

文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0368 - 06

## 不同浸提工艺的金矿尾矿中砷的存在形态研究

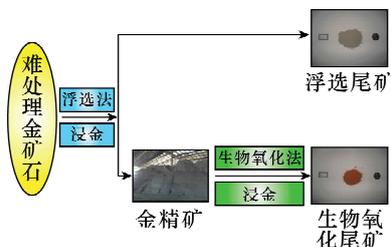
陈兆鑫, 李达明, 罗锡明\*

(中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083)

**摘要:** 金矿尾矿是砷污染的重要来源, 不同冶炼工艺形成的尾矿中砷的赋存状态有很大差异, 不同的砷形态会直接影响其在环境中的迁移转化行为, 确认砷的存在形态是修复砷污染场地研究中的重要内容。本文针对浮选法和生物氧化法两种不同浸金方法的尾矿, 采用 pH 计和氧化还原电位自动测定仪测量尾矿的物理性质(pH、氧化还原电位), 采用 X 射线衍射和 X 射线荧光光谱分析尾矿的矿物物相和主要成分, 电子探针分析砷的存在形态。表征结果表明, 浮选法尾矿和生物氧化法尾矿的物理性质都会因堆置环境的变化而变化, 其 Eh、pH 和零电荷点都大致相同,  $\text{pH} \approx 8.5$ , 样品零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) 大约为 8.5。由于两种尾矿都属于碱性环境, 因此在修复方法的选择上也受到限制, 如只适合在酸性条件下进行的电动修复法就不适用于这两种尾矿, 修复试剂的选择也以碱性物质和铁的氧化物(氢氧化物)为主。浮选法尾矿的主要矿物类型为石英、白云石和黏土矿物, 化学主要成分是 Si 和 Al, 尾矿呈灰白色, 其中砷的含量约为  $754 \mu\text{g/g}$  左右, 主要以毒砂( $\text{FeAsS}$ )形式存在; 而生物氧化法尾矿的主要矿物类型为石膏, 化学主要成分是 Fe、Ca 和 S, 尾矿呈红棕色, 其中砷的含量约为  $26350 \mu\text{g/g}$ , 主要以毒砂( $\text{FeAsS}$ )和五氧化二砷( $\text{As}_2\text{O}_5$ )形式存在。两种浸金工艺每一道工序的不同, 都会造成两种尾矿在矿物相、主要成分和其中砷存在形态上的差异。因此在进行尾矿原位修复工作时, 应考虑不同浸金方法对尾矿堆置环境和砷存在形态的影响, 从而选择出一种更加合适、廉价、高效的修复方法和试剂。

**关键词:** 尾矿; 砷; X 射线衍射; X 射线荧光光谱法; 电子探针分析

**中图分类号:** O613.63; P575.5 **文献标识码:** A



金矿尾矿是环境中砷污染的重要来源, 尾矿中砷易随着雨水流失, 从而严重污染土壤和地表水<sup>[1]</sup>, 对周围环境造成很大的影响。我国是一个低品位、难处理黄金矿产资源分布较为广泛的国家, 难处理金矿约占黄金探明总储量的 25%<sup>[2]</sup>。而这些难处理金矿中砷的含量较高, 特别是我国中西部地区生产的难浸金精矿中砷含量高达 10% 以上<sup>[3]</sup>。传统的浸金方法多为浮选法和浮选-氰化法, 但是对于难处理金矿而言这两种方法的黄金产量并不高, 为了提高其产量主要使用的浸金方法为氧化焙烧法、加压氧化法、化学氧化法和生物氧化法<sup>[4-7]</sup>。由于浸提方法的不同, 尾矿的 pH、Eh 和主要成分等

