GEOPHYSICAL & GEOCHEMICAL EXPLORATION

DOI:10.11720/j.issn.1000-8918.2013.4.11

德兴铜矿尾矿地球化学特征

潘含江1,程志中1,杨榕1,贺灵1,商云涛2

(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:对德兴铜矿1号尾矿库进行系统钻探取样,采用粒度测试,X射线粉晶衍射测试,主、微量元素测试等多种方法,综合研究尾矿的矿物成分、化学成分及赋存状态等特征,探讨尾矿库中不同元素空间分布特征及尾矿可利用性。结果显示:尾矿主要矿物成分为石英和绢云母,金属矿物含量小于1%,以粉砂质为主。排放过程中的重力分选作用使元素从排砂口向远离排砂口方向呈有规律的分带现象。从排砂口向远处,矿物粒度变细,元素可分为 S、Cu、Fe、Mo、Ag、Cr→SiO₂、Au、Hg→Al₂O₃、Tl 三个分带。德兴铜矿1号尾矿库经过多年的尾矿堆放,矿物及元素的赋存状态和地球化学特征具有继承加改造的双重属性,黄铁矿含量显著下降,绢云母随时间推移更多的风化为伊利石,Cu、Mo、S、Fe、Ca、C等流失,这都是表生地球化学作用的结果。

关键词:德兴铜矿;尾矿;地球化学特征

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 8918(2013)04 - 0627 - 06

资源和环境是全球关注的热点问题。几十年来 的矿业大开发,产生了大量的废弃物。据统计截止 到 2010 年底,我国现有尾矿库 12 700 多座,尾矿累 计堆存量为 110 亿 t,2010 年当年就产生尾矿约 14 亿 t, 而且还在以每年 10 亿 t 的速度增长。这些尾 矿中蕴含着许多宝贵的资源,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[1-8]。德兴铜矿是我国大型的斑岩型 铜(钼)矿之一,为我国大型的露天开采铜矿山,大 规模开采历史已有50余年。在开采过程中留下了 大量的尾矿,德兴有亚洲最大尾矿库(4号尾矿库)。 前人在德兴铜矿尾矿成分、尾矿综合利用及尾矿库 复垦方面已作了大量工作[9-12],但是针对尾矿库内 部还缺少系统、整体的地球化学研究,元素在尾矿库 中的含量、空间分布、赋存形式等尚待查定。为了不 妨碍矿山正常生产,并且研究尾矿在长期堆放过程 中是否会发生元素分异、迁移、转化等地球化学行 为,笔者选取已闭库20多年的德兴1号尾矿库,在 典型剖面利用钻孔取样,系统研究尾矿库中不同位 置、不同深度物质的地球化学特征。

1 工作区概况

德兴铜矿自1958年露天开采以来,已造成了

5.76 km²的裸地和 207 km²尾矿堆积区。德兴铜矿 目前有1号、2号及4号三个尾矿库。笔者研究的 是位于泗州镇的德兴铜矿1号尾矿库,该库1965年 投入使用,承担德兴铜矿1号选厂尾矿堆积任务,采 用上游法筑坝,1987年闭库。尾矿库面积为2.1 km²,其中坝体面积1.73 km²,库内尾砂沉积面积为 0.24 km²,水面 0.16 km²,堆积尾矿 2 150 万 m³,坝 体绝对高度 87 m,尾矿库表面覆有 20~30 cm 的覆 土。1号尾矿库三面环山,西北边为阶梯状的坝体, 排砂口位于坝上,向东南方向排放尾砂。随着尾矿 库中尾矿的增多,坝体逐步向上加高,排砂口位置也 随坝体移动。尾矿库已复垦,库内主要种植芦苇,少 见其他动植物。坝体植被丰富,有周围居民已在坝 体上种植蔬菜,养鸡等。从坝体向库内,尾矿含水量 增加,库内东南部为深度沉陷区,最内侧为池塘,有 居民在此养鱼。钻探取样过程中发现,尾矿库从浅 到深含水量多大于20%。

2 样品采集与测试

在德兴铜矿 1 号尾矿库布置了 35 个钻孔,钻孔间距为 100 m×100 m。选择垂直于尾矿坝的一条剖面进行讨论,采样钻孔位置、深度及样品数如图 1 所示。采样时先去除上覆土壤,采用连续劈心法采

