

金矿尾矿渣及其污染土壤中氰化物的分布及自然降解

李社红, 郑宝山, 朱建明, 王滨滨 (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, 贵阳 550002, E-mail: lishong@sohu.com)

摘要: 某金矿 1995 年发生尾矿坝垮坝事件, 富含氰化物的尾矿渣对农田和河流造成严重污染, 事故 3 年、4 年后, 分别对废弃尾矿坝内和被污染农田内的土壤和沉积物中氰化物的水平和垂直剖面上的分布进行了采样分析, 结果表明, 氰化物在土壤剖面中自然降解速度大大慢于在天然水体中的降解速度; 土壤剖面中氰化物的运移行为类似于土壤中易溶盐的迁移行为, 在干旱、半干旱气候条件下, 剖面中的氰化物可在土壤表面盐壳中高度富集, 即使在 4 年后其浓度仍可高于新鲜尾矿浆中氰化物的浓度, 土壤剖面中的粘质层可部分阻隔氰化物向潜水中运移, 其结果又可导致粘质层中氰化物的高度富集, 根据土壤中氰化物的自然降解特点, 对垮坝引起的土壤污染给出了相应的防治措施。

关键词: 金矿废渣; 氰化物分布; 土壤污染

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)03-03-0126

The Distribution and Natural Degradation of Cyanide in Goldmine Waste-solid and Polluted Soil

Li Shehong, Zheng Baoshan, Zhu Jianming, Wang Binbin (State Key Lab. of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China E-mail: lishong@sohu.com)

Abstract: The farmland and river were seriously polluted by cyanide because one goldmine tailing dam collapsed in 1995. 3 and 4 years after the accident, the cyanide distribution in the polluted farmland and the abandoned tailing dam was studied. The results indicated that natural degradation of cyanide in soil section was slower than in natural water body. The cyanide transference in soil section was similar to freely soluble salts. In arid and semiarid area, cyanide can be highly enriched in the salt shell which content degrading 4 years even higher than the fresh tailing slurry. One side the viscosity layer in the soil section can partly prevent cyanide transference to groundwater, on the other side the result can cause the cyanide highly enrich in the viscosity layer. According to character of cyanide natural degradation in soil the measurement of prevention and cure soil pollution by goldmine tailing dam collapsing was brought forward.

Keywords: goldmine tailing; cyanide distribution; soil pollution

有关氰化物在尾矿坝及河流中的静态、动态降解以及应用氰化物降解试验预测金矿灾害性排放氰化物的环境影响研究表明, 废水氰化物对河流的影响是局部、短暂而急性的^[1-3], 谢志勇等曾对温湿气候条件下, 堆浸池浸金矿废渣中氰化物的含量及环境影响作过研究^[4], 但在干旱、半干旱气候条件下全泥氰化尾矿坝灾害性排放氰化物对土壤的影响、被污染土壤中氰化物的降解情况、废弃的尾矿坝中氰化物的降解情况以及对周围环境的长期影响状况鲜见报道。

1 样品采集及测定方法

笔者于 1998 年、1999 年连续 2 年, 对被污染的土地停耕 2 年后, 1997 年又开始种植玉米地土壤中氰化物进行采样分析, 样点分布见图 1, 另外对该金矿 1995 年垮坝的尾矿坝内 1994 年的尾矿浆, 1995、1996 年的尾矿

浆, 1997、1998 年的尾矿浆进行了废渣样的采集。

所采集的土壤、废渣样品中氰化物的分析方法: 称取 10g 土壤样(废渣样适量少称)于 500ml 蒸馏瓶中, 加 100ml 水, 1ml 10% 乙酸锌, 10ml 15% 酒石酸溶液, 用 5ml 1% 氢氧化钠溶液作为吸收液, 蒸馏到 50ml, 馏出液用异烟酸-吡啶啉酮比色法(CN^- 小于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)或硝酸银滴定法(CN^- 大于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)进行分析测定^[5]。

2 结果及讨论

2.1 尾矿坝中氰化物的含量分布

1999-08 在某金矿不同年份的尾矿坝内采集尾矿

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-915-08-06)

作者简介: 李社红(1973-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为资源开发与环境保护。

收稿日期: 2000-07-13

砂样,分析其氰化物的含量,结果见表 1.该矿 1995 年垮塌废弃尾矿坝内氰化物的垂直含量分布见图 2.