都会有所不同, 其中的砷元素存在形态也具有很大差异, 这种差异造成了砷环境行为的不同。

砷的生物毒性与生物可利用性在很大程度上取决于 As 的化学形态<sup>[8]</sup>。一般来讲, As(III) 比 As(V) 的毒性更强<sup>[9]</sup>。研究发现, 灌溉水中 As 的形态主要是无机 As(V)<sup>[10]</sup>, 而还原态 As(III) 则在土壤溶液中占优势<sup>[11]</sup>。研究表明, 土壤的 pH 和 As 的形态对修复剂与其发生吸附行为具有很大的影响<sup>[12]</sup>。当土壤溶液 pH 为 4 ~ 8 时, As(V) 主要形态为  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , 可以被黏土矿物稳定的吸附。而 As(III) 在中性 pH 条件下主要以不带电荷的  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  形态存在, 具有较高的迁移性而不易被黏

收稿日期: 2013 - 09 - 02; 接受日期: 2013 - 11 - 21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“化学稳定化修复土壤复合重金属污染的形态转化与影响机理研究”(41172226)

作者简介: 陈兆鑫, 在读硕士研究生, 海洋化学专业, 重金属污染与修复方向。E-mail: redeif\_czx@sina.com。

通讯作者: 罗锡明, 博士, 副教授, 从事矿山环境评价与修复研究工作。E-mail: luoxm@cugb.edu.cn。

土矿物吸附<sup>[13]</sup>;但是在高 pH 条件下 As(Ⅲ)则与黏土矿物的结合更为稳定<sup>[14-15]</sup>。因此,确认砷的存在形态是修复砷污染场地的首要任务和重要内容。本文以中国北方某金矿浮选尾矿和生物氧化尾矿为例,应用 X 射线衍射、X 射线荧光光谱和电子探针等表征手段相结合的方法,讨论了不同尾矿之间的差异及其中砷存在形态的差异。研究成果可以为今后的环境修复工作提供重要的信息和依据。

## 1 样品和实验方法

### 1.1 样品采集

尾矿样品来源于中国北方某金矿,其中金矿 1(N1)浸金方法为浮选法;金矿 2(N2)为生物氧化浸金法。用铁锹分别采集不同堆置时间的两种尾矿封存于聚乙烯样品袋内,样品记录见表 1。将尾矿置于通风阴凉处风干,研磨过 74  $\mu\text{m}$ (200 目)筛子,备用。

表 1 尾矿样品记录

Table 1 Record of mine tailing samples

浸金方法	样品编号	样品特征			
		堆置时间	采集方法	含水率(%)	颜色
浮选法	N1-1	新鲜尾矿	仪器上取得	22.47	灰白色
	N1-2	堆置时间较短	尾矿堆采集	18.42	灰白色
	N1-3	堆置时间较长	尾矿堆采集	17.13	灰白色
生物氧化法	N2-1	新鲜尾矿	尾矿堆采集	46.12	红褐色
	N2-2	堆置时间较短	尾矿堆采集	40.09	红褐色
	N2-3	堆置时间较长	尾矿堆采集	43.54	红褐色

注:含水率由烘干法测得(105 $^{\circ}\text{C}$ ,24 h)。

### 1.2 实验方法

样品的 pH:采用 pH 计测量(水土比为 2.5:1)<sup>[16]</sup>。

样品的氧化还原电位(Eh):在采集现场采用 FJA-6 型氧化还原电位(ORP)去极化法全自动测定仪测量。

样品的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )测量:采用盐滴定法(ST)测量<sup>[17]</sup>。

样品的主矿物相分析:采用 D/max 2500 X 射线衍射分析仪(XRD,日本理学电机公司)测量。

样品的元素含量分析:采用 AXIOS 波长色散型 X 射线荧光光谱分析仪(XRF,荷兰 PANalytical 公司)测量。测量条件为:X 射线管选用铜靶,管压为 40 kV,管流 100 mA,扫描范围:2.6 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ ,扫描速度为 6 $^{\circ}$ /min。

样品中砷的分析:砷形态分析采用 JXA-8230 超级电子探针显微分析仪(EPMA,日本 JEOL 电子

公司)测定<sup>[18]</sup>。砷全量分析采用稀释的王水消解后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,美国 Thermo 公司)测定砷的含量<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 尾矿的物理特征分析

