

混汞法采金地区的汞污染研究进展

戴前进^{1,2} 冯新斌¹

(1. 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 ;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 混汞法是一种设备简单、操作简便且应用历史悠久的提金方法, 在世界范围内得到了普遍使用, 同时也导致了严重的汞污染。本文介绍了混汞法的流程以及汞的释放过程和释放因子; 综述了应用混汞法提金的不同国家和地区, 对由此引发的大气、水体、生物(包括人体)和土壤汞污染的研究现状, 并讨论了采金地区的环境管理政策。

关键词 混汞提金 释放因子 汞 污染

Study on progress of mercury contamination to the environment associated with gold extraction by amalgamation

Dai Qianjin^{1,2} Feng Xinbin¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Gold extraction by amalgamation, as a traditional technique with simple equipment and skills, is used popularly in many parts of the world, which causes serious mercury contamination to the environment. In this paper, the flow chart of the amalgamation technique, the process of mercury emission and mercury emission factors are all introduced, meanwhile, the current studies are reviewed on mercury contamination to air, water, biology (human health included) and soils associated with gold extraction by amalgamation in different countries. Finally, environmental management and policy in small-scale gold mining are discussed as well.

Key words gold extraction by amalgamation; emission factors; mercury; contamination

在导致汞污染的众多人为源中, 混汞提金过程不容忽视, 据保守估计, 约占整个人为源的 1/10^[1], 为此, 引起了世界有关组织和部门的高度重视, 不少国家和地区就此问题先后展开了深入的研究。

1 混汞法

混汞法提金是一种古老而又普遍应用的选金方法, 大约于公元 50 年开始应用至今^[2]。所谓混汞法, 就是指在矿浆中金粒被汞有选择性的润湿并形成合金(汞齐)(amalgam), 使其与其他金属矿物和脉石相分离的选金方法。据统计^[3], 直到 20 世纪 50 年代, 混汞法提取的金产量仍占世界总产量的 28% ~ 40%, 可见其在黄金产业中的重要地位。在一些大中型炼金行业内使用的混汞-浮选流程如图 1 所示^[4]。矿石在经过粉碎、碾磨和筛分后, <3 mm 的碎矿随水流流过渡汞的铜板, 金和汞便形成了汞齐, 产生的矿渣即与 >3 mm 的碎矿参与后面的浮选工艺; 而在民间, 混汞法设备更为简陋, 即为

