

文章编号:1000-4734(2003)04-0308-05

额尔齐斯河流域及某稀有多金属矿废水铀、钍含量分布及其环境影响

李社红¹, 郑宝山¹, 朱建明¹, 王滨滨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, E-mail: lishehong @sohu. com)

摘要:运用简易、快捷、灵敏的 ICP-MS 法直接测定稀有多金属矿以及河水样品中的铀钍含量,并推算其与比放射性活度之间的定量关系,客观评价了某稀有多金属矿废水中的放射性水平以及额尔齐斯河流域的放射性污染现状。研究表明,某稀有多金属选矿废水铀含量可达 78.311 μg/L,钍含量达 0.627 μg/L。额尔齐斯河流域各支流河水铀、钍平均含量分别为 0.584 μg/L、0.025 μg/L,其干流河水钍平均含量为 0.019 μg/L,而铀平均含量达 2.234 μg/L,远高于世界河水铀平均含量 0.309 μg/L。

关键词:稀有多金属矿;河流污染;铀钍分布

中图分类号:X142;X522 **文献标识码:**A

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

额尔齐斯河是新疆第二大外流河,也是我国唯一流入北冰洋的河流,是阿勒泰地区农、工、牧、渔、生活饮用及有色、石油工业系统的主要水源,在阿勒泰地区的经济发展中起着重要的作用。而某稀有多金属矿山位于该河的源头区。在稀有金属矿的采选过程中,大量的污染物质可能进入到环境中去,尤其是铀、钍放射性核素,只是作为稀有多金属矿的伴生元素,没有引起足够的重视,在选冶过程中几乎没有经处理就直接排放到额尔齐斯河里。另外采出来的废石随便堆放于地表,自然风化淋滤作用会加速其铀、钍向环境的释放。此前国内外研究文献基本都集中针对铀钍矿废水废渣的环境影响研究^[1~5],而对稀有金属矿造成的铀钍放射性污染研究极少,另外对重要的额尔齐斯河流域的铀钍含量分布也未见报道。本文试图对额尔齐斯河流域及其上游某稀有金属矿选矿废水中铀、钍的含量分布进行研究,结合放射性同位素组成,通过计算研究,客观地评价该稀有金属矿选矿废水中铀钍对环境的影响状况,以及额尔齐斯河流域流经我国境内的各主要支流及干流河水中铀、钍含量水平和污染现状。

1 研究区概况

某稀有多金属矿区位于新疆阿尔泰山南麓富

蕴县境内,区内水系发育,主要河流为库依尔特斯河,是额尔齐斯河的源头干流,系高山冰雪融化汇流而成,它在流出矿区前与卡依尔特斯河汇合形成伊雷木湖。伊雷木湖面积约为 21 km²,库容为 1.18 ×10⁸ m³,水位1170 m,水深约1~19 m。两河汇合流出伊雷木湖后称额尔齐斯河,该流域水系分布见图 1。

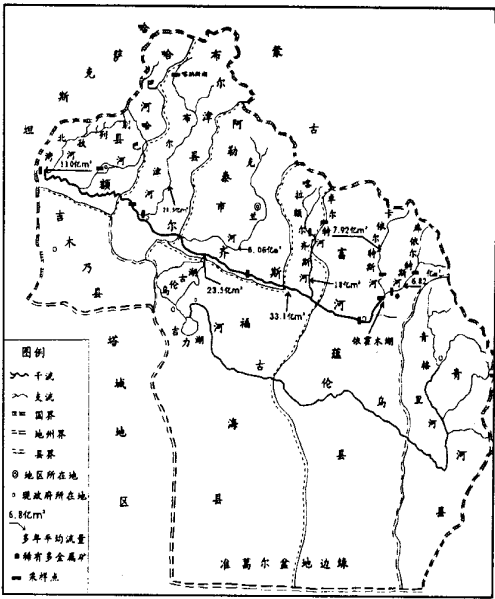


图 1 额尔齐斯河流域河流关系采样分布示意图
Fig. 1. The river relationship and sample localities in the Irtysh drainage area.

