



西南地区

砷富集植物筛选及应用

XINAN DIQU SHENFUJI ZHIWU SHAIXUAN JI YINGYONG

宁平 王海娟 著

业 出 版 社
al Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

西南地区砷富集植物 筛选及应用

宁 平 王海娟 著

北 京

冶金工业出版社

2012

内 容 提 要

本书是结合国内外关于难处理金矿预处理和重金属超富集植物的研究项目,在环境保护部、云南省科技厅和环保厅等有关项目的支持下完成的。

本书共分为八章。前两章为综述,后续章节是在对野外调查的基础上所选定金、砷含量均较高的金矿物进行组成分析、淋洗活化和对植物除砷调控研究,最终通过氰化浸出试验,初步选出对于蜈蚣草除砷预处理有效的调控剂并进行了调控效果评价。

本书可作为高等学校冶金环保、矿业环保、环境科学和生态学等相关专业学生及研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

西南地区砷富集植物筛选及应用 / 宁平, 王海娟著.
—北京: 冶金工业出版社, 2012. 10
国家科学技术学术著作出版基金资助出版
ISBN 978-7-5024-6039-6

I. ①西… II. ①宁… ②王… III. ①植物—应用—砷
—土壤污染—污染防治—研究—西南地区 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 227109 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6039-6

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2012 年 10 月第 1 版, 2012 年 10 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 6.625 印张; 174 千字; 196 页

25.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010) 64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010) 65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

含砷金矿是难处理金矿石中储量最大、回收经济价值最高的金矿类型之一，它的开发成本高，并且存在严重的环境问题，给开发带来很大困难。对含砷金矿的选冶，应用较广的方法是氰化法，但是这种方法不仅砷、锑等矿物会加大氰化物的消耗而且金浸出率低。金矿中的砷不仅影响金精矿的产量、质量，同时也影响后续金的冶炼回收，并且带来严重的大气、水体和土壤的污染。因此选用经济有效的方法去除金矿中的砷，使难处理金矿中被包裹的金暴露出来，以利于后续工序对金的浸出成为提高金的浸提效率的关键，也是该领域国内外研究的热点和难点。

含金硫化矿与砷矿物的浮选分离集中体现在砷与硫的浮选分离上。目前研究重点在筛选浮选药剂和改进工艺两个方面。在浮选新药剂研究方面主要集中在高效、低成本、无毒或少毒混合药剂的研发，即着重于高选择性捕收剂和砷抑制剂的研究。

改进工艺主要体现在预处理方法的改进上，目前对高砷硫金矿已经开发应用或正在研究的预处理方法主要有氧化焙烧、加压氧化、细菌氧化、碱浸氧化、硝酸分解、真空脱砷、挥发熔炼、离析焙烧、化学氧化、氯化、含硫试剂氧化以及在浸出过程中引入磁场进行强化浸出和超声强化浸出等方法，但植物预处理的方法未见报道。这些方法各有其优势和缺点。

因此进一步选用经济、有效又环保的预处理方法成为国内外黄金选冶行业的研究热点和难点。

针对上述难点和困难，本书作者根据多年的研究经验，抓住含砷金矿开发中的难点和关键问题开始有针对性地调研，并在“土壤重金属污染植物修复示范工程”等项目前期研究的基础上，提出利用砷超富集植物去除含砷金矿中的砷，以此来提高金的氰化浸出效率。

利用植物预处理方法代替传统的火法焙烧等高砷硫金矿预处理工艺，在提高金的浸出效率的同时，避免了传统工艺中因采用焙烧法除砷工艺给大气环境带来的砷污染，通过植物可以回收有价金属砷，有利于清洁生产和节能减排，对我国黄金选冶行业砷污染控制有重要意义。