所谓的“汞辘子”, 它直接将汞加入到矿石与水的混

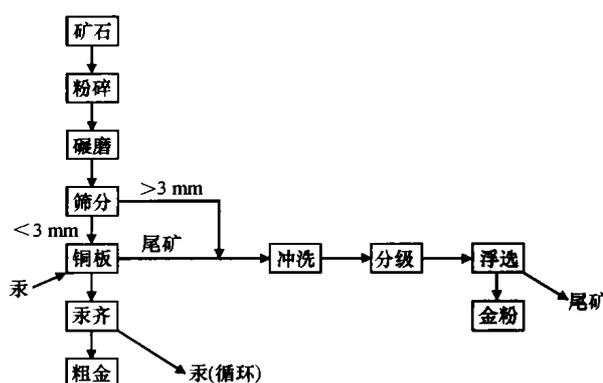


图 1 混汞法提金工艺流程示意图

Fig. 1 The flow chart of gold extraction by amalgamation

基金项目: 中国科学院海外杰出人才引进计划项目

收稿日期: 2003-06-28; 修订日期: 2003-08-20

作者简介: 戴前进(1980~), 男, 安徽桐城人, 硕士研究生, 主要从事汞的环境地球化学研究工作。

E-mail: xinbinfeng@mail.gyig.ac.cn

合物里一起碾磨搅拌,形成的汞齐在露天场地里煅烧即得到粗金。

2 混汞提金过程中的汞释放

在整个混汞法提金过程中,汞向环境的释放大致可分为3个阶段^[5]:首先是加入汞到形成汞齐的过程,由于汞本身具有的挥发性,大量的汞以蒸气的形式进入大气,同时还有部分汞随尾矿和废液流失;其次,在火法煅烧汞齐时,尤其在一些小型企业和民间,没有很好的汞回收设备,几乎汞齐中所有的汞都被蒸馏到大气中;最后,得到粗金在交易场所仍有少量的汞挥发。由此可见,损耗的汞大都进入大气,Pfeifler等^[6]以及Farid等^[7]研究认为,进入大气的汞占全部释放汞的65%~87%,继而在大气循环中被氧化,通过干湿沉降进入陆生生态系统和水生生态系统,最终通过食物链危害人体,其转化分配模式如图2所示。

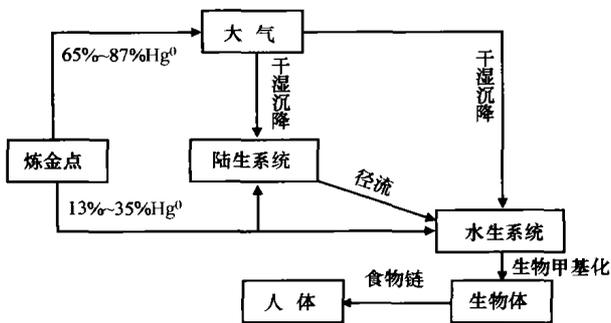


图2 炼金点释放的汞在环境中的分配模式

Fig. 2 The distribution of mercury emitted from gold mill in the environment

然而,汞的释放因子,即通过质量平衡原理计算出的生产1 kg黄金损耗的汞量(kg),受到诸多因子的影响,其中包括金矿的成矿类型、金矿的品位、炼金设备以及矿工的的经验等^[8]。所以,如表1所示,在不同的金矿地区,汞的释放因子都不尽相同。Nriagu^[9]报道了西班牙金矿贫金区的汞释放因子为0.85,而富金区却高达4.1;Farid等^[7]也计算了西班牙6个不同金矿区的汞释放因子,结果发现,应用密闭回收设备的仅为0.1,而未使用的却为1.1;但一般而言,大多数地区的汞释放因子都在1.0~2.0之间^[10],因此,根据金的产量即可估算汞的损耗量。

3 混汞法提金地区的汞污染现状

由于混汞法提金在全球范围内诸多国家和地区

表1 部分国家混汞提金过程中汞的释放因子
Table 1 The mercury emission factors due to extracting gold by amalgamation in some countries

研究地区	研究地区				
	秘鲁	巴西	哥伦比亚	菲律宾	津巴布韦
释放因子	2.0	1.7	1.7	1.5	1.46

的普遍使用,尤其在南美洲、非洲和亚洲等地,所引发的汞污染问题已经达到了令人惊骇的地步。Lac-erda^[10]在1997年估算了过去400年内,全球因混汞法提金向环境释放的汞多达26 000 t,但在不同的地区又有所差异。19世纪至20世纪初,在一些主要应用混汞法提金的国家和地区中,较为显著的有西班牙和北美地区,汞的年平均释放通量分别为292~1085 t和1000 t^[10];而到20世纪下半叶,随着混汞技术改进和逐步地被取缔,由此释放的汞通量有所降低,但在巴西乃至整个南美地区以及中国,问题仍较突出。如此多的汞进入环境,导致大气、水、土壤和生物受到了严重的汞污染,下面将分述如下。

3.1 大气汞污染

如前所述,混汞提金过程释放的汞主要是进入大气循环,由于受监测条件的限制,金矿区大气汞污染的报道较少,一般是通过指示生物(苔藓、地衣类植物)间接来反映。在巴西,每年由于金矿活动向大气释放汞达77.9 t,占整个大气汞源释放量的67%^[11];而2001年,Drake等^[12]通过现场监测,报道了委内瑞拉靠近EI Callao金矿区的大气汞平均浓度为183 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,8 h内的变化范围是0.1~6315 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中20%超过50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在炼金作坊里,空气中汞含量会更高,Poconé地区大约为100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[5],而在Dexing县就高达2600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[4]。