表 2 列出了样品的 pH、Eh 和  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  值。从表 2 可以看出,所有样品的氧化还原电位(Eh)在 250~350 mV 之间,浮选法尾矿堆置时间较短的样品 Eh 最高(330.6 mV);而生物氧化法新鲜尾矿样品的 Eh 最高(322.3 mV),并且此类尾矿的 Eh 随着堆置时间的增加而降低。两种尾矿样品的 pH 在 8~9.5 之间,都属于碱性环境。浮选法尾矿中堆置时间较短的样品 pH 最大(8.50),而生物氧化尾矿则是堆置时间较长的样品 pH 最大(9.08)。由此可见,两种尾矿都属于碱性环境,因此只能在酸性条件下进行的电动修复法和对环境、生态条件比较挑剔的植物修复法并不适合修复这两种尾矿中的砷污染物,而化学稳定化修复法和土壤淋洗修复法较为合理<sup>[20]</sup>。

零电荷点(point of zero charge, PZC)是在一定条件下,当颗粒表面电荷密度为零时介质的 pH 值。当尾矿介质的  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  时,尾矿可变电荷表面带净正电荷;当尾矿介质的  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  时,尾矿可变电荷表面带净负电荷;当尾矿介质的  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$  时,可变电荷表面带的净电荷为 0<sup>[17]</sup>。从表 2 可以看出,所有样品的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  和 pH 值比较接近,所以尾矿表面所带电荷性质会因环境的变化而变化。砷在矿物表面的吸附、解吸作用会受 pH 的影响<sup>[21]</sup>。因此,原位修复砷污染场地土壤的 pH 值和零电荷点的大小对修复试剂的选择具有很大的限制,例如 Fe 的氧化物(氢氧化物)在酸性或碱性场地中都可以吸附 As,而 Al、Mn 的氧化物(氢氧化物)和黏土矿物等只有在酸性条件下对 As 才有较好的吸附效果<sup>[21-26]</sup>。

### 2.2 尾矿的总砷含量

用稀释的王水消解尾矿,ICP-AES 测试其中砷的含量<sup>[19]</sup>。从表 2 可以看出,生物氧化尾矿(N2)的砷含量远远超过浮选尾矿(N1)的砷含量约 35 倍左右,造成这种含量的差异可能就是选金工艺不同造成的。

浮选法是对原矿石的初步浮选,应用不同矿物自身物理化学性质的差异来进行选矿。这种选矿工艺不能破坏矿物晶格,只能选出大颗粒的金,尾矿中一些含砷矿物并不能被破坏,因此尾矿中游离出来的砷含量相对较少。而生物氧化法是利用微生物将

表2 尾矿样品 Eh、pH、pH<sub>pzc</sub> 和砷总量Table 2 Record of Eh, pH, pH<sub>pzc</sub> and total arsenic content of mine tailing samples

浸金方法	样品编号	Eh(mV)	pH	pH <sub>pzc</sub>	表面电荷性质	As 总量 (μg/g)
浮选法	N1-1	321.4	8.42	8.6	+	940
	N1-2	330.6	8.50	8.2	-	616
	N1-3	264.9	8.49	8.7	+	706
生物氧化法	N2-1	322.3	8.23	9.3	+	27010
	N2-2	314.1	8.37	8.0	-	26810
	N2-3	279.0	9.08	8.2	-	25230

金精矿中含金的矿物从结构上进行破坏,从而使金和其他重金属释放出来以提高选金品位。相对于原矿石来说,金精矿中的金和其他重金属的含量本来就扩大了多倍,因此生物氧化法尾矿中检测出来的 As 含量相对于浮选法尾矿而言也增加了高达几十倍。

### 2.3 尾矿的矿物物相分析

使用 X 射线衍射技术检测尾矿中主要的矿物物相及其含量。通过对衍射图谱进行解析标定,尾矿样品可能包含的矿物成分及含量结果见图 1。从图 1 可以看出,浮选尾矿中,矿物种类主要为石英、白云石和黏土矿物,三者总和约占矿物总量的 80% 以上;而生物氧化尾矿中的石膏是矿物主要成分,约占矿物总量的 90% 以上。受到 X 射线衍射技术本身的限制,两种尾矿都没有检测到含 As 的矿物,所以 As 有可能是以非晶质的形态存在于尾矿当中。