含砷原生金矿中金以微细浸染状包裹于砷黄铁矿和黄铁矿中。我国在不少地区相继发现了含砷微细粒浸染型金矿，主要分布在滇、黔、桂及陕、甘、川两个三角区，其储量之丰，使之上升为我国一大重要金矿类型。而云南、贵州等地蜈蚣草分布广泛，在进行植物除砷预处理过程中不存在植物入侵的风险，大有应用的空间。

超富集植物原来仅用在吸收和清除土壤中的重金属元素，本书把砷超富集植物蜈蚣草用于含砷金矿预处理，提高了金的浸出效率，减少了环境污染，降低了成本，这是超富集植物应用的新途径，为在含砷金矿及其尾矿二次提金的预处理应用方面奠定了基础。

本书通过对目前含砷金矿预处理方法和植物修复的国内外进展综述后，进行了金矿区野外调查，对云南、贵州部分

难处理金矿区矿物样品、周围土壤及植物进行了采样分析,评价了含砷金矿区造成的土壤和植物砷污染状况;选定了金、砷含量均较高的贵州兴仁金矿来进行后续植物除砷的研究;利用研究区域内广泛分布的砷超富集植物蜈蚣草对难处理金矿进行预处理;对金矿进行了直接淋洗活化,筛选有效促进砷淋溶的活化剂;以盆栽试验进行了调控处理,得到了有效的金矿除砷的调控方法;通过对金矿调控,分别提高了蜈蚣草砷去除效率及生物量;研究了淋洗剂及蜈蚣草根系分泌物对于金矿砷形态变化的影响。

本书可供高等学校冶金环保、矿业环保、环境科学和生态学等交叉学科研究人员参考。

王焕校

2012年6月1日

前 言

随着金矿大规模的开采和黄金选冶技术的发展，黄金资源开发的范围不断扩展，从性质单一的易处理黄金资源已扩展到难处理金矿资源领域。含砷金矿是难处理金矿石中储量最大、回收经济价值最高的金矿类型之一，也是目前研究最多的矿石类型之一。由于砷(As)的毒性和致畸、致癌、致突变效应，长期以来砷已成为公众普遍关注的环境污染物之一。金矿中砷的存在不但影响金的浸出，同时会造成大气、水体和土壤的环境污染，因此有必要对含砷难处理金矿进行除砷预处理。随着植物修复思想的提出、植物修复技术的发展以及蜈蚣草、大叶井口边草等砷超富集植物的发现，为砷污染土壤和水体的治理提供了更为经济有效和环境友好的方法，也为将其用于金矿除砷奠定了基础。

本书通过野外调查，对云南、贵州部分难处理金矿区矿物样品、周围土壤及植物进行了采样分析，评价了含砷金矿区造成的土壤和植物砷污染状况；选定了金、砷含量均较高的贵州兴仁金矿进行后续植物除砷的研究；利用研究区域内广泛分布的砷超富集植物蜈蚣草对难处理金矿进行了预处理；对金矿进行了直接淋洗活化，筛选有效促进砷淋溶的活化剂；以盆栽试验进行了调控处理，得到了有效的金矿除砷的调控方法；通过对金矿调控，分别提高了蜈蚣草砷去除效率及生物量；研究了淋洗剂及蜈蚣草根系分泌物对于金矿砷形态变化的影响。

本书共分 8 章。其中全书框架及内容设计由宁平负责，

王海娟负责各个章节的实验研究及内容撰写。

本书获 2011 年度国家科学技术学术著作出版基金资助。本书结合了国内外有关难处理金矿预处理和重金属超富集植物的研究进展,相关研究工作得到中华人民共和国环境保护部 2010 年重金属专项项目“云南个旧多金属矿区周边污染农田生态修复技术示范工程”(2010.9~2012.8)、云南省自然科学基金项目“含砷难处理金矿蜈蚣草除砷预处理机理研究”(2009CD033)和云南省环境保护厅项目“土壤重金属污染植物修复及示范工程”等项目支持。特此致谢!