收稿日期:2003-04-11

基金项目:国家“九五”科技攻关项目(编号:96-915-08-06)

该矿属大型稀有多金属矿山,产有多种稀有元素矿物,主要有绿柱石、锂辉石、钽铁矿、钽铌矿、铯榴石、细晶石、锂云母等。1976 年曾建成为日处理矿石 750 t 的大型选矿厂,主要产品有钨精矿、锂精矿和钽铌精矿等,随着矿藏储量的不断减少,现在实际矿石日处理量远达不到选厂设计处理量,日排废水量约 3500 t。另外,1987 年在区内建成一座年产 2400 t 铝锭的电解铝厂,该厂日用水量约 2000 m³,两厂的废水经各自的尾矿坝沉淀后排入伊雷木湖后进入额尔齐斯河流域。

2 样品的采集及分析

1997 年及 1999 年两次对矿区选矿废水及河湖水体进行水样的采集,采样点分布见图 1 所示,样品基本代表了矿区及额尔齐斯河流域干流和主要支流的铀、钍分布情况。1997 年采集的水样未过滤,1999 年采集的大部分水样在现场经过孔径为 0.2 μm 滤膜过滤。采集的水样都加纯化硝酸至 pH 值小于 2 后装在聚四氟乙烯瓶内低温保存。未过滤水样的铀、钍测定结果包括了酸化过程中悬浮颗粒溶解释放到水中的部分,而过滤水样则只是溶解在水中的铀和钍。

铀钍的测定方法很多,但大多要经过繁琐的富集分离等预处理^[6~10],并且灵敏度不高,检出下限多在 10⁻⁹。本次采集的水样直接用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析其铀、钍含量,据文献^[11],该方法的检出下限可到 10⁻¹²。

3 结果和讨论

3.1 核素浓度与比放射性活度定量关系推算

因为国内外地面水环境质量标准体系中对水体中铀、钍的含量并没有一个明确标准,只规定了、射线比活度^[12],因此需要通过放射性核素的浓度及其同位素组成来估算其产生的、射线比活度。

对于放射性核素的质量浓度为 (μg/L) 的水样,我们可以推算出 1 L 水中放射性核素的原子数 *n* 为:

$$n = 10^{-6} N_A / M = 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-6} / M$$
$$= 6.02 \times 10^{17} / M$$

根据放射性核素的量与其放射性活度的关系^[13]: *a*(贝可) = × *n* = 0.693 *n* / *t*_{1/2}

我们可以推算质量浓度为 的水样比放射性活度 *a*(Bq/L) 为:

$$a = 0.693 n / t_{1/2} = 0.693 \times 6.02 \times 10^{17} / (M t_{1/2})$$
$$= 4.172 \times 10^{17} / (M t_{1/2})$$

式中 *M* 为放射性核素的摩尔质量; 为该放射性元素的衰变常数; *t*_{1/2} 为放射性核素的半衰期(秒); *N*_A 为阿伏加德罗常数。

在铀同位素组成中,²³⁸U 占 99.2739%,²³⁵U 占 0.7205%,²³⁴U 占 0.0056%,²³²Th 几乎占了钍同位素组成的 100%^[14],因为²³⁴U 及钍其他 5 个放射性同位素(²³⁴Th、²³¹Th、²³⁰Th、²²⁸Th、²²⁷Th)都是²³⁸U、²³⁵U 或²³²Th 的衰变产物或中间产物^[14],因此当假设体系处于放射性平衡状态时,我们只需通过²³⁸U、²³⁵U 或²³²Th 的衰变方程就可计算其产生的、放射性比活度。而²³⁸U 的半衰期为 4.51 × 10⁹a(1.42 × 10¹⁷s),²³⁵U 的半衰期为 7.13 × 10⁸a(2.25 × 10¹⁶s),²³²Th 的半衰期为 1.39 × 10¹⁰a(4.38 × 10¹⁷s),可以根据样品中铀、钍的浓度计算出样品中²³⁸U、²³⁵U、²³²Th 的比放射性活度。

