同时,采用王水法消解,用电感耦合等离子

体发射光谱仪(ICP-OES)测定尾矿中重金属含量(见表 2),经测定,由于选厂所用原料主要矿物有毒砂、铁闪锌矿、闪锌矿、脆硫锑铅矿等,因此,尾矿中的 As、Zn、Pb 含量比较高,分别达到 9990、2840、425 mg/kg,相对于我国土壤背景值,超标系数分别为 892、38、16。从样品中重金属总量来看,该尾矿潜在危害很大。此外,还采用 BCR 连续提取法测试尾矿样品中重金属 As、Zn、Pb 各形态含量(见表 3)。

1.2 试验方法

参照调查监测数据,酸雨中主要化学组成为 SO₄²⁻和 NO₃⁻,矿区降雨 pH 平均值为 4~5,最小值为 3.01。因此,用浓硫酸与浓硝酸质量比为 2:1 的混合酸调节配制成 pH 为 3.0、4.5 和 6.0 的模拟酸雨溶液。将尾矿

表 1 尾矿浸出毒性分析
Table 1 Leaching toxicity analysis of heavy metals in tin tailings

Element	Concentration/ (mg·L ⁻¹)	Hazardous waste limits ^[8] (mg·L ⁻¹)
Pb	1.852	5
Hg	0.008	0.1
Cd	0.017	1
Cr	0.256	15
As	2.413	5
Cu	3.624	100
Zn	0.836	100
Be	0.017	0.02
Ba	0.362	100
Ni	0.196	5
Ag	ND	5
Se	ND	1
Cr ⁶⁺	0.024	5

ND presents beyond detection time.

表 2 尾矿中重金属含量分析
Table 2 Heavy metals contents in tin tailings

Element	Content/(mg·kg ⁻¹)
Pb	425
Cd	23.4
Zn	2840
Sn	63.5
As	9990

表 3 尾矿重金属形态分布分析

Table 3 Speciation analysis of heavy metals in tin tailings

Element	Exchangeable state		Reduction state		Oxidation state		residue state	
	Content/ (mg·kg ⁻¹)	Proportion/ %	Content/ (mg·kg ⁻¹)	Proportion/ %	Content/ (mg·kg ⁻¹)	Proportion/ %	Content/ (mg·kg ⁻¹)	Proportion/ %
As	17.046	0.17	17.214	0.17	70.835	0.71	9884.910	98.95
Zn	61.693	2.17	100.062	3.52	99.861	3.52	2578.393	90.79
Pb	10.649	2.51	38.270	9.00	42.490	10.00	333.586	78.49

样品分别装入 250 mL 锥形瓶中, 用 pH 为 3.0、4.5 和 6.0 的淋溶液进行淋溶, 其中样品量为 20 g, 固液比为 1:5。试验期间, 用封口膜将瓶口封住, 置于低速恒温振荡器中, 振荡器温度为 25 ℃, 振荡转速为 100 r/min, 淋溶时间为 50 d。淋溶过程中, 模拟酸雨 pH 为 3.0、4.5、6.0 情况下的样品(分别简称为 T3.0、T4.5、T6.0)按照设计的时间测定淋溶体系的 pH、电导率; 取淋出液离心后采用德斯派克-双聚焦等离子质谱仪(ICP-MS)测定上清液中特征重金属含量, 设置 6 组平行试验, 每次取样测定 3 次求平均值。同时, 采用 X 射线衍射光谱(XRD)结合扫描电镜能谱(SEM-EDS)对淋溶过程中样品矿物相进行分析。

2 结果与分析

2.1 淋出液 pH 的变化规律

不同 pH 值模拟酸雨下尾矿淋出液 pH 的变化如图 1 所示。由图 1 可知, 在尾矿淋溶 1 d 后, 各组淋出液 pH 均迅速上升至 7.84 左右。在整个淋溶过程中, 3 组样品的淋出液 pH 变化趋势基本保持一致, 均是在

0~13 d 内呈现起伏性下降; 到 13 d 时, T3.0、T4.5、T6.0 的淋出液 pH 分别降至 7.54、7.66、7.67, 之后, 起伏性上升, 但上升幅度远小于之前下降幅度; 到 50 d 时, T3.0、T4.5、T6.0 组的淋出液 pH 分别为 7.74、7.78、7.82。整个试验期间, 淋出液 pH 由大到小依次为 T3.0、T4.5、T6.0。