在金矿样品采集过程中得到昆明理工大学张泽彪高级工程师、杨育喜老师、贵州黄金集团唐兴进和胡金忠等同志的支持和帮助。在含砷金矿经过植物预处理后金的氰化浸出实验过程中得到张泽彪高级工程师和张正勇博士的大力帮助,氰化浸出实验在山东省招金集团完成。在项目研究及成果撰写过程中得到云南大学段昌群教授和昆明理工大学王宏镔、潘波、潘学军、田森林等教授的帮助,在植物鉴定过程中得到曾和平、刘曦等的帮助。另外在本书撰写过程中参阅了大量国内外文献,在此一并致谢。如有参考文献标注遗漏请来电函告之,会在以后的修订中改正,同时在此向原作者深表歉意。

由于作者水平所限,书中难免有缺点和不足,恳请读者批评指正。

作 者
2012 年 6 月

目 录

0 绪论	1
1 国内外含砷金矿预处理方法研究进展	5
1.1 含砷难处理金矿资源分布及其选冶带来的砷污染	5
1.1.1 国内外含砷难处理金矿分布与特点	5
1.1.2 国内外含砷金矿选冶引起的砷污染	10
1.2 含砷金矿除砷预处理技术研究进展	12
1.2.1 国外含砷金矿预处理技术	13
1.2.2 国内含砷金矿预处理技术	15
2 土壤砷污染植物修复国内外研究进展	21
2.1 土壤砷污染现状	21
2.1.1 土壤中砷的背景值	21
2.1.2 土壤环境中砷的存在形态及其转变	24
2.1.3 土壤砷污染的治理方法	27
2.2 砷超富集植物筛选及研究近况	32
2.2.1 砷超富集植物的发现	32
2.2.2 蜈蚣草超富集特性及机理研究进展	34
2.2.3 影响超富集植物吸收富集砷的主要因素	38
2.2.4 目前发现的砷超富集植物的砷积累能力	44
2.3 强化诱导植物修复研究进展	46
2.4 超富集植物应用现状	47
2.4.1 植物修复	47
2.4.2 植物冶金	49

2.4.3 植物探矿	53
3 西南含砷金矿区周围土壤及植物砷含量调查	55
3.1 概述	55
3.2 材料与方法	56
3.2.1 研究区域概况	56
3.2.2 样品的采集及预处理	61
3.2.3 样品砷测定方法	64
3.2.4 样品金测定方法	65
3.2.5 采集植物种类	65
3.2.6 数据处理	70
3.3 实验结果	70
3.3.1 含砷金矿尾矿区周围土壤 As 含量及 污染状况评价	70
3.3.2 含砷金矿尾矿区周围土壤 Au 残留状况	73
3.3.3 含砷金矿尾矿区野生植物砷含量分析	74
3.3.4 含砷金矿尾矿区植物富集系数与转运 系数的对比	82
3.3.5 含砷金矿尾矿区土壤及植物金含量分析	88
3.4 讨论	89
3.5 本章小结	91
4 含砷金矿组成及矿物嵌布特点	93
4.1 引言	93
4.2 材料与方法	94
4.2.1 矿样制备	94
4.2.2 矿样多元素分析	94
4.2.3 金矿样品矿石矿物组成分析	95
4.2.4 金矿物形态特征	96
4.2.5 金矿样品基质基本理化性质分析	97