样品中²³⁸U 的比活度(Bq/L)为:

$$a(^{238}\text{U}) = 99.2739\% \times 4.172 \times 10^{17} / (M t_{1/2})$$
$$= 0.992739 \times 4.172 \times 10^{17} / (238.0289 \times 1.42 \times 10^{17})$$
$$= 0.012$$

样品中²³⁵U 的比活度(Bq/L)为:

$$a(^{235}\text{U}) = 0.7205\% \times 4.172 \times 10^{17} / (M t_{1/2})$$
$$= 0.007205 \times 4.172 \times 10^{17} / (238.0289 \times 2.25 \times 10^{16})$$
$$= 0.00056$$

²³²Th 的比活度(Bq/L)为:

$$a(^{232}\text{Th}) = 4.172 \times 10^{17} / (M t_{1/2}) = 4.172 \times 10^{17} /$$
$$(232.0381 \times 4.38 \times 10^{17}) = 0.004$$

另外,由²³⁸U、²³⁵U、²³²Th 的衰变反应:

$$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8^4\text{He} + 6^- + \text{Q}$$
$$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7^4\text{He} + 4^- + \text{Q}$$
$$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6^4\text{He} + 4^- + \text{Q}$$

可以计算出²³⁸U、²³⁵U、²³²Th 产生的、放射性比活度。²³⁸U 产生的、射线比活度分别为²³⁸U 比活度的 8 倍和 6 倍;²³⁵U 产生的、射线比活度分别为²³⁵U 比活度的 7 倍和 4 倍;²³²Th 产生的、射线比活度分别为²³²Th 比活度的 6 倍和 4 倍。因此样品中由²³⁸U、²³⁵U、²³²Th 产生的射线比活度之和(Bq/L)为:

$$a() = 8 \times 0.012 (\text{U}) + 7 \times 0.00056 (\text{U}) +$$
$$6 \times 0.004 (\text{Th}) = 0.0999 (\text{U}) + 0.024 (\text{Th})$$

射线比活度之和为:

$$a() = 6 \times 0.01 (\text{U}) + 4 \times 0.00056 (\text{U}) +$$
$$4 \times 0.004 (\text{Th}) = 0.07424 (\text{U}) + 0.016 (\text{Th})$$

式中 (U) 为样品中铀的含量 (μg/L),
(Th) 为钍的含量 (μg/L)

3.2 矿区废水中铀、钍含量分布及其环境影响

采集的矿山废水及河湖水中铀、钍的含量用

ICP-MS 法直接测定,并运用前面推导的放射性核素浓度与比放射性活度之间的定量关系计算其放射性水平,结果见表 1。

表 1 矿区废水及河湖水中铀、钍含量及放射性水平计算

Table 1. Uranium and thorium contents and calculation results of the radioactivity level
in wastewater, river and lake water from the mining area

样号	样品位置	(Th) / (μg/L)	(U) / (μg/L)	(Th) / (U)	$a(^{238}\text{U})$ / (Bq/L)	$a(^{235}\text{U})$ / (Bq/L)	$a(^{232}\text{Th})$ / (Bq/L)	$a(\text{)}$ / (Bq/L)	$a(\text{)}$ / (Bq/L)	备注
W9715	库依尔特斯河上游	0.026	0.947	0.027	0.011	0.001	0.00010	0.095	0.071	未过滤
W9716	库依尔特斯河下游	0.029	0.968	0.030	0.012	0.001	0.00012	0.097	0.072	未过滤
M9908122	库依尔特斯河下游	0.014	0.612	0.023	0.007	0.000	0.00006	0.060	0.045	过滤
M9908124	卡依尔特斯河水	0.005	1.171	0.004	0.014	0.001	0.00002	0.117	0.087	过滤
M9908123	伊雷木湖水	0.017	0.852	0.020	0.010	0.000	0.00007	0.086	0.064	过滤
M9908125	入伊雷木湖前的废水	0.061	5.43	0.011	0.065	0.003	0.00024	0.544	0.404	过滤
M9908126	铝厂尾矿坝废水	0.116	13.14	0.009	0.158	0.007	0.00046	1.315	0.977	未过滤
W9717	稀有矿尾矿坝入口废水	0.064	78.311	0.001	0.940	0.044	0.00026	7.825	5.815	未过滤
W9718	稀有矿尾矿坝溢流水	0.359	24.143	0.015	0.290	0.014	0.00144	2.421	1.798	未过滤
W9719	入伊雷木湖前的废水	0.627	4.882	0.128	0.059	0.003	0.00251	0.503	0.372	未过滤