分析尾矿淋出液 pH 的变化趋势, 主要是因为该尾矿样品以石英和方解石等碱性矿物为主, 为碳酸盐型尾矿, 酸中和能力很强^[9-10]。淋溶初期, 尾矿中碱性矿物迅速与淋溶液中的 H⁺ 发生反应, 淋溶初期淋出液 pH 值快速上升。由尾矿的 X 射线衍射光谱分析(见图 2(a))可知, 尾矿主要成分中含有 Al³⁺, 可与淋出液中的 OH⁻ 反应生成 Al(OH)₃ 胶体。同时, 氧气与尾矿中存在的硫化矿物直接作用而生成 H₂SO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 等氧化剂, 这些氧化剂加剧了硫化物的氧化溶解^[11], 使得淋出液 pH 快速下降。然而, 尾矿中 Al³⁺ 和酸性矿物的含量远少于碱性矿物的, 且碱性矿物的中和速率大于酸性矿物的反应速率, 故淋出液 pH 又出现缓慢增加的现象。图 2(b)~(d)为 T3.0、T4.5、T6.0 淋溶后尾矿样品的 XRD 测试结果, 在 2θ 为 20.8°、26.6° 等处为石英衍射峰, 23.0°、29.4° 等处为方解石衍射峰,

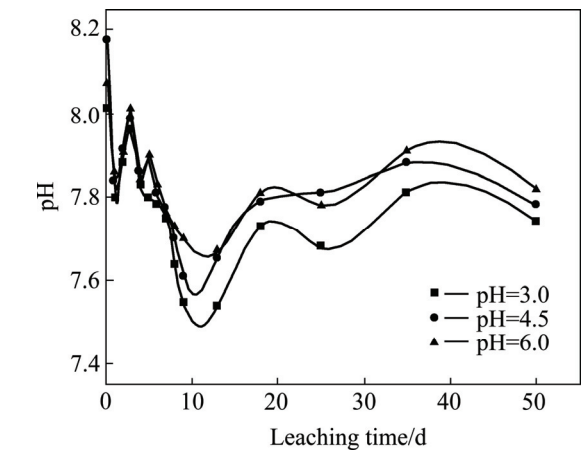


图 1 不同 pH 模拟酸雨条件下淋出液 pH 随淋溶时间的变化
Fig. 1 Variation of pH values of leaching liquid with leaching time under different simulated acid rains

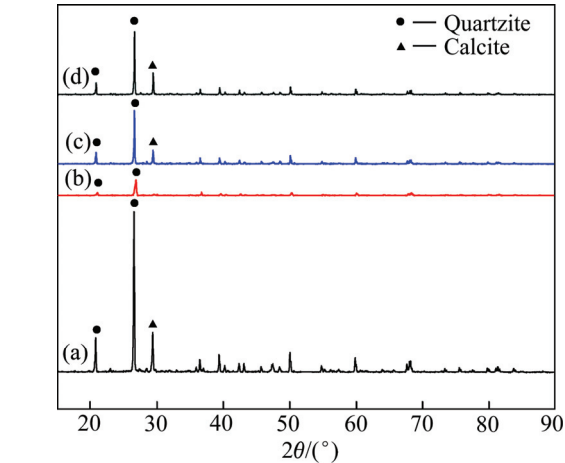


图 2 尾矿及不同 pH 模拟酸雨淋溶后残余样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of tin tailings and different leaching residues at different pH: (a) Tailing; (b) T3.0; (c) T4.5; (d) T6.0

而在 2θ 为 20.9° 、 26.5° 等处出现磷铁铝矿衍射峰。3 组样品的衍射谱与淋溶前尾矿衍射谱基本一致。只是经过静态淋溶后, 石英、方解石及磷铁铝矿衍射峰的强度都明显减弱, 而模拟酸雨 pH 越低, 强度减弱越明显。此外, 与淋溶前相比, 谱线较为光滑, 杂质大量减少。

2.2 淋出液电导率的变化规律

不同 pH 模拟酸雨下尾矿淋出液的电导率变化如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在整个淋溶过程中, 3 组试验淋出液的电导率均随淋溶时间的延长呈逐渐增大的趋势。淋溶 50 d 时, T3.0、T4.5 和 T6.0 的淋出液电导率分别增长 587、702、755 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。从曲线变化趋势来看, 相同淋溶时间内, 电导率的由大到小依次为 T3.0、T4.5、T6.0, 可见淋溶液 pH 越低, 淋出液的电导率越高。另外, 随着时间推移, 增长速率呈递减性。这一变化可能是由于在前期尾矿中的碱性碳酸盐矿物与淋溶液发生反应, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子快速迁移至淋出液中, 溶液中 H^+ 越多, 反应也越迅速, 淋出液电导率也越高。而后酸中和反应速率减慢, 矿物中重金属离子及其他组分氧化速度则相对缓慢, 迁移出的重金属离子还会发生吸附、沉淀等反应, 因此, 淋出液中离子浓度虽然持续增加, 但增长幅度却大大减小。