4.3	实验结果	98
4.3.1	原矿物多元素分析结果	98
4.3.2	金矿样品矿石矿物组成	99
4.3.3	金矿物形态特征	102
4.3.4	金矿样品基质基本理化性质	104
4.4	讨论	105
4.5	本章小结	105
5	淋洗剂对含砷金矿 As 淋洗活化效果	107
5.1	引言	107
5.2	材料与方法	108
5.2.1	供试材料	108
5.2.2	金矿样品砷形态分析	109
5.2.3	淋洗试验设计	109
5.2.4	淋洗后矿样砷形态分析	111
5.2.5	数据处理	111
5.3	实验结果	111
5.3.1	金矿样品中砷形态分析	111
5.3.2	金矿样品中淋洗活化砷形态分析	112
5.4	讨论	128
5.4.1	淋洗剂种类的影响	128
5.4.2	淋洗剂浓度的影响	131
5.4.3	振荡时间的影响	132
5.5	本章小结	132
6	含砷金矿蜈蚣草除砷调控	134
6.1	引言	134
6.2	材料与方法	134
6.2.1	蜈蚣草的采集与培养	134
6.2.2	细磨矿样蜈蚣草种植试验	135

6.2.3	不同粒径混合矿样蜈蚣草种植试验	136
6.2.4	蜈蚣草株高与生物量分析	136
6.2.5	蜈蚣草砷含量分析	136
6.2.6	数据处理	137
6.3	实验结果	137
6.3.1	蜈蚣草株高与干重的分析	137
6.3.2	不同条件下蜈蚣草羽叶砷含量	141
6.3.3	不同条件下蜈蚣草砷去除总量	148
6.4	讨论	151
6.5	本章小结	154
7	蜈蚣草除砷前后金矿砷形态及氰化浸金	156
7.1	引言	156
7.2	材料与方法	156
7.2.1	种植蜈蚣草前金矿样品砷分级形态分析	156
7.2.2	种植蜈蚣草后根区和非根区金矿样品砷 分级形态分析	156
7.2.3	种植蜈蚣草后根区金矿样品 XRD 物相 分析	157
7.2.4	蜈蚣草预处理前后柱状氰化堆浸实验	157
7.2.5	数据处理	157
7.3	实验结果	157
7.3.1	种植蜈蚣草前金矿样品砷有效性形态 分析结果	157
7.3.2	种植蜈蚣草后根区和非根区金矿样品砷 形态分析结果	158
7.3.3	种植蜈蚣草前后根区金矿样品 XRD 物相 分析结果	161
7.3.4	蜈蚣草除砷前后金矿样品氰化浸金结果	165
7.4	讨论	166

7.5 本章小结	169
8 主要结论及建议	170
8.1 研究结论	170
8.2 存在问题与建议	172
8.2.1 存在问题	172
8.2.2 建议	173
8.3 创新点	174
附录 冶金研究院 XRD 测定结果	175
部分英文缩写及说明	185
参考文献	187

0 绪 论

随着金矿大规模的开采和黄金选冶技术的发展，黄金资源开发的范围不断扩展，从性质单一的易处理黄金资源，迅速发展 to 含砷、含硫、高碳及含复杂金属的难处理金矿资源领域。

一般说来，用常规氰化工艺不能将矿石中大部分金顺利提取出来的金矿称为难处理金矿。砷与金相似的地球化学特性注定其常共存于矿石中。含砷硫化矿物是难处理金矿石中储量最大、回收经济价值最高的金矿类型之一，也是目前研究最多的矿石类型之一。含砷原生金矿中金以微细浸染状包裹于砷黄铁矿和黄铁矿中。我国在不少地区相继发现了含砷微细粒浸染型金矿，主要分布在滇、黔、桂及陕、甘、川两个三角区，其储量之丰，使之上升为我国一大重要金矿类型。

含砷金矿直接用氰化法时，由于砷的存在，氰化物消耗量大，金浸出率低，矿石中的砷不仅影响金精矿产品质量，不利销售，同时也影响后续金的冶炼回收，并且带来严重的环境问题。例如贵州省某金矿用常规氰化法处理，金浸出率仅为 5.95%。随着环境立法的日趋完善与严格，对冶炼精矿中所允许的砷含量也日趋降低。因此选用经济有效的方法去除金矿中的砷、锑等矿物，使难处理金矿中被包裹的金暴露出来，以利于后续金的浸出，成为提高金的浸提效率的关键，也是目前该领域国内外研究的热点和难点。