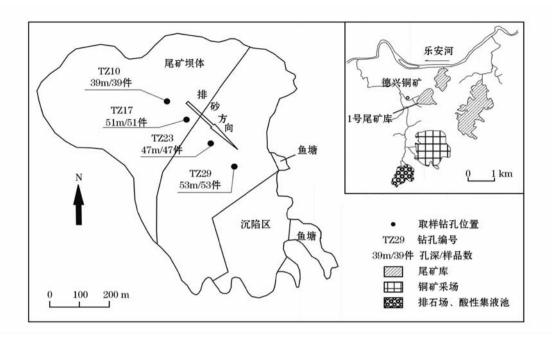


图 1 德兴铜矿 1号尾矿库钻孔取样位置

样,用小铲子至上而下将样品均匀分开,在1 m 范围内连续取样,然后将样品装入相应编号布袋中,样品质量约为3 kg。同时现场记录采样钻孔的坐标,采样编号及深度,样品颜色、含水量、成分及粒度等。

尾矿样品粒度测试由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成,使用丹东市百特仪器有限公司生产的BT-9300S激光粒度分布仪。

尾矿砂光、薄片鉴定和 X 射线粉晶衍射由吉林 大学材料科学与工程学院完成。 X 射线衍射仪为日 本理学 Rigaku D/max2550 型。

样品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 K_2O 、 Na_2O 、CaO、MgO、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、C、P、Ti、Cr、Mn、Zn、P 等; ICP-MS 测定Cu 和Tl; 泡塑吸附—硫脲解脱—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Ag; 機烧碘量法测定Ag

3 结果与讨论

3.1 粒度特征

尾矿主要为细一粉砂,少量黏质和粗砂。粒度组成是表述碎屑类沉积物特征的重要指标之一,国内外所运用的粒度标准并不统一。本次对粒径分组采用如下的划分方案: 黏土($<5~\mu m$)、粉砂($5~63~\mu m$)、0($>63~\mu m$)

TZ10、TZ23 和 TZ29 三个钻孔 70 件样品的分析结果显示(表 1),尾矿的粒度变化较大,中粒径为8.98~113.1 μ m,平均 38.61 μ m。黏土所占比例为

表 1 德兴铜矿 1 号尾矿库 3 个钻孔粒度数据统计

钻孔号	参数	黏土/%	粉砂/%	砂/%	中粒径/μm
	平均值	11.78	34.24	53.97	78.81
TZ10	最大值	20.34	64.23	69.65	113.05
	最小值	6.66	23.69	15.43	14.57
	平均值	17.30	55.02	27.68	28.77
TZ23	最大值	29.69	73.37	44.64	46.51
	最小值	12.65	41.72	0.17	8.98
	平均值	22.87	65.78	11.35	16.77
TZ29	最大值	28.24	74.21	47.13	52.08
	最小值	12.82	39.75	0.07	9.16
	平均值	17.79	53.08	29.13	38.61
所有样品	最大值	29.69	74.21	69.65	113.1
	最小值	6.66	23.69	0.07	8.98

6.66% ~ 29.69%, 平均 17.79%; 粉砂含量最多, 达 23.69% ~ 74.21%, 平均为 53.08%; 砂所占比例为 0.07% ~ 69.65%, 平均 29.13%。可见德兴 1 号尾 矿库中的尾矿以粉砂为主, 其次为砂和黏土。值得 注意的是,各个钻孔间尾矿的粒度呈规律性变化,沿着排砂方向,即尾矿排入尾矿库后的流动方向,尾矿砂粒度显示出很好分异性, TZ10、TZ23 和 TZ29 号钻孔尾矿的中位径平均值分别为 78.81、28.77 和 16.77 μm, 黏土和粉砂的含量逐渐增加,砂质所占比例逐渐减小。

3.2 矿物特征

从德兴1号尾矿库 TZ23号钻孔岩芯中挑出不同深度的10件样品,通过尾矿砂片光及薄片镜下观察、X射线粉晶衍射分析确定,尾矿中石英含量最高,平均为55.4%,其次是绢云母和伊利石,占到

23.34%和10.73%,绿泥石和方解石(白云石)占了少数,分别为6.91%和3.63%。金属矿物含量小于1%,主要为黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿和褐铁矿,黄铁矿和黄铜矿常呈不规则粒状包裹在脉石矿物中,褐铁矿由黄铁矿氧化而来。