### 2.4 尾矿的主要化学成分分析

运用 X 射线荧光光谱检测尾矿的主要化学成分及其含量,分析结果见图 2,以进一步验证 X 射线衍射分析结果,综合讨论尾矿的主要组成。从图 2 可以看出,浮选尾矿中,主要成分为 Si、Al 和少量的 Mg、Ca 和 Fe;而生物氧化尾矿中 Fe、Ca 和 S 为主要成分,Si 和 Al 只占小部分。

两种尾矿主矿物相和主要成分差异的主要原因可能是由于浸提方法的不同而造成的。在生物氧化浸金过程中(微生物为氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等),反应环境为高温(30~40℃)、低 pH(1.8~2)<sup>[3]</sup>,所以在浸金结束后要向尾矿中投入大量的生石灰来调节 pH,再将其堆置在尾矿库内以防止对环境造成更大的污染,因此在生物氧化尾矿样品内主要成分为 Ca 和 S,通过 XRD 分析结果也显示了对应的矿物相为石膏。而浮选法主要是通过通过对原矿石的磨碎、浮选、脱水等工艺进行浸金提取,并没有

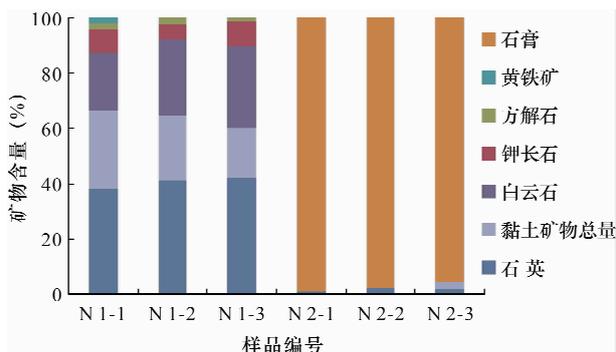


图1 尾矿样品 X 射线衍射分析主要矿物相对比图

Fig. 1 Comparison of main mineral phases in mine tailing samples by XRD analysis

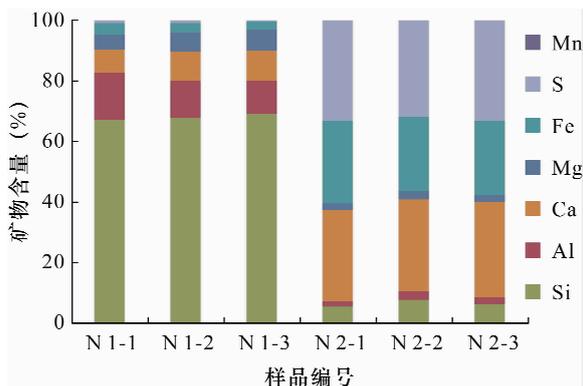


图2 尾矿样品 X 射线荧光光谱分析主要成分对比图

Fig. 2 Comparison of main ingredients in mine tailing samples by XRF analysis

外加大量的生石灰,所以浮选尾矿并没有存在大量的石膏或 Ca 和 S 成分。不论是浮选法尾矿还是生物氧化法尾矿,不同堆置时间的尾矿样品主矿物相和主要成分基本一致,只是含量上稍有改变,说明尾矿的堆置时间并不影响砷和其他矿物种类的形态,只是伴随着风化作用、雨水浸泡等会对它们的含量有所影响。