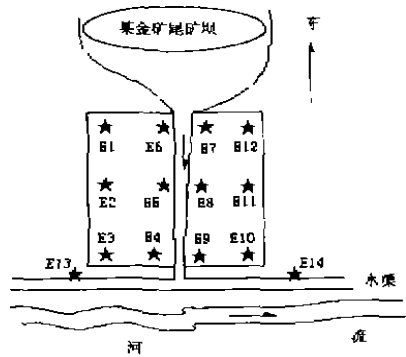


图 1 某金矿垮坝污染农田内采样点位置示意图

Fig.1 Sketch of sampling sites

表 1 1999 年采集的某金矿尾矿渣中氰化物含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Cyanide contents of 1999 sampling from the goldmine tailing

样号	样品位置	CN ⁻ 含量
CN9908241	1995、1996 年尾矿坝内尾矿砂	32.89
CN9908242	1997、1998 年尾矿坝内尾矿砂	8.60
CN9908243	1995 年垮塌坝内的 1994 年尾矿浆表层 0~5cm 尾矿砂	25.50
CN9908244	1995 年垮塌坝内的 1994 年尾矿浆表层下 5~15cm 尾矿砂	37.56
CN9908245	1995 年垮塌坝内的 1994 年尾矿浆表层下 15~30cm 尾矿砂	49.80
CN9908246	1995 年垮塌坝内的 1994 年尾矿浆表层下 30~45cm 尾矿砂	47.75
CN9908247	1995 年垮塌坝内的 1994 年尾矿浆表层下 45~50cm 尾矿砂	69.31
CN9908248	1994 尾矿浆、1995 年垮塌坝内表层绿、白色盐壳	279.01
AX9908251	1999 年新鲜尾矿砂	70.55

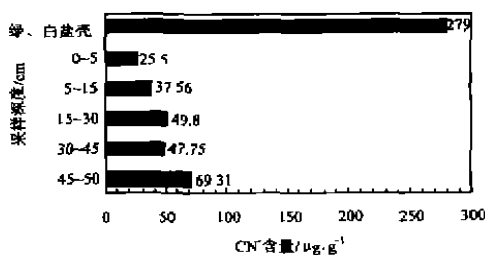


图 2 1999 年某金矿 1995 年垮坝内氰化物分布

Fig.2 Distribution of cyanide of 1999

sampling from the goldmine tailing dam collapsed 由表 1、图 2 可以看到:

(1) 尾矿坝表层由于光照及与氧接触较充分,从上

层向下,废渣中氰化物的含量一般呈增高的趋势

(2) 该金矿 1995 年废弃尾矿坝中氰化物自然降解 4 年后,其上层废渣中氰化物含量仍高达 $25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.在距表层 45cm 以下的尾矿砂中氰化物的含量与 1999 年某金矿新鲜的尾矿砂中氰化物的含量差不多,为 $70\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,与废水中氰化物的自然降解速度比较^[4],金矿固体废弃物中氰化物的降解速度要缓慢得多.可见由于全泥氰化尾矿坝内尾矿砂颗粒细小,相互间结合较致密,内部氧化条件较差,氰化物难于分解,因此全泥氰化法提金尾矿浆中氰化物光靠自然氧化分解很难达到环境要求,应该在生产的同时就将氰化物处理到排放标准以下.

(3) 一般尾矿坝表层氰化物含量较低,但该金矿尾矿坝表面有一层绿色、白色的盐壳,其氰化物的含量高达 $279\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于新鲜尾矿浆中氰化物的含量,这是由于尾矿坝内残留物中所含溶解性氰化物及其它盐类的水分在毛细作用下运移到表层后,在新疆这种干旱、半干旱气候条件下迅速挥发干,形成富含氰化物的盐壳,这是干旱、半干旱气候条件下的特有景象.

2.2 被污染土壤中氰化物的含量分布

1998、1999 连续 2 年在 1995 年 3 月被该金矿垮塌尾矿砂污染的玉米地里采集土壤样(样点位置见图 1),其氰化物的含量及该区未被污染褐色土壤中氰化物含量见表 2.

表 2 某金矿 1995 年被污染土地在 1998 及 1999 年氰化物含量分布/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 Cyanide concentration of samples from polluted soils

1998 年土壤样号	CN ⁻ 含量	1999 年土壤样号	CN ⁻ 含量
E9810161	0.319	E9908241	0.040
E9810162	0.180	E9908242	0.053
E9810163	0.194	E9908243	0.033
E9810164	0.764	E9908244	0.172
E9810165	0.875	E9908245	0.459
E9810166	0.916	E9908246	0.416
		E9908247	0.211
		E9908248	0.475
		E9908249	0.231
E98101610	1.652	E99082410	0.116
E98101611	1.194	E99082411	0.495
E98101612	0.430	E99082412	0.073
E98101613	0.791	E99082413	0.036
E98101614	0.264	E99082414	0.053
1998 平均含量	0.689	1999 年平均含量	0.205
		该区未被污染表层褐色土壤 CN ⁻ 含量	0.085

另外,1999 年在 E9 的位置采集了一个土壤垂直剖面,该土壤剖面中氰化物的含量变化情况见表 3.