绢云母和伊利石的含量此消彼长,呈较好的线性关系(图 2)。随着深度的增加,各矿物含量均有变化(表 2)。绢云母含量有减少的趋势,而伊利石含量逐渐增加,局部有波动,34 m处伊利石含量达到 23%,超过绢云母。矿石中本身含有少量伊利石,云母等硅酸盐矿物在风化脱钾的情况下可形成伊利石,为弱风化强度的标识。随着深度的增加,即堆放时间的增加,绢云母更多的风化成伊利石。伊利石属于吸附能力较强的黏土矿物,对 Pb 和 As 有着较强吸附能力。金属矿物含量与田信普[10]报道的尾矿中黄铁矿平均含量为 3.5% 相差甚远,可能由于风化作用所致。

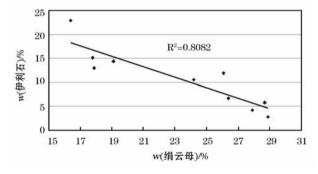


图 2 德兴 1 号尾矿库 TZ21 钻孔绢云母与伊利石含量关系

表 2 德兴 1 号尾矿库 TZ21 钻孔尾矿矿物含量

.,,	10.7 (370.771	,,,,,	7 3 . 7 . 7 . 7 . 7 . 7 . 7 . 7 . 7 . 7	, H =		
深度/m	石英	绢云母	伊利石	绿泥石	方解石		
1	58.9	28.9	2.8	7	2.5		
4	59.5	27.9	4.2	6.5	1.9		
7	57.4	26.4	6.6	5.4	4.2		
10	59.5	28.7	5.8	4.9	1.2		
13	54.7	26.1	11.9	6.3	1		
25	51.6	24.2	10.5	7.4	6.3		
34	50.8	16.4	23	6.1	3.6		
43	48.3	19.1	14.4	11.1	7.1		
52	55.8	17.9	13	7.7	5.6		
62	57.5	17.8	15.1	6.7	2.9		
平均值	55.4	23.34	10.73	6.91	3.63		

3.3 尾矿地球化学特征

对 4 个钻孔 190 件尾矿样品作了多元素分析,表 3 为德兴铜矿尾矿的元素含量,可见尾矿主要由 $SiO_2($ 平均 65. 5%)、 $Al_2O_3($ 平均 15. 6%) 和 $Fe_2O_3($ 平均 4. 29%) 组成,其他组分均小于 5%,属于长英岩型尾矿^[14]。数据统计结果显示,尾矿中元素含量变化较大,Si、P、Al 的变异系数(C_V)相对较小,分别为 3. 7、5. 0、6. 4;S、Mn、Na、Cr、Pb、Cu、C和 Au 的变异系数都在 20以上;Au 最高,达到了 38. 2(图 3);说明尾矿的物质成分不均匀,可能会在某些部位富集形成可利用的矿体。

与德兴铜矿矿石的化学成分相比,尾矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 含量略有升高,平均值分别增加了 2.6%、3.1%及 1.3%; Fe_2O_3 含量变化最大,从 14.7%下降到4.29%; Cu的平均含量从0.73%降

表3 德兴1号尾矿库钻孔元素含量统计(n=190)

表 3									
组分	TZ10	TZ17	TZ23	TZ29	最大值	最小值	$C_{ m V}$	平均值	铜矿石[15]
w(SiO ₂)/%	66.58	66.19	66.79	62.56	70.03	57.22	3.7	65.53	59.92
$w(\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3)/\%$	14.95	15.23	15.46	16.75	18.99	13.99	6.4	15.6	13.59
$w(\mathrm{TFe_2O_3})/\%$	4.9	4.53	3.46	4.28	6.07	2.95	15.6	4.29	14.7
$w(K_2O)/\%$	3.28	3.45	4.23	4.73	6.07	3.08	16.9	3.92	3.36
$w(\mathrm{MgO})/\%$	2.17	1.9	1.65	2	2.79	1.41	15.6	1.93	2.94
w(CaO)/%	1.42	1.76	1.89	1.82	2.77	1.04	13.7	1.72	2.81
$w(Na_2O)/\%$	0.15	0.12	0.18	0.2	0.3	0.1	21.1	0.16	0.18
$w(\mathrm{TiO}_2)/\%$	0.79	0.66	0.67	0.75	0.95	0.59	10.1	0.72	0.72
$w(P_2O_5)/\%$	0.16	0.16	0.16	0.16	0.19	0.15	5.0	0.16	0.18
w(MnO)/%	0.05	0.04	0.03	0.04	0.062	0.024	20.6	0.04	0.09
w(S)/%	1.14	1.26	1.04	1.17	1.92	0.55	20.6	1.15	2.33
w(C)/%	0.21	0.22	0.3	0.26	0.49	0.12	29.8	0.25	0.55
w(Cu)/%	0.129	0.137	0.095	0.083	0.169	0.064	23.8	0.111	0.73
$w(Mo)/10^{-6}$	54.4	69.1	52.8	51.6	97.9	38.2	19.2	57.0	170
$w({\rm Cr})/10^{-6}$	101.6	89.6	68.8	74.2	130	46	21.3	83.6	
$w(Pb)/10^{-6}$	9.62	7.7	7.75	9.38	15.55	5.2	21.5	8.61	
$w(Zn)/10^{-6}$	35.1	32.5	23.9	29.5	40	20	17.2	30.2	
$w(Tl)/10^{-6}$	1.01	0.93	0.98	1.08	1.54	0.77	11.8	1	
$w(Ag)/10^{-6}$	0.29	0.32	0.23	0.3	0.46	0.16	18.6	0.29	
$w(Au)/10^{-9}$	114.6	134.6	171.1	100.4	304	50.4	38.2	130.2	