应用附生类植物作为汞的指示生物来间接监测大气汞污染状况,是当前一种新兴的监测手段,1998年Malm等^[13]在巴西的试验结果(表2),很好地反映了炼金区严重的大气汞污染及其空间上的梯度关系;而Ikingura等^[14]也进一步证实了该方法的可行性。

3.2 水体汞污染

由图2可以看出,进入环境中的汞经过一系列的迁移转化后,大部分最终以各种不同的形态赋存于水体中。一般金矿区水体汞浓度比源头要高出40~60倍^[15],而未受汞污染的自然水体汞浓度仅为0.003~0.005 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[1]。据Appleton等^[1]研究,

表 2 旱湿 2 季凤梨科植物中汞的监测结果
Table 2 Mercury concentrations in *Bromeliads* measured in both dry and wet seasons

与炼金车间 的距离(m)	旱季		湿季	
	汞平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	样本数 (n)	汞平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	样本数 (n)
5	12 185	2	5245	10
10	4255	12	1665	10
<20	363	34	450	57
200~500	296	27	—	—
>1000	169	14	95	3
对照区	200	3	未检出	2

菲律宾 Mindanao 金矿区水体溶解态汞最高浓度为 2900 $\mu\text{g/L}$, 水中悬浮颗粒汞水平高达 40 mg/kg ; Dai 等^[16] 在调查中国小秦岭地区汞污染时, 发现潼关县水体总汞最高达 258.62 $\mu\text{g/L}$, 所采集的大多数水样中颗粒汞占总汞的 90% 以上。然而, 沉积物的汞含量是当前研究的重点, 而且其中的汞含量较其他地区显著偏高, 如表 3 所示, 在不同采金地区的沉积物汞含量中最高为 9.3 $\mu\text{g/g}$ 。

表 3 不同金矿地区的河流沉积物汞含量
Table 3 The mercury concentrations in sediments from gold mining regions

研究地区	平均汞浓度 ($\mu\text{g/g}$)	分布范围 ($\mu\text{g/g}$)	作者
美国俄勒冈州	0.515 \pm 0.421	0.029 ~ 1.339	Hygelund 等 ^[17]
巴西奈蒙毕加	2.7	0.7 ~ 9.3	Requelme 等 ^[18]
菲律宾棉兰老岛	34	—	Appleton 等 ^[1]
亚马孙河	1.85	0.3 ~ 9.0	Filho 等 ^[19]
巴西南部	0.142	0.011 ~ 5.220	Pestana 等 ^[20]

此外, 在 2001 年, Ambers 等^[21] 比较了 2 个不同背景水库中的沉积物汞含量, 发现建在汞矿区水库

的沉积物汞含量比在采金活动区建的水库高近 10 倍, 分别为 2.720 和 0.242 $\mu\text{g/g}$, 因而大多数研究人员认为, 水库能够大面积稳定地接受大气汞沉降, 并很好地沉积水中的悬浮物, 使得水库中的沉积物汞含量普遍偏高。

3.3 生物汞污染

生物汞污染由于涉及到人体健康, 所以目前已成为人们关注的焦点。对于生物汞污染研究, 一般从测定鱼体汞入手, 进而监测矿区与汞接触的矿工及渔民的发汞、尿汞和血汞含量。

