

# 金矿废弃物中氰化物的环境地球化学行为

李社红, 郑宝山, 王明国, 王明仕, 李波, 胡军, 朱建明

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

关键词: 金矿; 废弃物; 氰化物; 自然降解

目前大多数黄金企业都是采用氰化法提金工艺, 用于从矿石中提取黄金的氰化钠溶液浓度一般为 0.05%~0.1%, 使金矿成为环境氰化物污染的主要来源之一。尽管已有许多比较成熟的氰化物处理技术, 但由于种种原因, 中国大多数金矿排放的废弃物中仍含有相当浓度的氰化物。氰化物对人类和许多生物是一种剧毒物质, 水体中  $\text{CN}^-$  含量达 0.3~0.5 mg/L 即可使鱼致死, 对人的致死量按 HCN 计为 0.05~0.1 g。黄金企业大量累积的金矿废弃物成为威胁地区生态环境安全的化学定时炸弹。近年来国内外不时发生因尾矿坝垮塌造成的氰化物排放事故, 国际上最为严重的一次是 2000 年初罗马尼亚的两座金矿, 由于积雪融化和连续下雨, 发生尾矿坝决口事件, 使蒂萨河、多瑙河近 800 km 的河段遭受不同程度的污染, 致使该流域内大量的生物死亡; 我国也曾发生过不同程度的金矿尾矿坝垮塌污染环境事故。因此, 研究氰化物在不同气候条件下的金矿尾矿、河流和污染土壤中的环境地球化学行为显得非常重要。

通过对我国北疆干旱半干旱气候条件下和贵州温暖湿润气候条件下的金矿开采过程中产生的废水、废渣、河水、污染土壤中氰化物的分布、自然降解等室内外实验研究, 得到以下几点认识:

(1) 我国大多数金矿开采后的废渣、废液中氰化物的含量大多远远超过了排放标准, 但不宜采取一刀切的浓度标准, 而应根据实际的社会生态环境状况, 充分利用环境容量资源, 不同地区采用相应的不同标准。一些地处荒漠戈壁深处, 人烟稀少, 废水不会进入外流河湖的矿山可以适当放宽标准。那些处

于重要农牧区的矿山, 人口密集, 废水又排入农牧灌溉、饮用水源地时, 则需实行严格的监督管理。

(2) 实验表明, 废水氰化物在动态、静态条件下的降解规律都符合负指数方程, 即

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

其中  $C_t$  为氰化物 ( $\text{CN}^-$ ) 在水体中某时刻的含量 (mg/L);  $C_0$  为在水体中氰化物 ( $\text{CN}^-$ ) 的初始含量 (mg/L);  $t$  为降解时间 (h);  $K$  为降解系数 ( $\text{h}^{-1}$ )。

氰化物在水介质中的降解速度受废水矿化度、温度、pH 值、溶解氧、光照强度等参数的制约。近似或相同条件下废水氰化物的降解速度差别不大, 不同条件下氰化物降解速度差别很大。室外静态条件下氰化物的降解速度大于室内动态条件下的降解速度, 说明光照紫外线对氰化物的降解大于溶解氧的作用。氰化物在天然河流中浓度降低得非常快, 表明河水对氰化物的稀释作用有很大的贡献。扣除河水的稀释作用后, 它在河流中的降解规律也符合负指数方程形式 ( $C_t = C_0 e^{-kL}$ , 其中  $L$  为流动的距离), 但较室外静态与室内动态模拟实验的降解速度要大得多。说明在天然河流流动状态下, 高的溶解氧、强烈的日照及生物活动更有利于氰化物的降解。

(3) 利用实验及实地监测的氰化物降解规律, 可以科学地预测灾害性排放氰化物对下游环境的影响程度。研究表明, 在河水的稀释作用和氰化物的快速降解作用下, 金矿废水氰化物对下游河流的影响是急性、区域性和暂时性的。为了降低金矿废弃物中氰化物对生态环境的危害, 应该尽量增加循环用水量, 坚持废水废渣处理工艺, 加强防灾意识, 建立完善的灾害预防、预报和报警系统。

(4)对废渣、土壤中氰化物的环境地球化学研究发现,不同气候条件下氰化物的迁移、分布和自然降解有显著差异。废矿堆表层由于光照强、温差大、与氧接触充分,氰化物降解速度非常快;而下层废渣氰化物由于无光照,温度相对较低且变化小,与氧接触不充分,呈还原条件,氰化物降解慢,成为地面水、地下水和土壤潜在、持久的污染源。氰化物在污染土壤中的运移和含量分布与土壤的性质密切相关,土壤剖面中的粘性层对氰化物有强烈的吸附富集作用。堆浸废矿堆与全泥氰化尾矿堆相比较,后者由于量大、氰化物含量高、颗粒细小、内部结构致密,氰化物降解速度缓慢。在干旱-半干旱气候条件下,废弃多年的尾矿坝距表面 50 cm 以下的废渣氰化物基本没有降解,与当年新鲜尾矿渣中氰化物含量相近(70 mg/kg 左右),而且尾矿库表面还会形成一层类似于土壤盐渍化的绿色、白色的盐壳;尾矿坝内残留物所含氰化物及其他盐类随水分运移至其表面迅速

挥发,氰化物及其盐类在表层析出,使盐壳中氰化物含量达 279 mg/kg,显示了氰化物在表层的富集作用远远大于其氧化分解作用。这种现象是潜在环境污染源:在特定条件下,氰化物有可能大量地被淋滤而危害环境。而在南方气候温暖湿润地区,微生物活动较强,较之北疆干旱-半干旱气候条件更有利于氰化物的迁移及自然降解,金矿废渣和污染土壤中氰化物经一两年后自然降解就能降解到较低水平。但总的说来,应加强对全泥氰化尾矿渣的处理与管理。尤其应严格监控和管理尾矿坝的工程质量,严防出现垮塌泄露事故。

(5)对金矿尾矿及污染土壤中总氰化物和简单氰化物的测定研究发现,氰化物的赋存状态以氰的络合物为主。表明选冶过程中,  $\text{CN}^-$  更易与 Cd、Cu、Pb、Ni、Ag、Fe 等离子形成络合物。由于氰的络合物较简单氰化物相对稳定,因此对尾矿渣及污染土壤中氰化物的自然降解有一定的迟滞效应。