含砷金矿通常都属于难处理金矿，金被包裹在硫化矿物——主要是黄铁矿和毒砂中，其中黄铁矿是最重要的载金矿物，毒砂是砷矿物主要的存在形式。含金硫化矿与砷矿物的浮选分离集中体现在砷与硫的浮选分离上。目前毒砂与（含金）硫化矿物分选的研究主要在筛选浮选药剂和改进工艺两个方面。在浮选新药

剂研究方面主要集中在高效、低成本、无毒或少毒混合药剂的研发。即着重于高选择性捕收剂和砷抑制剂的研究。当今所用捕收剂主要有巯基阴离子型、硫代酯类和氨基酸类捕收剂。而砷的抑制剂研究主要体现在石灰组合型抑制剂、氧化剂型抑制剂、碳酸盐型抑制剂、硫氧化合物类抑制剂、有机抑制剂的研究等。

在浸提工艺方面黄金浸提方法有汞齐法、非氰化法和氰化法三种,其中汞齐法已经被淘汰;非氰化法包括硫脲法、溴化法、硫代硫酸盐法、水氯化法和细菌提金等;氰化法是目前工业上应用最广的方法。目前世界上新建的金矿中约有 80% 都采用氰化法提金。如何缩短浸出时间,进一步提高浸出率,降低氰化物消耗是氰化法需不断研究的课题,为此,高砷硫金矿通常需要预处理。目前对高砷硫金矿已经开发应用或正在研究的预处理方法主要有氧化焙烧、加压氧化、细菌氧化、碱浸氧化、硝酸分解、真空脱砷、挥发熔炼、离析焙烧、化学氧化、氯化、含硫试剂氧化以及在浸出过程中引入磁场进行强化浸出和超声强化浸出等方法,植物预处理的方法未见报道。传统预处理方法各有优势和不足,因此选用经济、有效、环保的预处理方法成为国内外黄金选冶行业的研究热点和难点。

近年来,随着砷超富集植物的发现及植物修复技术的发展,利用超富集植物清除土壤和水体中有害元素污染的植物修复技术以其高效、廉价及其环境友好性获得了广泛关注。对于土壤中砷的吸附、解吸和微生物转化等方法虽然有较多研究,但是其有效态的浸提预处理仍然是难题之一,而且从目前所查阅的文献来看,尚未进行过含砷金矿的植物预处理方面的研究。

利用砷超富集植物能够大量富集砷的这一特性,含砷金矿的除砷也可以引入植物进行,通过收割累积性植物去除金矿中的砷后,可以减轻砷对金氰化浸出的影响,有望提高金的氰化浸出效率,同时探寻其机理。作为典型砷超富集植物的蜈蚣草 (*Pteris vittata* L.) 在我国秦岭以南比较常见,生物量也相对较大。在云南、贵州的含砷难处理金矿区种植该类植物,不会造成外来物种

入侵,还可以通过收割地上部分以及定期进行根的去除,快速去除金矿砂中的砷,为后续浸出提金做好准备。

含砷难处理金矿中常常会含有大量碳酸钙、菱镁矿、黄铁矿、毒砂、雌黄和雄黄等矿物,同时含有少量含氮、含磷、含钾的矿物,矿样在初步细磨后利用氰化法堆浸前可以用于种植蜈蚣草,其成分能够满足蜈蚣草对于钙和大量元素的需求,在含砷金矿种植蜈蚣草理论上是可行的,同时适当进行施肥、活化等调控手段处理,可以发挥蜈蚣草的砷超富集特性,提高砷的去除效率。