Kambey 等^[22] 认为, 采金活动密集区鱼体汞含量要高出背景参照区近 30 倍, 而且处在不同营养级的鱼体汞含量又有所差异, 一般食肉类的鱼体汞要比食草类高出 5.5 ~ 7 倍。在巴西的 Tapajós 河地区食肉类和食草类鱼体汞含量分别为 420 \pm 230 ng/g 和 62 \pm 53 ng/g , 而背景对照区 2 种鱼体汞含量分别为 228 \pm 171 ng/g 和 39 \pm 47 ng/g ^[23]。Lima 等^[24] 也在污染区监测到了 2 种不同鱼种的平均汞含量分别为 222.1 ng/g (75.2 ~ 878.4 ng/g) 和 41.4 ng/g (1.3 ~ 140.6 ng/g), 而 Palheta 等^[25] 指出鱼体汞有 90% 以上都以甲基汞形式存在, 这显然对食鱼居民的健康问题构成了潜在的严重威胁, 甚至有些地区危害已经发生。同时, 许多金矿地区的矿工也因长期与汞接触而吸入大量的汞蒸气, 导致体液(血、尿)和发汞含量严重超标, 如表 4 所示。人体内的高汞富集对肾脏的伤害尤为严重, 主要表现的症状有发烧、乏力、抽搐、呕吐和脱发等, 而胎儿对孕妇体内的高汞水平特别敏感, 据调查, 高汞人群的自然流产率和死胎率显著偏高^[30~32]。

3.4 土壤汞污染

一般认为, 土壤只作为汞在环境中迁移的“中转站”, 但由于受大气沉降以及矿渣堆积的影响, 出现了一些地区土壤的高汞现象, 继而部分通过作物

表 4 从事混汞提金活动的矿工尿液、头发和血液中的汞含量

Table 4 The mercury concentrations in urine, hair and blood samples collected from miners working in gold mills

研究地区	尿液($\mu\text{g/L}$)	头发($\mu\text{g/g}$)	血液($\mu\text{g/L}$)	作者
亚马孙河	1.0 ~ 155	0.4 ~ 32.0	2.0 ~ 29.3	Palheta 等 ^[25]
菲律宾	294.2 (max)	37.76 (max)	107.6 (max)	Drasch 等 ^[26]
苏里南	28.0 \pm 27.5	—	22.9 \pm 13.3	Kom 等 ^[27]
巴西阿而塔	161.8 \pm 95.3	4.1 \pm 1.3	1.22 \pm 0.82	Akagi 等 ^[28]
巴布亚新几内亚	—	1.2 (0.39 ~ 3.0)	—	Saeki 等 ^[29]

吸收,最终将危害人体健康,所以土壤汞污染问题仍不容忽视。Requelme 等^[18]通过分析巴西 Nambiga 地区采集的土壤样品,发现其中有 83% 超过背景值 (0.5 ~ 0.6 $\mu\text{g/g}$),平均汞浓度为 $1.68 \pm 1.41 \mu\text{g/g}$,最高达 $5.53 \mu\text{g/g}$,而该地区金矿渣中汞含量为 $89 \sim 1555 \mu\text{g/g}$ 。van Straaten^[33]通过土壤剖面的分析,认为金矿开采地区的土壤受汞污染主要集中在 0 ~ 10 cm 层,而 30 cm 以下几乎接近背景值。

综上,应用混汞法提金地区的大气、水体、土壤和生物包括人体都受到了严重的汞污染,而且这个问题在全球范围内已得到了极大的关注。

4 采金地区的环境管理

应用混汞法炼金过程,不仅产生严重的汞污染,危及人体健康,而且同时造成水资源及其他伴生金属(Pb、Zn 和 Cu 等)的巨大浪费,特别是在中、小型混汞法炼金活动中表现尤为突出,对于此类经营活动要坚决予以制止。我国在 1996 年已宣布取缔混汞法炼金,但在一些偏远地区仍在继续使用;另外,在一些发展中国家,尤其是民间的私人企业,该方法也被沿用。对于这些不能彻底禁止的地区,以及一些大型的国有黄金企业,在应用混汞法的过程中,推行行之有效的环境管理政策,以尽量减小危害,是当前环境科学领域研究的又一重要方向。许多国家对此已作了大量的研究^[34~36],具体有以下几点措施:

(1) 大力宣传教育,并借助政府机关干涉,让矿工从根本上了解汞对人体的毒害作用,增强工作中的自我防护意识;

(2) 工作车间要保持良好的通风环境,采用先进的混汞技术,汞齐处理采用蒸馏回收装置,以减少汞泄漏,并妥善处理矿渣和废液,回收有用金属;

(3) 对矿区环境要做到长期定时监测,公布汞污染状况,尤其对作为食品的作物和鱼类中的甲基汞,应制定出食用阈值;

(4) 为矿工提供必要的医疗和保险,确保人体少受或不受危害;

(5) 加强矿区的绿化工作,并及时做好废弃矿山的整改规划。

我国作为混汞法的使用大国,有着悠久的混汞提金历史,然而对由此引发的环境问题的研究却很少,诸多国外的报道必将促成这项研究在我国的大力开展,并将成为当前汞污染研究领域的热点。

参考文献

- [1] Appleton J. D., Williams T. M., Breward N., et al. Mercury contamination associated with artisanal gold mining on the Island of Mindanao, the Philippines. *The Science of the Total Environment*, **1999**, 228:95 ~ 109
- [2] Olaf Malm. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, **1998**, 77: 73 ~ 78
- [3] 吉林省冶金研究所,等. 金的选矿. 北京:冶金工业出版社, **1978**. 88 ~ 111
- [4] Lin Y., Guo M. and Gan W. Mercury pollution from small gold mines in China. *Water, Air and Soil Pollution*, **1997**, 97:233 ~ 239
- [5] Villas Bôas R. C. The mercury problem in the Amazon due to gold extraction. *Journal of Geochemical Exploration*, **1997**, 58:217 ~ 222
- [6] Pfeiffer W. C. and Lacerda L. D. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. *Environm. Technol. Lett*, **1988**, 9: 325
- [7] Farid L. H., Machado J. E. B. and Silva A. Q. Control da emissao e recuperacao de mercúrio em rejeitos de garimpo. Uma experiencia do Projeto Pocone. In: *Ann. Isymp. Int. Studies Tropical Rain Forest Ecosystems*, **1991**
- [8] Lacerda L. D. Updating global emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. In: http://link.springer-ny.com/link/service/journ.../s00254-002-0627-7_ch100.htm, **2002**
- [9] Nriagu J. O. Legacy of mercury pollution. *Nature*, **1993**, 363:589
- [10] Lacerda L. D. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water, Air and Soil Pollution*, **1997**, 97:209 ~ 221
- [11] Lacerda L. D. and Marins R. V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, **1997**, 58: 223 ~ 229
- [12] Pamela L. Drake, Maritza Rojas, Christopher M. Reh, et al. Occupational exposure to airborne mercury during gold mining operation near El Callao, Venezuela. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **2001**, 74:206 ~ 212
- [13] Malm O., Fonseca M. F., Miguel P. H., et al. Use of epiphyte plants as biomonitors to map atmospheric mercury in a gold trade center city, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **1998**, 213:57 ~ 64
- [14] Ikingura J. R., Akagi H. Lichens as a good bioindicator