许多学者的研究表明,尾矿中砷有多种形态,如毒砂、含砷黄铁矿、砷酸盐及砷与铁形成的氧化物或氢氧化物等<sup>[11]</sup>。XRD 和 XRF 分析中所有尾矿样品中并没有检测到砷,这可能是由于砷的含量低于检测方法测定砷的检出限<sup>[27]</sup>。本文研究 XRF 结果显示,浮选尾矿检测到少量的 Fe,而生物氧化尾矿中检测到大量的 Fe;但 XRD 分析结果中只有样品 N1-1 检测到少量的黄铁矿,其余样品都没有检测到黄铁矿或结晶态铁的氧化物或氢氧化物。外国学者在应用 XRD 分析金矿尾矿样品时也有类似的发现,这可能是由于尾矿中铁的氧化物或氢氧化物主要以

非晶质的形态存在或者是因为结晶态铁的氧化物或氢氧化物被黏土矿物(如:石膏等)包裹了起来<sup>[16]</sup>。

XRD 分析尾矿中的矿物物相,而 XRF 分析尾矿中主要成分和含量,两种手段的表征结果比较一致。两种尾矿的矿物物相和主要成分有很大的差异,主要就是由于浸提方法的不同而造成的,这种差异也会对尾矿中 As 的存在形态造成影响。

## 2.5 尾矿的砷形态分析

XRD 和 XRF 确定了尾矿的矿物物相和主要成分,但是这两种表征手段并没有检测到砷或含砷矿物。为了确定尾矿中砷的存在形态,本文对可能存在砷矿物的区域进行电子探针分析(EPMA)<sup>[18]</sup>。EPMA 分析主要进行的是点扫描,每个点进行元素定量分析,通过原子配比计算得出每个点的矿物形态,结果见表 3。尾矿中砷有多种形态,如毒砂、含砷黄铁矿等<sup>[11]</sup>。通过点扫描和计算分析得出,浮选法尾矿中 As 的主要存在形态为与黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )伴生的毒砂( $\text{FeAsS}$ ),并没有检测到  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,但检测到了两种其他形式的砷矿物( $\text{Fe}_4\text{AsS}_8$ 、 $\text{Fe}_6\text{AsS}_{11}$ );而生物氧化法新鲜尾矿(N2-1)没有检测到 As 的矿物,短时间放置的尾矿(N2-2)中只存在毒砂一种形态,较长时间放置的尾矿(N2-3)中的砷以  $\text{As}_2\text{O}_5$  形式存在,没有检测到其他形式的砷矿物。

表 3 尾矿样品电子探针分析结果

Table 3 EPMA analysis results of mine tailing samples

浸金方法	样品编号	$\text{FeS}_2$	$\text{FeAsS}$	$\text{As}_2\text{O}_5$	其他形式
浮选法	N1-1	-	√	-	$\text{Fe}_4\text{AsS}_8$
	N1-2	√	√	-	-
	N1-3	√	√	-	$\text{Fe}_6\text{AsS}_{11}$
生物氧化法	N2-1	-	-	-	-
	N2-2	√	√	-	-
	N2-3	√	-	√	-

EPMA 结果表明浮选法尾矿(样品 N1)中的 As 主要以毒砂形式存在。由于在难处理金矿中,通常是以极分散的显微金和次显微金的形态嵌布在黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )和毒砂( $\text{FeAsS}$ )的晶格中,这两种硫化物属于极难分解的顽固矿物<sup>[27-28]</sup>。而对于浮选浸金法来说,很难破坏这两种硫化物的晶格,因此经过浮选法处理的尾矿中 As 还是以毒砂为主要存在形态。而生物氧化浸金法,主要是利用微生物将金属硫化物氧化分解,并以可溶性硫酸盐的形式进入液相,将砷氧化成五价砷<sup>[3]</sup>,所以理想的生物氧化法尾矿不含或含有极少的毒砂或黄铁矿。但是由于实际生产

条件的限制,浸矿微生物并不能完全分解硫化物,只是部分地分解了硫化物,因此造成了生物氧化尾矿中 As 存在形态的多样性(毒砂和  $\text{As}_2\text{O}_5$ )。

EPMA 定量结果显示,浮选法尾矿中的 As 主要以毒砂形式存在;而生物氧化法尾矿中的 As 以毒砂和五氧化二砷两种形式存在。两种浸金工艺每一道工序的不同,都会造成两种尾矿在矿物相、主要成分和其中砷存在形态上的差异。