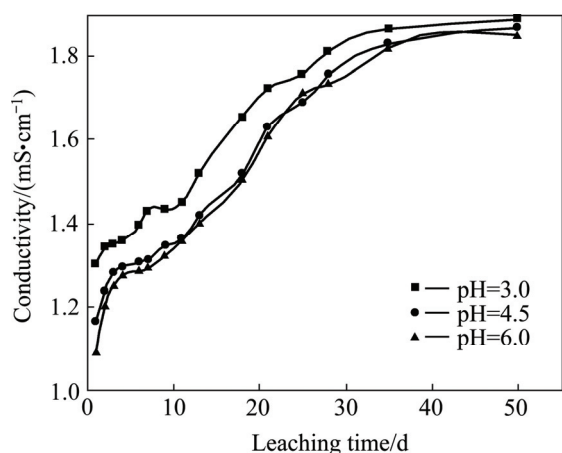


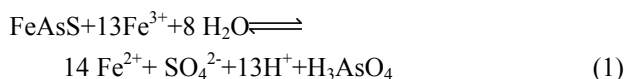
图 3 不同 pH 模拟酸雨条件下淋出液电导率随淋溶时间的变化

Fig. 3 Variation of conductivities of leaching liquid with leaching time under different simulated acid rains

2.3 淋出液中 As、Zn、Pb 的溶出规律

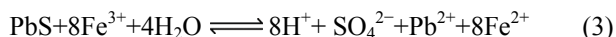
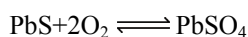
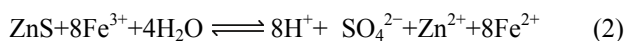
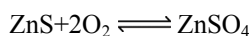
不同 pH 模拟酸雨下尾矿淋出液中 As、Zn 和 Pb 的浓度变化如图 4 所示。由图 4(a)可知, 淋出液中 As 浓度变化类似 N 字型。在淋溶初始阶段, As 浓度发

生大幅度波动, 在第 4 d 时, 达到较大峰值; 第 9 d 时, 达到极小值, 短短 5 d 内, T3.0、T4.5、T6.0 的淋出液中 As 的浓度由 0.088、0.085、0.078 mg/L 分别降至 0.029、0.018、0.013 mg/L。这是由于淋溶 1~4 d, 毒砂的氧化速度较大, 而富氧环境下硫化矿物氧化生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 再次加速了毒砂的分解^[12], 促使 As 迅速进入淋出液, 具体反应如下:



4~9 d 内, 由于碳酸盐矿物的中和反应, 淋出液呈弱碱性, 溶液中存在一定的 OH^- 。淋出液中存在的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 与其反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体^[13], 并形成薄膜附在尾矿表面, 阻止了毒砂进一步氧化^[14]。此外, 由上述反应可知, 毒砂被氧化直接释放出 As^{5+} , 并以砷酸盐的形式存在, 砷酸盐易被 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等载体吸附沉淀, 故淋出液中 As 浓度降低。之后, 随着淋溶时间的延长, 硫化矿物的氧化, 尾矿表面 pH 的降低, FeAsS 的继续氧化, 吸附载体的溶解, As 浓度于 9~50 d 再次上升。到 50 d 时, 3 组样品 As 的溶出率由大到小依次 T3.0、T4.5 和 T6.0。

从图 4(b)和(c)可以看出, 在不同淋溶条件下, Zn、Pb 的溶出浓度随淋溶时间的变化趋势几乎一致。在 0~13 d, Zn 的释放量缓慢增长, 而 Pb 在淋溶前 6 d 浓度一直处于未检出状态。这说明了 Zn 比 Pb 活性高^[15-16], 更容易溶出。之后, 直到 25 d, T3.0、T4.5、T6.0 的淋出液中 Zn 浓度从 0.485、0.401、0.336 mg/L 分别增长至 4.316、3.520、2.366 mg/L, Pb 浓度从 1.103、1.003、0.814 mg/L 分别增长至 1.535、1.501、1.465 mg/L, 均进入快速上升阶段。其原因主要是可交换态的 Pb、Zn 发生氧化作用, 完全溶解进入淋出液^[17]。具体反应如下:



25 d 后, 淋出液中 Zn 的浓度处于小幅度增长状态, 分析原因为淋溶后期时, 随着可交换态 Zn 的完全释放, 其它形态 Zn 的溶出决定了淋出液中 Zn 的浓度; 再加上闪锌矿本身氧化还原电位很低^[18], 易于氧化, 因此, 溶出量稳步增加。

而 Pb 浓度在 25~35 d 时, 出现小幅度下降; 35~50 d 时又逐步上升, 但上升速率较小, 原因可能为 PbSO_4 与碱性矿物溶解产生的 CO_3^{2-} 发生

反应生成难溶物质, 使淋出液中的 Pb 含量下降。但是黄铁矿、闪锌矿等氧化产酸, 且产酸多发生在尾矿表面, 因此促进了沉淀的溶解和方铅矿的酸化, 淋出液中 Pb 浓度缓慢增长。

由图 4 还可得出, 酸雨 pH 对重金属释放的影响

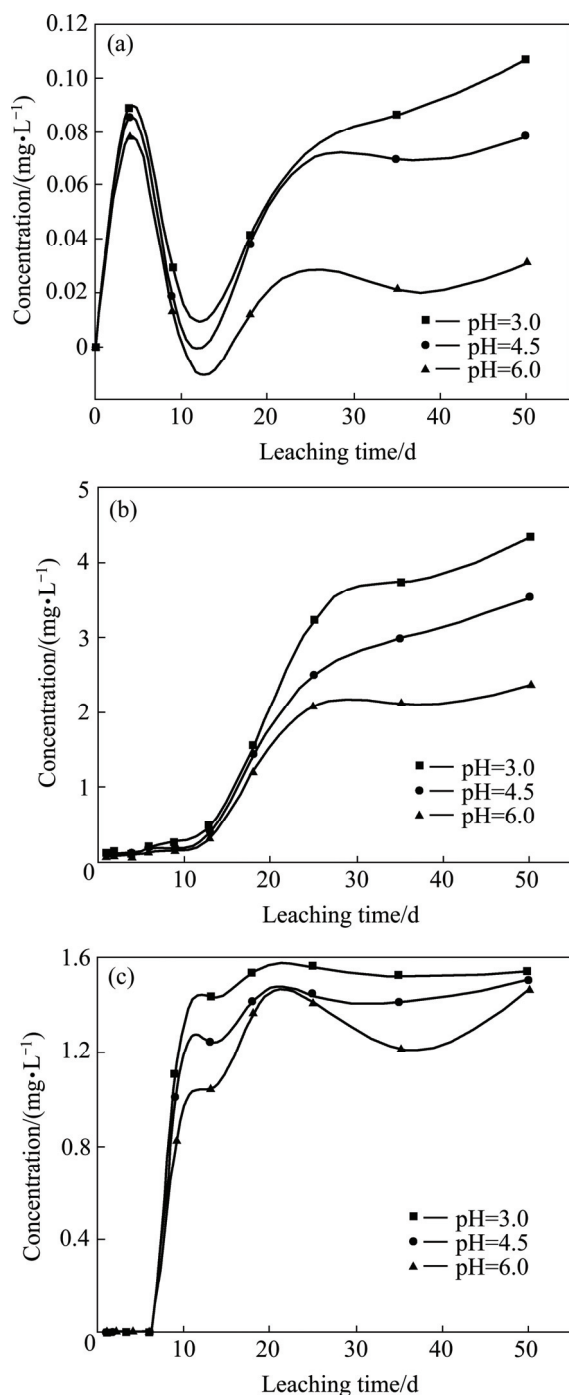


图 4 不同 pH 模拟酸雨条件下淋出液中 As、Zn 和 Pb 浓度随时间的变化

Fig. 4 Variation of As(a), Zn(b) and Pb(c) concentration in leaching liquid with leaching time under different simulated acid rains

呈现出一定的规律性。在淋溶初始阶段, 由于淋出液 pH 一致上升, 因此, 酸雨 pH 及尾矿粒度对重金属释放影响并不明显。随后毒砂、闪锌矿、方铅矿等硫化矿物的氧化, 加快淋溶液中 H^+ 的输入, 促进了重金属的释放, 故随着淋溶时间延长, 酸雨 pH 对重金属溶出的影响越明显。