由表可以看到,该稀有多金属矿山选矿排出的废水中铀、钍的含量都比较高。特别是易活化迁移的铀含量达 78 μg/L,高于环境铀背景含量两个数量级,废水中钍的含量也要比背景含量高 1~2 个数量级。通过计算,该稀有金属矿及电解铝厂排放的废水中,仅由铀和钍核素产生的放射线之和就都已超标 (GB8978-1996:总 为 1 Bq/L,总 为10 Bq/L),并且主要是铀衰变引起(铀的衰变份额占放射性总量的 99 %以上)。但由于伊雷木湖环境容量较大,废水进入湖后即被稀释,因此该矿废水中的铀钍对河湖水质情况影响不大,但废水悬浮物中含相对较高的铀钍,进入湖泊沉淀下来,富集到湖泊沉积物中,可能对湖水水质会形成长期影响。

从废水及河湖水中铀、钍含量及 (Th) / (U) 比值可以看到,内生作用中密切共生的 Th、U,在外生作用过程中发生显著分离,各类岩浆岩中 (Th) / (U) 比值在 4 左右^[14],而在水体中铀含量远高于钍含量, (Th) / (U) 比值降低了 2~3 个数量级。另外从废水样 W9719 和 M9908125 中 Th 含量及 (Th) / (U) 比值来看,未过滤水中 Th 含量及 (Th) / (U) 比值明显高

于过滤水,也说明在外生作用中,钍更倾向于在残渣相中富集。

3.3 额尔齐斯河主河道及主要支流铀、钍含量分布

1999 年采集的额尔齐斯河主河道及各主要支流河水(样品位置见图 1)。河水过滤水中铀、钍含量分布及放射性计算结果见表 2。

由表 2 可见,额尔齐斯河流域各支流与干流河水钍的含量差别不大。但支流河水中铀平均含量(0.584 μg/L)远远低于干流河水铀的平均含量(2.234 μg/L),且比世界河水铀平均含量(0.309 μg/L^[15])都要高。与我国南方的一些河流相比(乌江0.657 μg/L^[16]、黄浦江0.51 μg/L、长江0.59 μg/L^[17-18]),额尔齐斯河支流铀含量水平差不多,但其干流铀平均含量要高出 4 至 5 倍。可见,额尔齐斯河流域支流目前基本尚未受到人为铀钍污染,其铀钍含量可作为该地区河流铀钍含量的自然本底值。而主干流中铀含量显著增高,其产生的总 射线比活度都已超过了《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)的规定值(总 比活度为0.1 Bq/L,总 比活度为1 Bq/L)。