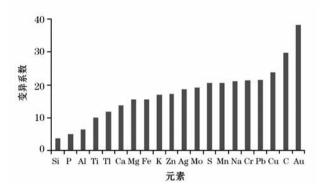


图 3 德兴 1 号尾矿元素变异系数柱状分布

到 0.111%; Mo 由 170×10⁻⁶下降到 57×10⁻⁶; S 由 14.7%下降到 4.29%; CaO 的平均含量从矿石中的 2.81%减少到 1.72%; C 平均含量由 0.55%降低到 0.26%。这可能由于部分 Cu、Mo、S 和 Fe 等在选矿过程中被选别,且金属硫化物(主要是黄铁矿和黄铜矿)在氧化过程中形成的酸水也会带走大量的 Cu、Mo、S 和 Fe,酸水还能和碳酸盐(主要为方解石)发生反应,导致 Ca 和 C 的流失。

3.4 尾矿库元素空间分布特征

使用GeoMDIS2005软件对4个钻孔190件样

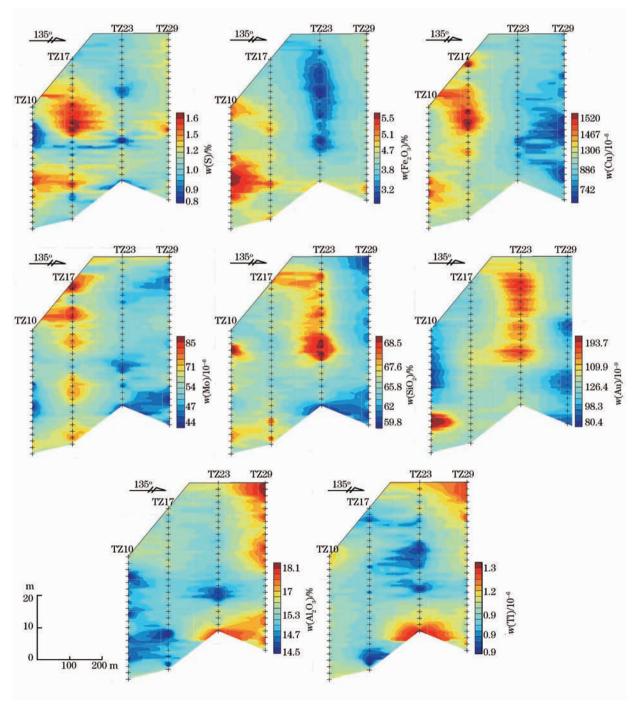


图 4 德兴 1 号尾矿库各元素剖面地球化学分布

品数据进行网格化,制作尾矿剖面地球化学图,研究各元素在空间位置上的分布特征。从各元素的剖面地球化学图可以看出,各元素在空间上分布都不均匀(图4),这与元素含量变异系数大的特点相吻合,可能的因素有:排放过程中水流对尾矿粒度和矿物的分选作用;排放历史上矿石品位和选矿工艺的差异;堆存过程中所受到的表生地球化学作用。