- of air pollution by mercury in small-scale gold mining areas, Tanzania. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, 68:699 ~ 704
- [15] Lyons W. B. , Wayne D. M. , Warwick J. J. , et al. The Hg geochemistry of a geothermal stream, Steamboat Creek, Nevada: Natural vs. anthropogenic influences. *Environmental Geology*, **1998**, 34(2/3):143 ~ 150
- [16] Dai Q. J. , Feng X. B. , Qiu G. L. , et al. Mercury contaminations from gold mining using amalgamation technique in Xiaoqinling Region, Shanxi Province, PR China. *Journal de Physique IV*. **2003**, 107:345 ~ 348
- [17] Hygelund B. N. , Rebecca K. R. Ambers, Clifford P. Ambers. Tracing the source of mercury contamination in the Dorena Lake watershed, Western Oregon. *Environmental Geology*, **2001**, 40:853 ~ 859
- [18] Requelme M. E. R. , Ramos J. E. F. , Angélica R. S. , et al. Assessment of Hg-contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining). *Applied Geochemistry*, **2003**, 18:371 ~ 381
- [19] Filho S. R. , Maddock J. E. L. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*, **1997**, 58:231 ~ 240
- [20] Pestana M. H. D. , Lechler P. , Formoso M. L. L. , et al. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **2000**, 13:537 ~ 547
- [21] Ambers R. K. R. , Hygelund B. N. Contamination of two Oregon reservoirs by cinnabar mining and mercury amalgamation. *Environmental Geology*, **2001**, 40(6): 699 ~ 707
- [22] Kambey J. L. , Farrell A. P. , Bendell-Young L. I. Influence of illegal gold mining on mercury levels in fish of North Sulawesi's Minahasa Peninsula, (Indonesia). *Environmental Pollution*, **2001**, 114:299 ~ 302
- [23] Castilhos Z. C. , Bidone E. D. , Lacerda L. D. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1998**, 61:202 ~ 209
- [24] Ana Paula de Souza Lima, Regina Celi Sarkis Müller, Jorge Eduardo de Souza Sarkis, et al. Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. *Environmental Research*, **2000**, 83:117 ~ 122
- [25] Dulcidea Palheta, Andrew Taylor. Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. *The Science of the Total Environment*, **1995**, 168:63 ~ 69
- [26] Drasch G. , Böse-O'Reilly S. , Beinhoff C. , et al. The Mt. Diwata study on the Philippines 1999: Assessing mercury intoxication of the population by small scale gold mining. *The Science of the Total Environment*, **2001**, 267:151 ~ 168
- [27] Kom J. F. M. , van der Voet G. B. and Wolff F. A. Mercury exposure of maroon workers in the small scale gold mining in Suriname. *Environmental Research*, **1998**, 77:91 ~ 97
- [28] Akagi H. , Malm O. , Branches F. J. P. , et al. Human exposure to mercury due to gold mining in the Tapajós River basin, Amazon Brazil: Speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water, Air and Soil Pollution*, **1995**, 80:85 ~ 94
- [29] Saeki K. , Fujimoto M. , Kolinjim D. , et al. Mercury contaminations in hair from populations in Wau-Bulolo Area, Papua New Guinea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1996**, 30:412 ~ 417
- [30] Hacon S. , Yokoo E. , Valente J. , et al. Exposure to mercury in pregnant woman from Alta Floresta—Amazon Basin, Brazil. *Environmental Research*, **2000**, 84:204 ~ 210
- [31] Oliveira Santos E. C. , Jesus I. M. , Silva Brabo E. , et al. Mercury exposures in riverside Amazon communities in Pará, Brazil. *Environmental Research*, **2000**, 84:100 ~ 107
- [32] Santa Rosa R. M. S. , Müller R. C. S. , Alves C. N. , et al. Determination of total mercury in workers' urine in gold shops of Itaituba, Pará State, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **2000**, 261:169 ~ 176
- [33] Peter van Straaten. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *The Science of the Total Environment*, **2000**, 259:105 ~ 113
- [34] Câmara V. M. , Tavares L. M. B. , Filhote M. I. F. , et al. A program for the control of indoor pollution by metallic mercury. *Environmental Research*, **2000**, 83:110 ~ 116
- [35] Kligerman D. C. , La Rovere E. L. and Costa M. A. Management challenges on small-scale gold mining activities in Brazil. *Environmental Research*, **2001**, 87:181 ~ 198
- [36] Babut M. , Sekyi R. , Rambaudm A. , et al. Improving the environmental management of small-scale gold mining in Ghana: A case study of Dumasi. *Journal of Cleaner Production*, **2003**, 11:215 ~ 221