不同酸雨 pH 对重金属 As、Zn、Pb 淋溶强度的变化如图 5 所示, 由图 5 可以看出, As、Zn、Pb 的淋溶强度分别达到 0.016~0.05、4.17~7.61、17.29~18.12。不同重金属的淋溶强度由大到小排序为 Pb、Zn、As。分析原因为: 一方面由于尾矿中重金属元素含量不同; 另一方面则与重金属离子本身特性、活性及存在形态相关。由表 3 样品中重金属分布形态可知, As、Zn、Pb 都主要以残渣态形式存在, 分别占到 98.95%、90.79%、78.49%, 以可交换态存在形式最少, 仅占到 0.171%、2.172%、2.506%。而可交换态的活性最高, 还原态氧化态的活性次之, 残渣态的活性最稳定, 因此, As、Zn、Pb 溶出量依次减小。此外, 图中结果显示, 对于任何一种重金属而言, 淋溶强度由大到小的顺序依次为 T3.0、T4.5 和 T6.0, 可见, 淋溶液 pH 越小, 淋溶强度越大。

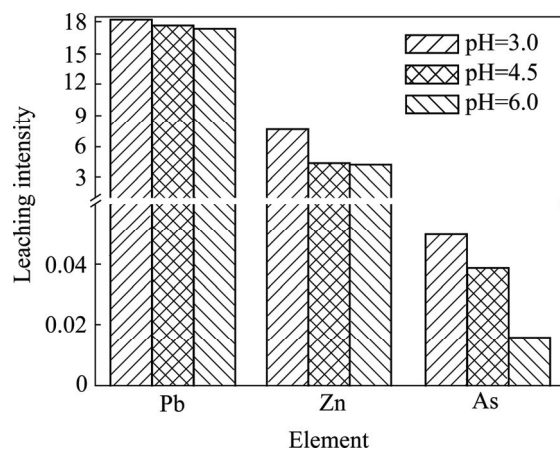


图 5 不同重金属淋溶强度

Fig. 5 Leaching intensity of different heavy metals elements

2.4 扫描电镜(SEM)测试分析

选取 T3.0 样品, 对淋溶前后尾矿进行了形貌分析。图 6 所示为尾矿淋溶前、淋溶 25 d、淋溶 50 d 后表面的 SEM 像。研究发现, 淋溶前尾矿表面较为平整, 孔洞较少, 有少量小颗粒附着。淋溶 25 d 时, 尾矿表面由于侵蚀而出现划痕、孔洞, 并伴随较多大型颗粒, 变化明显; 淋溶 50 d 后, 尾矿表面起伏不平, 并有大量孔洞出现, 但表面附着颗粒数量减少。说明

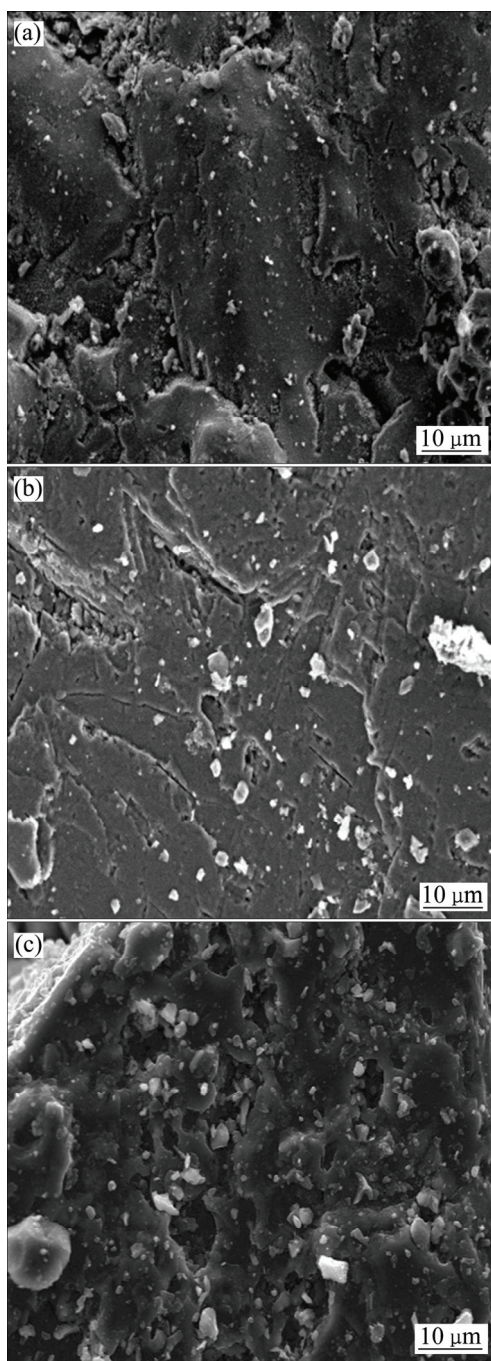


图 6 尾矿淋溶前后的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of tin tailings before and after leaching: (a) Before leaching; (b) After 25 d leaching; (c) After 50 d leaching