表 2 额尔齐斯河流域河水中铀、钍含量分布及放射性水平

Table 2. Uranium and thorium contents and radioactivity level in river water of the Irtysh drainage area									
样号	样品位置	(Th)	(U)	(Th)	$a(^{238}\text{U})$	$a(^{235}\text{U})$	$a(^{232}\text{Th})$	$a(\)$	$a(\)$
		/ (μg/L)	/ (μg/L)	/ (U)	/ (Bq/L)	/ (Bq/L)	/ (Bq/L)	/ (Bq/L)	/ (Bq/L)
主 要 支 流	M9908122 库依尔特斯河	0.014	0.612	0.023	0.007	0.000	0.00006	0.061	0.046
	M9908123 伊雷木湖水	0.019	0.708	0.027	0.008	0.000	0.00008	0.071	0.053
	M9908124 哈依尔特斯河	0.005	1.171	0.004	0.014	0.001	0.00002	0.117	0.087
	M9908161 喀拉额尔齐斯河水	0.014	0.121	0.116	0.001	0.000	0.00006	0.012	0.009
	M9908162 卓尔特河水	0.032	0.587	0.055	0.007	0.000	0.00013	0.059	0.044
	W9720 喀纳斯湖水	0.091	0.671	0.136	0.008	0.000	0.00036	0.069	0.051
	M9908171 布尔津河水	0.021	0.433	0.048	0.005	0.000	0.00008	0.044	0.032
	M9908182 哈巴河水	0.001	0.369	0.003	0.004	0.000	0.00000	0.037	0.027
	平均值	0.025	0.584	0.052	0.007	0.000	0.00010	0.059	0.044
主 河 道	M9908131 富蕴额尔齐斯河水	0.031	1.325	0.023	0.016	0.001	0.00012	0.133	0.099
	M9908132 635 工程处额尔齐斯河	0.024	1.851	0.013	0.022	0.001	0.00010	0.185	0.138
	M9908143 北屯额尔齐斯河水	0.022	2.442	0.009	0.029	0.001	0.00009	0.244	0.182
	M9908183 布尔津额尔齐斯河水	0.008	3.397	0.002	0.041	0.002	0.00003	0.340	0.252
	M9908181 北湾额尔齐斯河水	0.012	2.153	0.006	0.026	0.001	0.00005	0.215	0.160
平均值		0.019	2.234	0.011	0.027	0.001	0.00008	0.223	0.166

额尔齐斯河自库依尔特斯河 伊雷木湖 富蕴段 635 工程处 北屯段 布尔津段 北湾出境口,其铀、钍(钍的浓度乘以 100)含量变化趋势见图 2。在额尔齐斯河富蕴县以上河段,河水铀、钍含量同时增高,可能是受稀有多金属矿外排废水的影响。但自富蕴以下,在支流汇入的稀释及钍本身的沉积作用下,钍的含量呈降低的趋势。而铀的活动性较大,不易沉淀,在沿河两岸城镇工农业活动累积作用下,铀的含量呈倍数增高趋势,其原因可能与两岸农业需大量施用磷肥有关,据报道,磷肥中铀含量可达 200×10^{-6} [19],而一般正常的岩石土壤中铀含量仅几个 10^{-6} 。

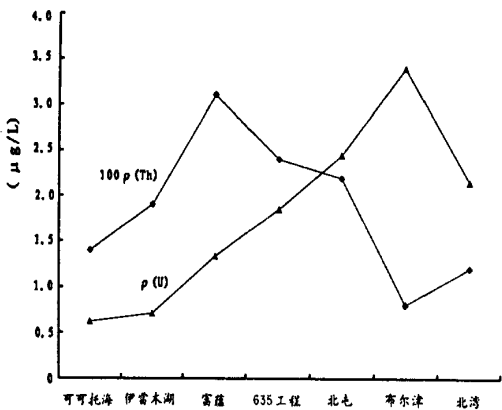


图 2 额尔齐斯河流域铀、钍含量变化图
Fig. 2. Distribution of uranium and thorium in the Irtysh river.

4 小 结

- (1) 根据有关放射性核素的活度、比活度的定义,以及天然放射性核素的衰变方程、半衰期,推算出放射性核素浓度与核素的比放射性活度之间的定量关系,并进一步推算出 、比放射性活度与核素质量浓度之间的定量换算公式,这对放射性环境监测具有一定的实际意义。
- (2) 内生作用中密切共生的铀、钍在表生作用下发生分离,铀易活化迁移,而钍则倾向于在残留相中富集。
- (3) 稀有金属矿选矿废水中由铀、钍产生的射线比活度之和已经超过了国家污水综合排放标准,而这主要是铀的贡献,其产生的 射线占总额的 99 %以上。因此由稀有矿选矿废水造成的放射性污染也应受到重视。
- (4) 额尔齐斯河流域各上游支流河水铀钍含量明显低于主河道河水中铀的含量,其铀、钍的平均浓度值可作为该区域河水铀、钍背景值。但额尔齐斯河主河道铀含量明显受到沿岸工农业活动影响,呈倍数增高的趋势。而钍则在支流的稀释及自身沉淀作用下,自富蕴向下呈递减趋势。
- (5) 额尔齐斯河流域主河道水由铀产生的射线比活度已经超过了《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85),应引起重视。