由于砷元素特殊的化学特性使得其在吸附、解吸、浸提活化和化学转化过程中的考虑因素要比一般的重金属复杂。吸附和解吸作用是影响土壤中含砷化合物的迁移、残留和生物有效性的主要过程。土壤质地、矿物成分的性质、pH 值、氧化还原电位(E_h)和竞争离子的性质都会影响到吸附过程及砷的生物有效性。土壤和金矿的物质组成差异以及土壤和金矿中所存在的砷的形态差异,均对砷的活化造成不同的影响,需要在金矿中利用能够调节金矿 pH 值和氧化还原电位(E_h)的不同试剂进行砷活化效果比较研究。重点是利用植物修复中常用的螯合剂进行金矿砷活化实验研究,可以选定的活化剂主要包括人工合成螯合剂如 EDTA、DTPA 等,以及天然螯合剂如植物根系分泌的低分子量有机酸:柠檬酸、植酸、草酸等。如何调控提高超富集植物的生物量和累积量,从而提高去除效率成为亟待解决的关键问题。

目前选择高效的活化调控体系,提高金矿砷的植物有效性,优化金矿中砷的植物提取过程,强化砷向植物地上部位迁移并保障生态安全,对于含砷金矿的植物除砷预处理至关重要。部分植物必需元素如硫、铁、钙等,也可以被植物吸收去除,有助于减少氰化物消耗和提高金的浸出率,对于砷超富集植物可以利用热解或焚烧等方法进行砷的回收处理,达到环保、经济、可行。

近年来,作者通过植物预处理方法代替传统的火法焙烧等高砷硫金矿预处理工艺,在提高金的浸出效率的同时,避免了传统

工艺中因采用焙烧法除砷工艺给大气环境带来的砷污染,通过植物可以回收有价金属砷,有利于清洁生产和节能减排,对我国黄金选冶行业砷污染控制有重要意义。

通过对目前含砷金矿除砷预处理和土壤砷污染植物修复进行综述的基础上,在含砷金矿周围进行了土壤和植物砷含量调查,并且重点选择砷、金含量均较高的贵州兴仁金矿进行了砷、金物相分析,并且通过淋洗方法进行金矿砷的活化,以蜈蚣草作为难处理金矿的主要脱砷植物,研究方法借鉴蜈蚣草修复土壤砷污染的方法,并把有效促进砷活化的试剂用于金矿蜈蚣草除砷的调控,从而通过氰化效率的改变来评价不同试剂调控蜈蚣草预处理的效果。

本研究技术路线如图 0-1 所示。

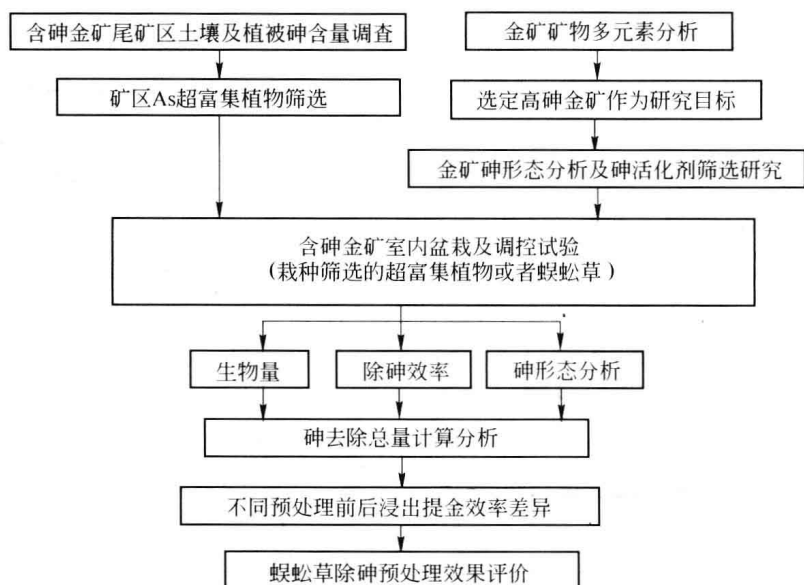


图 0-1 本研究技术路线图