酸雨对尾矿的化学侵蚀主要发生在表层，而在淋溶期间，溶出的离子会发生沉淀、吸附、再溶解等作用。

2.5 能谱(EDS)测试分析

图 7 所示为尾矿淋溶前后的 EDS 谱。从图 7 中可以得出，淋溶前后尾矿中主要成分都是 Si、O、Ca、S

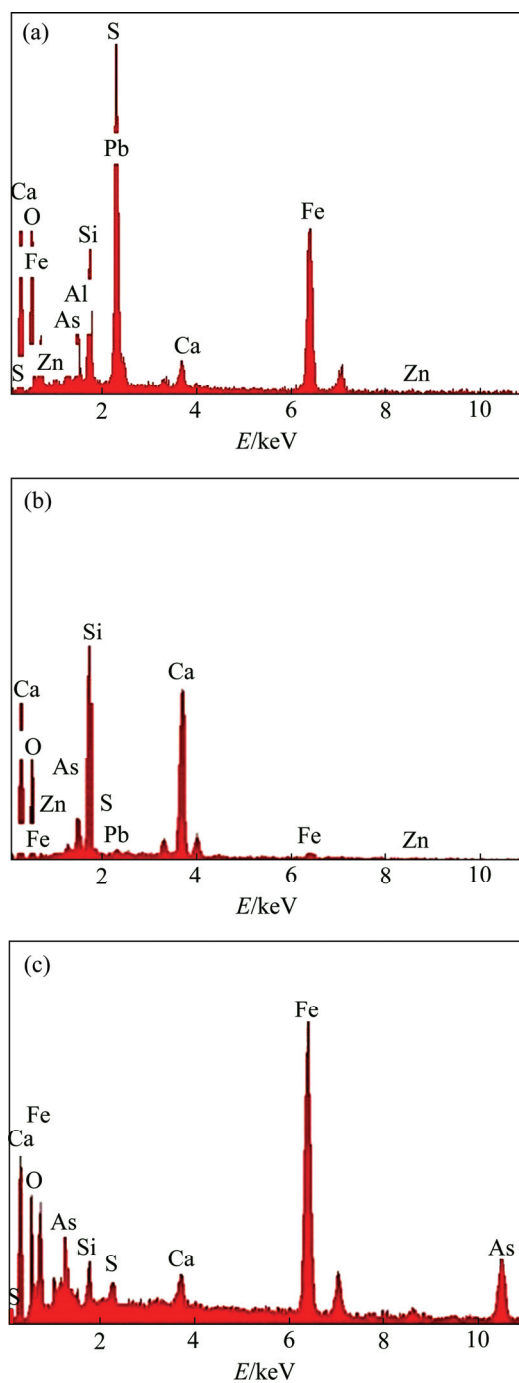


图 7 尾矿淋溶前后的 EDS 谱

Fig. 7 EDS spectra of tin tailings before and after leaching: (a) Before leaching; (b) After 25 d leaching; (c) After 50 d leaching

等，但各元素含量变化明显。比较得出，淋溶 25 d 时，尾矿中 Fe、S、As、Zn、Pb 含量明显减少，Si、O、Ca 含量显著增加，结合尾矿表面附着颗粒的 EDS 测试结果进行分析(见图 8)，说明尾矿表面有大量 CaSiO_3 沉淀生成。淋溶至 50 d 时，Si、O、Ca 元素含量均有明显减少，说明淋溶后期， CaSiO_3 沉淀发生再溶解反