## 3 结语

浮选法尾矿和生物氧化法尾矿的 Eh、pH 和零电荷点都大致相同。X 射线衍射分析和 X 射线荧光光谱分析确定了两种尾矿的主要矿物相和主要成分,但是这两种表征手段并没检测到砷或含砷矿物,因此为了确定尾矿中砷的存在形态,进一步进行了电子探针分析。定量分析结果显示,浮选法尾矿中的 As 主要以毒砂形式存在;生物氧化法尾矿中的 As 则以毒砂和五氧化二砷( $\text{As}_2\text{O}_5$ )两种形式存在。因此,浸提工艺中每一道工序的不同都会对两种尾矿造成影响。

浮选浸金法并不能完全破坏黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )和毒砂( $\text{FeAsS}$ )两种硫化物,因此浮选尾矿的 As 主要存在形式仍为毒砂;而生物氧化浸金法可以分解大部分的两种硫化物,其分解部分以可溶性硫酸盐的形式进入到液相中,因而对于堆置时间较短的生物氧化尾矿中只可以检测到少量毒砂,随着堆置时间的推移,其尾矿中残存液相中的 As 重新以  $\text{As}_2\text{O}_5$  形式结晶析出,因而堆置时间较长的生物氧化法尾矿中的 As 主要为  $\text{As}_2\text{O}_5$ 。其结晶析出时间尺度的界定需要进一步的研究进行确认。

由于浸金方法的多样性以及砷的毒性与它的存在形态有很大关系,所以确认不同浸金方法尾矿中 As 的存在形态对于后期尾矿原位修复工作来说具有重大的意义。然而每种分析手段都有其局限性,如 X 射线衍射只可以分析结晶态矿物,所以为了得到全面而准确的结果还需要综合利用不同的表征手段来进行分析。

## 4 参考文献

- [1] 陈卓君,吕培军.尾矿的砷污染试验研究及治理措施[J].广东化工,2010,37(8):151-152.
- [2] 伍贻玲.高砷微细浸染型难处理金矿细菌预氧化-氰化提金试验研究[J].矿冶工程,2010,30(1):53-56.
- [3] 韩晓光,郭普金,具滋范.生物氧化提金技术工业生产

- 实践[J]. 黄金, 2006, 27(11): 38-41.
- [4] 赵继华, 陈启元. Al(OH)<sub>3</sub> 种分过程的超声场强化[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 171-173.
- [5] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张斌. 超声波对铝酸钠溶液种分核粒度的影响[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(3): 254-257.
- [6] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张斌. 铝酸钠溶液种分过程分解机理研究进展[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 65-67.
- [7] Li J, Prestidge C A, Addai-Mensah J. The influence of alkali metal ions on homogeneous nucleation of Al(OH)<sub>3</sub> crystals from supersaturated caustic aluminate solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224(2): 317-324.
- [8] 王兆苏, 王新军, 陈学萍, 朱永官. 微生物铁氧化作用对砷迁移转化的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 328-333.
- [9] Cheng H F, Hu Y, Luo J, Xu B, Zhao J F. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 13-26.
- [10] 伯英, 罗立强. 内蒙古河套地区水体中砷的地球化学特征[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1): 31-34.
- [11] Abedin M J, Cotter-Howells J, Meharg A A. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa L.*) irrigated with contaminated water [J]. *Plant and Soil*, 2002, 240(2): 311-319.
- [12] Wang S, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution [J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 366(2-3): 701-721.
- [13] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. 土壤, 2004, 36(3): 264-270.
- [14] Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(7): 2005-2011.
- [15] Raven K P, Jain A, Loepfert R H. Arsenite and arsenate adsorption in ferrihydrite: Kinetics, equilibrium and adsorption envelopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 344-349.
- [16] Wang S, Mulligan C N. Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(5): 928-935.
- [17] 贺纪正, 谭文峰, 刘凡, 杨泽元. 几种可变电荷土壤电荷零点的初步研究[J]. 华中农业大学学报, 1995, 14(5): 449-454.
- [18] Lee K Y, Yoon I H, Lee B T, Kim S O, Kim K W. A novel combination of anaerobic bioleaching and electrokinetics for arsenic removal from mine tailing soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9354-9360.
- [19] 冯卫卫, 罗锡明, 刘丹丹. 寨上金矿区河流沉积物中砷的形态分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 659-662.
- [20] 廖国权, 李华. 土壤砷污染的淋洗修复研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2011, 21(34): 172-174.
- [21] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 93(1-4): 117-136.
- [22] Welch A H, Lico M S, Hughes J L. Arsenic in ground water of the western United States [J]. *Ground Water*, 1988(26): 333-347.
- [23] Gimenez J, Martinez M, de Pablo J, Rovira M, Duro L. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 575-580.
- [24] Luo L, Zhang S, Shan X, Jiang W, Zhu Y, Liu T, Xie Y, McLaren R G. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy [J]. *Environmental, Toxicology & Chemistry*, 2006, 25(12): 3118-3124.
- [25] Yean S, Cong L, Yavuz C T, Mayo J T, Yu W W, Kan A T, Colvin V L, Tomson M B. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(12): 3255-3264.
- [26] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(18): 4182-4189.
- [27] 杨洪英, 杨立. 细菌冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [28] 杨洪英, 佟琳琳, 殷书岩. 湖南某难处理金矿的加压预氧化-氰化浸金试验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(9): 1305-1308.