可以看到某金矿 1995 年被垮塌尾矿坝污染土地

内氰化物有如下分布特征:

(1) 1995 年被全泥氰化尾矿砂污染的土地里, 1999 年比 1998 年氰化物含量要低得多, 说明被污染土壤中氰化物的自然降解明显, 但经过 4 年的自然降解, 土壤中氰化物的含量 ($0.205 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 仍远远超过了该区未受污染土壤中氰化物的平均含量 ($0.085 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 说明被污染土壤中氰化物的自然降解速度非常缓慢。

(2) 被污染土壤剖面中氰化物的变化趋势与天然

未被污染土壤中氰化物的变化趋势也有明显差别。天然土壤中氰化物的形成主要与生物活动有关, 含氮的植物体在土壤中经生物分解能生成氰化物, 氰化物也是某些真菌及细菌的代谢产物, 研究表明土壤中氰化物的含量与腐殖质含量成正比^[1], 因此氰化物在土壤剖面中的分布集中于表层, 从表层向下, 氰化物含量应该呈降低的趋势, 表 4 显示了未被污染土壤剖面中氰化物的含量变化特征, 而某金矿被污染土壤剖面中

表 3 1999-08 某金矿下游被污染玉米地土壤垂直剖面中 CN^- 含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 3 Cyanide concentration of Vertical section of polluted soils planted corn

样号	剖面深度/cm	土壤层描述	$\text{CN}^- / \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
E99082490s	0 ~ 15	黄色细粉状, 无粘度, 植物根系很发育	0.178
E99082491s	15 ~ 30	黄色细粉状, 无粘度, 植物根系较发育	0.119
E99082492s	30 ~ 45	黑褐色土壤, 粘性强, 植物根系不发育	1.352
E99082493s	45 ~ 60	黑褐色土壤, 粘性强, 植物根系不发育	0.224
E99082494s	60 ~ 80	黑褐色土壤, 粘性强, 植物根系不发育	0.198

表 4 北京西郊天然植被下的山地淋溶褐色土壤层中氰化物含量¹⁾/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 4 Cyanide contents of control soils from Beijing

地形与植被	土壤层/cm	氰化物含量
海拔 800m 山坡阴坡天然灌丛	0 ~ 15	0.077
	15 ~ 32	
	32 以下	0.022
海拔 800m 山坡阳坡天然灌丛	0 ~ 15	0.048
	15 ~ 30	0.017
海拔 600m 山坡灌丛	0 ~ 10	0.028
	10 ~ 23	0.008
	23 以下	
海拔 300m 山坡鹅耳枥大叶菠萝林	0 ~ 10	0.023
	10 ~ 26	0.012
	26 ~ 45	0.009
	72 ~ 82	0.003
海拔 80m 山坡人工油松林	0 ~ 10	0.130
	40 ~ 50	0.126
	60 ~ 75	0.117

1) 北京大学地理系资料, 1974

氰化物含量呈高一低一高一低变化趋势, 显示了氰化物在土壤内迁移变化过程中, 土壤剖面中的黑褐色粘质土壤层可部分阻隔氰化物向潜水中的运移, 其结果又导致了粘质土壤层中氰化物的高度富集, 而在表层黄色细粉沙状土壤中, 氰化物在新疆这种干旱、半干旱气候条件下也可被富集, 显示了土壤剖面中氰化物的运移行为类似于土壤中易溶盐的迁移行为。

3 结语

由前面的讨论知道, 尾矿堆及被污染土壤中氰化物的自然降解速度非常缓慢, 被氰化物污染的土壤成

为环境中的二次污染源, 对地表环境、土地利用和地下水、地下水有长期潜在危害, 因此全泥氰化尾矿浆在生产的同时就应对其氰化物进行处理达标, 并应极力避免类似于金矿尾矿坝坍塌这类灾害性事故的发生。当出现这类事故时, 应首先围堵, 避免尾矿进入河流、湖泊, 进而使用大量碱性氧化物(如漂白粉)喷洒分解氰化物, 此后可以对被污染的土地定期进行深翻, 使表层土壤充分接触氧气和光照, 加速氰化物的分解, 减少对地下水的污染。在此过程中对当地土壤剖面和地下水、地面水中氰化物的监测是十分必要的。

参考文献:

- 1 李社红, 郑宝山. 金矿废水中氰化物的自然降解及其环境影响研究. 环境科学, 2000, 21(3), 110 ~ 112.
- 2 李社红, 郑宝山. 某金矿氰化物灾害性排放的环境影响预测. 环境科学, 2000, 21(6), 69 ~ 72.
- 3 Zaranyika M F et al. Cyanide ion concentration in the effluent from two gold mines in Zimbabwe and in a stream receiving effluent from one of the goldmines. J. Environ. Sci. Health, 1994, A29(7): 1295 ~ 1303.
- 4 谢志勇, 胡焕新, 汪平. 黄石市区小金矿选冶氰化物污染对环境的影响. 环境科学与技术, 1995, (1): 29 ~ 32.
- 5 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986, 310 ~ 312.
- 6 陈静生, 邓宝山, 陶澍, 程承旗编著. 环境地球化学. 北京: 海洋出版社, 1990. 317 ~ 324.