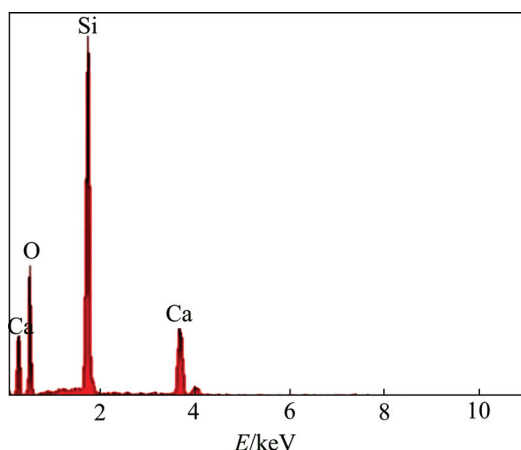


图 8 淋溶 25 d 尾矿表面颗粒的 EDS 谱

Fig. 8 EDS pattern of precipitation adhered to tin tailings after 25 d leaching

应; Fe、S、As、Zn、Pb 元素含量也大量减少, 说明硫化矿物在发生氧化作用时, 尾矿中重金属及 Fe、S 被大量释放迁移进入淋出液中。

3 结论

1) 广西某锡尾矿属于第 II 类一般工业固体废物, 其中 As、Zn、Pb 含量分别达到 9990、2840、425 mg/kg, 与土壤背景值相比, 分别超标 892、38、16 倍, 对环境具有潜在危害性。该尾矿在不同 pH 模拟酸雨下进行淋溶, 淋出液 pH, 淋出液电导率, As、Zn、Pb 的溶出量及溶出强度与酸雨 pH 值呈现一定的相关性。酸雨 pH 越小, 淋出液 pH 越小, 而淋出液电导率, As、Zn、Pb 的溶出量和溶出强度越大, 在酸雨 pH 为 3 时, 淋溶 50 d 后, As、Zn、Pb 的溶出量分别达到 0.15、4.316、1.535 mg/L。

2) 尾矿淋溶过程中, 重金属 As、Zn、Pb 的溶出过程分为 3 个阶段。第一阶段: As 浓度为快速上升阶段, Zn、Pb 的溶出处于适应阶段; 第二阶段: As 浓度为快速降低阶段, Zn、Pb 浓度呈快速上升阶段; 第三阶段: As、Zn 浓度进入缓慢上升阶段, Pb 浓度进入振荡性上升阶段。重金属 As、Zn、Pb 的淋溶强度最大值分别为 4.28、7.61、0.05。不同酸雨 pH 下, As、Zn、Pb 的淋溶强度由大到小的顺序依次为 Pb、Zn、As。

3) XRD 分析显示: 尾矿样品的主要矿物组成为石英和方解石。经淋溶后, 石英、方解石及磷铁铝矿衍

射峰的强度都明显减弱, 且酸雨 pH 越低, 强度减弱越明显。SEM 和 EDS 分析表明: 淋溶过程中, 尾矿表面形貌变化明显, 出现大量孔洞, 并伴随颗粒物的大量硅酸钙沉淀生成。随着淋溶时间延长, 尾矿中 Fe、S、As、Zn、Pb 含量明显减少。

REFERENCES

- [1] 梁冰, 郑训臻, 金佳旭, 白云鹏. 酸碱淋溶对尾矿砂含水率和重金属含量的影响[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2012, 37(3): 539-543.
LIANG Bing, ZENG Xun-zhen, JIN Jia-xu, BAI Yun-peng. Influence of acid and alkali solutions leaching on the water and heavy metal contents of tail ore[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2012, 37(3): 539-543.
- [2] SIMA M, DOLD B, FREI L, SENILA M, BALTEANU D, ZOBRIST J. Sulfide oxidation and acid mine drainage formation within two active tailings impoundments in the Golden Quadrangle of the Apuseni Mountains, Romania[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(3): 624-639.
- [3] 刘月, 董颖博, 林海, 陈月芳, 于明利. 云南某典型锡矿选矿厂重金属污染特征[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 1084-1087.
LIU Yue, DONG Ying-bo, LIN Hai, CHEN Yue-fang, YU Ming-li. Pollution characteristics of heavy metals in typical tin mineral processing plant of Yunnan, China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 1084-1087.
- [4] 覃祥敏. 某铜矿山硫化矿尾矿重金属离子溶出特性研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007.
QIN Xiang-min. Study on releasing characteristics of heavy metal ions of copper sulfide-mine tailings[D]. Nanning: Guangxi University, 2007.
- [5] WILLSCHEER S, POHLE C, SITTE J, WERNER P. Solubilization of heavy metals from a fluvial AMD generating tailings sediment by heterotrophic microorganisms: Part I: Influence of pH and solid content[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 92(2/3): 177-185.
- [6] 马少健, 王桂芳, 陈建新, 莫伟, 林美群. 硫化矿尾矿堆的温度变化和动态淋溶规律研究[J]. 金属矿山, 2004(10): 59-62.
MA Shao-jian, WANG Gui-fang, HEN Jian-xin, MO Wei, LIN Mei-qun. Study on temperature change and dynamic leaching law of sulfide ore heap[J]. Metal Mine, 2004(10): 59-62.
- [7] GUO Yao-guang, HUANG Peng, ZHANG Wu-gang, YUAN Xue-wu, FAN Feng-xia, WANG Huan-li, LIU Jian-she, WANG Zhao-hui. Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3068-3075.
- [8] GB5085.3-2007. 危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别[S].
GB5085.3-2007. Identification standards for hazardous