## Research on Arsenic Form in the Gold Mine Tailings by Different Leaching Processes

CHEN Zhao-xin, LI Da-ming, LUO Xi-ming\*

(School of Ocean Sciences, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Gold mine tailing is an important source of arsenic pollution. There are great differences in the arsenic forms of mine tailings formed by different smelting processes. Different arsenic form directly affects its migration and transformation in the environment. Confirming the existing form of arsenic is an important method in the study of repairing arsenic contamination sites. Based on mine tailings generated by two different leaching methods (flotation process and biological oxidation process) for gold, pH meter and Eh meter was used to measure the physical properties of mine tailings (pH, Eh), X-ray Diffraction and X-ray Fluorescent to analyze the mineral phases and main compositions of the mine tailings and Electro-probe Microanalysis to analyze the arsenic existing form. The characterization result shows that the physical properties of flotation mine tailing and biological oxidation mine tailing change with the stacking environment. pH, Eh and  $pH_{pzc}$  are almost equal, ie  $pH \approx 8.5$  and  $pH_{pzc} \approx 8.5$ . The choice of repair method is also restricted because both mine tailings belong to the alkaline condition. For example, the electric repair method is only suitable for the acid condition but not for the two main mine tailings. Meanwhile the choice of repair reagent must be alkaline substance and iron oxide (hydroxide). The main mineral compositions of flotation mine tailing are quartz, dolomite and clay minerals and their chemical components are mainly Si and Al. The color of mine tailing is off-white. The arsenic content of this mine tailing is about  $754 \mu\text{g/g}$ , mainly existing in the form of arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ). However, the main mineral type of biological oxidation mine tailing is gypsum. The main chemical components are Fe, Ca and S with a reddish-brown colour. The arsenic content is about  $26350 \mu\text{g/g}$ . The existing forms of arsenic of this mine tailing are mainly arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) and arsenic pentoxide ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ). There are many differences in mineral phase, main chemical components and arsenic forms of two kinds of mine tailings because every procedure step of the two-gold leaching processes is different. Therefore, in the in-situ repair work of mine tailings, it should be considered that different methods of gold leaching will influence the piled-up environment of mine tailings and arsenic forms and should be taken into consideration in order to choose a more appropriate, cheap and efficient repair method and choice of reagents.

**Key words:** gold mine tailing; arsenic; X-ray Diffraction; X-ray Fluorescence Spectrometry; Electro-probe Microanalysis