参 考 文 献:

- [1] 李合莲,陈家军,等. 铀尾矿对地下水的环境影响研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 82 ~ 88.
- [2] 乐维宏,谢建伦,等. 737 原地浸出采铀工业性试验基地事故放射性废物释放及对地下水环境的影响[J]. 辐射防护通讯, 1996, 16(5): 1 ~ 11.
- [3] 经济协作与开发组织的核能机构. 铀水冶厂尾矿的管理、稳定化与对环境的影响[M]. 北京:原子能出版社, 1985.
- [4] Fernandes H M. Management of uranium mill tailing : Geochemical processes and radiological risk assessment [J]. *J. Environ. Radioactivity*, 1996, 30(1): 69 ~ 95.
- [5] Fernandes H M. Environmental impact assessment of uranium mining and milling site , Brazil [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 52: 161 ~ 173.
- [6] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1997. 208 ~ 212.
- [7] 罗文宗,陈连仲,等. 放射化学分析[M]. 北京:科学出版社, 1988. 53 ~ 146.
- [8] 王功鹏,赵法,等. 生物和环境样品放射分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1987. 56 ~ 86.
- [9] 文世祚. 环境中铀及其测定[J]. 安徽预防医学杂志, 2000, 6(6): 471 ~ 473.
- [10] 沈珠琴,张延安,等. 铀钍分析方法某些进展[J]. 岩矿测试, 1992, 11(1/2): 186.
- [11] 齐文启,孙宗光,等. ICP-MS 及其在环境分析中的应用. 环境科学研究, 1997, 10(2): 40 ~ 44.
- [12] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京:科学出版社, 1994. 284 ~ 285.
- [13] 刘英俊,曹励明,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1986. 216 ~ 235.
- [14] 罗杰斯 J J W, 亚当斯 J A S. 钍钍地球化学手册[M]. 北京:原子能出版社, 萧学军,徐仲伦(译), 1976. 1 ~ 48.
- [15] Plmer M. R. and Edmond J. M. Uranium in river water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 4947 ~ 4955.
- [16] 韩贵林,刘丛强,等. 贵州喀斯特地区乌江河水中铀的地球化学研究[J]. 地质地球化学, 1999, 27(4): 66 ~ 71.
- [17] 吴锦海,汪铭侠,等. 1986 ~ 1997 年上海天然水源中铀含量监测分析[J]. 中华放射医学与防护杂志, 1999, 19(5): 361 ~ 362.
- [18] 吴锦海,王力,王凤仙,等. 天然水源中微量铀钍含量与摄入研究[J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(11): 56 ~ 57.
- [19] Mangini A, Sonntag C, Bertsch G, *et al.* Evidence for a higher natural uranium content in world river [J]. *Nature*, 1979, 278: 337 ~ 339.

DISTRIBUTION OF URANIUM AND THORIUM IN THE IRTYSH RIVER AND UPRIVER WASTEWATER FROM A RARE MULTI-METAL MINE

LI She-hong, ZHENG Bao-shan, ZHU Jian-ming, WANG Bin-bin

(State Key Lab. of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The contents of U and Th in water samples from the Irtysh River and wastewater from a rare multi-metal mine have been detected directly by ICP-MS. According to the isotopic composition of the elements, the quantitative relationship between the contents of radioactive elements in water and specific activity has been deduced. Then we have evaluated the environmental radioactive pollution status of the Irtysh River and wastewater from the rare multi-metal mine. U and Th contents in wastewater from the rare multi-metal mine are 78.311 $\mu\text{g/L}$ and 0.627 $\mu\text{g/L}$, respectively. The average contents of U and Th in water from the branches of the Irtysh river are 0.584 $\mu\text{g/L}$ and 0.025 $\mu\text{g/L}$, respectively. In water from an Irtysh trunk stream, Th average content is 0.019 $\mu\text{g/L}$ while U is up to 2.234 $\mu\text{g/L}$, which is much higher than the average content of 0.0309 $\mu\text{g/L}$ in water from global rivers.

Key words: rare multi-metal mine; river pollution; distribution of uranium and thorium