- wastes-Identification for extraction toxicity[S].
- [9] 雷良奇, 宋慈安, 王 飞, 谢襄理, 罗远红, 马于涛. 桂北及邻区碳酸盐型尾矿的酸中和能力及酸化潜力[J]. 矿物岩石, 2010, 30(4): 106–113.
- LEI Liang-qi, SONG Ci-an, WANG Fei, XIE Xiang-li, LUO Yuan-hong, MA Yu-tao. The neutralization capacity and acidification potential of the carbonate-type tailings in north Guangxi and its adjacent areas, south China[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2010, 30(4): 106–113.
- [10] 马少健, 李 辉, 莫 伟, 苏秀娟, 王桂芳, 汪 颖. 钼矿尾矿铜铅重金属离子溶出规律研究[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(6): 829–834.
- MA Shao-jian, LI Hui, MO Wei, SU Xiu-juan, WANG Gui-fang, WANG Ying. Release of heavy metal ion copper and lead of molybdenum mine tailings[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2009, 38(6): 829–834.
- [11] 潘自平, 叶 霖, 刘铁庚, 程增涛, 高 伟, 陈 林. 硫化物矿物氧化反应动力学实验研究现状及进展[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 571–578.
- PAN Zi-ping, YE Lin, LIU Tie-geng, CHENG Zeng-tao, GAO Wei, CHEN Lin. The situation and progress of kinetic experimental studies on oxidative reaction of sulfide minerals[J]. Earth and Environment, 2011, 39(4): 571–578.
- [12] 胡潇潇. 毒砂与酸性溶液的水矿表界面反应机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- HU Xiao-xiao. Mechanism Study of water-mineral surface and interface reaction of arsenopyrite in sulphuric acid solutions[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.
- [13] 郁云妹, 朱咏煊, 高振敏, 李德先. 地表条件下毒砂氧化作用与水溶液 pH 的关系[J]. 矿物学报, 2007, 27(3/4): 235–240.
- YU Yun-mei, ZHU Yong-xuan, GAO Zhen-min, LI De-xian. Relationship between oxidation of arsenopyrite and pH of the solutions under surface water condition[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(3/4): 235–240.
- [14] EWA M C, KOOXILA G, MORRIS V. Ion mobility based on column leaching of South African gold tailings dam with chemometric evaluation[J]. Chemosphere, 2004, 56(1): 39–50.
- [15] 马少健, 胡治流, 陈建华, 陈建新, 林美群. 硫化矿尾矿重金属离子溶出实验研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2002, 27(4): 273–275.
- MA Shao-jian, HU Zhi-liu, CHEN Jian-hua, CHEN Jian-xin, LIN Mei-qun. Experimental study on heavy metal release of sulfide mine tailings[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2002, 27(4): 273–275.
- [16] 周元祥. 安徽铜陵典型尾矿库地球化学和环境地球化学效应[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- ZHOU Yuan-xiang. Research on geochemical characters and environmental geochemical effects of representative tailings impoundments in the region of Tongling, Anhui Province, China[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009.
- [17] KOSOVSOF D, HUDSON-EDWARDS A K A, DUBBIN B W E, ALFREDSSON M A. Incongruent weathering of Cd and Zn from mine tailings: A column leaching study[J]. Chemical Geology, 2011, 281(1/2): 52–71.
- [18] 袁 丽, 刘阳生. 铅锌尾矿中重金属在模拟酸雨淋溶下的浸出规律[J]. 环境工程, 2012(S2): 586–590.
- YUAN Li, LIU Yang-sheng. The leaching principles of heavy metals in lead and zinc tailings in simulation acid rain[J]. Environmental Engineering, 2012(S2): 586–590.

(编辑 李艳红)