总体上看,元素在尾矿库的分布具有分带性:S、Fe、Cu和 Mo的含量高值区最靠近排砂口位置,SiO2和 Au富集于尾矿库中间位置,而 Al₂O₃和 TI 在远离排砂口的位置含量最高。S、Fe、Cu和 Mo主要以金属硫化物的形式存在,由于密度较大,迁移距离短,故在靠近排砂口的位置沉淀下来;SiO₂主要以石英的形式存在,Al₂O₃主要赋存在绢云母及伊利石中,它们的比重都较轻且颗粒小,都能随着水流移动到较远距离,所以排砂口附近含量都较低。但石英主要呈不规则粒状,绢云母呈片状,在相同水动力条件下绢云母能移动的更远。Au可能存在于石英中,TI则常赋存于硅酸盐中。

德兴1号尾矿库中 Cu 含量范围为 0.063% ~ 0.169%,平均值 0.111%。表 4 为德兴1号选厂历年的铜矿石选矿指标,1号选厂的尾矿排入1号尾矿库中。从 1965 ~ 1985年,随着选矿工艺的改进,尾矿中 Cu 的含量呈现下降的趋势。理想状态下尾矿中 Cu 应该在尾矿库深部富集,浅部低贫,但本次钻孔取样分析结果并非如此。不同钻孔点位尾矿Cu 含量在垂向上变化都不尽相同。

表 4 德兴 1 号选厂历年铜矿石选矿工艺指标 %

年份	1965	1966	1972	1977	1981	1983	1985
原矿品位	0.664	0.515	0.510	0.526	0.515	0.547	0.559
回收率	77.51	77.40	81.12	82.26	85.86	86.20	85.01
尾矿含量	0.149	0.116	0.096	0.093	0.073	0.075	0.084

4 结论

以德兴铜矿尾矿为研究对象,通过化学成分分析,结合矿物成分和粒度分析,对德兴铜矿1号尾矿库(最早堆放)元素空间分布特征进行了研究,获得如下结论。

(1)尾矿库元素分布的基本特征为:尾矿以粉砂质为主,黏土和砂的含量变化较大,与排砂口位置关系密切。矿物以石英、绢云母、伊利石、绿泥石、方解石(白云石)为主,还有少量黑云母、黄铁矿、黄铜矿,偶见磁黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿和褐铁矿等,金属矿物含量小于1%。矿物在排放过程中的重力分选作用很大程度上决定了元素的分布,从排砂口向尾

矿库内部方向大致可分为3个带: $(S_{Cu}_{Fe}_{Mo}) \rightarrow (SiO_{S_{Au}}) \rightarrow (Al_{S_{S_{Au}}})$

(2) 德兴铜矿 1 号尾矿库中尾矿经过了多年的 堆放,其元素和矿物的赋存状态和地球化学特征具 有继承加改造的双重属性。黄铁矿含量显著下降, 绢云母随着时间增加更多的风化为伊利石, Cu、Mo、S、Fe、Ca和 C等流失,这都是表生地球化学作用的 结果。

参考文献:

- [1] Annika Parviainen. Tailings Mineralogy and Geochemistry at the A-bandoned Haveri Au-Cu Mine, SW Finland[J]. Mine Water Environ, 2009, 28:291 304.
- [2] Axel Schippers, Dagmar Kock, Michael Schwartz, et al. Geomicrobiological and geochemical investigation of a pyrrhotite-containing mine waste tailings dam near Selebi-Phikwe in Botswana[J].
 Journal of Geochemical Exploration, 2007, 92;151 158.
- [3] Lena Alakangas. Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailingsm, Laver, northern Sweden[J]. Environ Geol, 2006,50:809 –819.
- [4] 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.
- [5] 刘维阁. 江西铜矿山二次资源合理开发与利用[J]. 江西地质, 1999,13(4):283-287.
- [6] 谭凯旋,郝新才,李卫. 湖南湘西金矿尾矿中金的次生成矿作用[J]. 矿物学报,1999,19(3):273-278.
- [7] 张锦瑞,王伟之,李富平,等. 金属矿山尾矿综合利用与资源化 [M]. 北京:冶金工业出版社,2010:1-211.
- [8] 张鑫. 安徽铜陵矿区重金属元素释放迁移地球化学特征及其 环境效应研究[D]. 合肥;合肥工业大学,2005:1-201.
- [9] 苏静, 欧今次仁, 尼霞次仁, 等. 德兴铜矿周边土壤中铜的形态 分布[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(1):16-19.
- [10] 田信普,李骏. 尾矿提取绢云母及综合利用的探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊,1999,11(5):52-53.
- [11] 张海星,姚丽文,熊报国. 德兴铜矿 1 号尾矿库废弃土地生态恢复试验研究[J]. 环境与开发,1999,14(1):10-11.
- [12] 张兆阳. 德兴铜矿尾矿中铜硫组分的开发利用[J]. 矿业快报, 2008,476(12):103-104.
- [13] 顾成军,戴雪荣,张海林,等. 巢湖沉积物粒度特征与沉积环境 [J].海洋地质动态,2004,20(10);10-13.
- [14] 戴塔根,张术根,任荣恩,等. 国内外尾矿开发利用调查研究 [M]. 北京:北京矿产地质研究所,1996:1-30.
- [15] 赵元艺,王金生. 矿床地质环境模型与环境评价[M]. 北京:地质出版社,2007:1-158.
- [16] 张虎才. 元素表生地球化学特征及理论基础[M]. 兰州: 兰州 大学出版社,1997:1-79.
- [17] 朱继保. 粤北凡口铅锌矿尾矿风化及其环境效应[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所,2004:1-58.
- [18] 朱训,黄崇轲,芮宗瑶.德兴斑岩铜矿[M].北京:地质出版社, 1983:1-72.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TAILINGS FROM THE DEXING COPPER MINE

PAN Han-jiang¹, CHENG Zhi-zhong¹, YANG Rong¹, HE Ling¹, SHANG Yun-tao²

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

Abstract: Tailing samples were collected by drilling in No. 1 tailing dam from the Dexing mine. The multi-element analytical scheme were applied. The tailing size was determined by the laser grain size analytical instrument, and the mineral form was determined by X-ray powder diffractometry. Some conclusions have been reached: The major particles of the tailing are silty, with quartz and sericite as the main minerals, while the content of metal minerals is less than 1%. The water-sorting action and supergene geochemical process in the tailing dam combined with changes in ore grade and mineral processing caused uneven distribution of elements and particle sizes of tailing. The tailing particle size decreases in the direction of the tailing discharge, and the elements can be divided into 3 zones; Cu, Fe, Mo \rightarrow SiO₂, Au \rightarrow Al₂O₃, Tl. During the supergene geochemical process, the sulfide was weathered into oxides, which led to the significant decrease of the pyrite content, with the loss of Cu, Mo, S, Fe, Ca and C in tailing. Meanwhile sericite changed into illite.

Key words: Dexing copper mine; tailing; geochemical characteristics

作者简介:潘含江(1986-),男,助理工程师,主要从事尾矿及矿产勘查地球化学方面的研究。

上接 602 页

QUANTITATIVE CALCULATION AND ANALYSIS OF SEISMIC WAVE ATTENUATION IN WESTERN SICHUAN BASIN DEPRESSION

TU Yuan-gen, WANG Da-yuan, LI Hua-ke

(Southwest Exploration and Production Research Institute, Southwest Branch Company of SINOPEC, Chengdu 610000, China)

Abstract: In western Sichuan basin depression, the marine facies target layers are buried in great depth, resulting in narrow frequency band of reflected seismic data. Hence seiemic resolution can not meet the need of prospecting goals, and low seismic resolution is responsible for stratigraphic absorption attenuation. In order to understand completely the reason for the attenuation of seismic waves, the authors built a model for western Sichuan basin depression strata, then calculated quantitatively spherical divergence, absorption and transmission attenuation of seismic wave based on the model, and combined the calculated attenuation values with seismic data, VSP and Walkway-VSP data to analyze the factors affecting high frequency reflected signal acquisition recording of deep layers. It turns out that the serious absorption attenuation of shallow strata above 1500 meters is the fundamental cause responsible for high frequency component losses of deep layers in western Sichuan basin depression and, as for the marine facies target layers buried deeper than 5000 meters, field acquisition data can only reach about 40Hz frequency band. Therefore, the field acquisition methods aiming at deep target layers should focus on reducing background noises and increasing acquisition density to enhance weak reflection signals of deep layers so as to improve the seismic prospecting precision, rather than solely focus on improving the seismic resolution.

Key words: seismic wave; absorption attenuation; quality factor; spherical divergence; VSP

作者简介:涂远艮(1977-),男,1999年毕业于成都理工学院应用地球物理专业,主要从事地震资料采集及方法研究工作。