

华南某铀矿开采利用对地表水环境质量的影响*

刘娟^{1,2} 李红春³ 王津^{1,2} 宋刚^{1,2} 齐剑英⁴ 陈永亨^{1,2**}
李祥平² 吴颖娟^{1,2}

(1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510006; 2. 广州大学珠江三角洲水质安全与保护省部共建教育部重点实验室, 广州, 510006; 3. 台湾大学地质科学系, 台北, 106; 4. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要 以广东省某铀矿区为研究对象,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定了矿山、水冶厂及其周边地表水体共42个水样(包括工业废水、池塘水、溪流水、河水和矿区饮用水)中放射性元素(U和Th)和其它一些金属元素(Fe、Mn、Mg、Cu、Zn、Co、Ni、Li、Ca、Na、K、Al、Sr和Ba)的含量.由此确认铀矿区产生高污废水的重要环节和关键污染元素,并了解这些元素的迁移变化规律以及对周边地表水产生的影响.结果表明:(1)铀矿区产生高污外排废水的主要生产环节是采矿、铀矿堆浸和尾矿露天堆积,排放废水中U和Mn含量分别为 $0.238\text{—}8.700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.62\text{—}94.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均高于国家工业废水允许排放标准(GBJ8—74和GB8978—1996)的限定值;(2)铀矿周边用作当地农业灌溉和露天水源的溪流由于接纳了矿区外排废水,明显受到了U和Mn的污染;U含量在枯水期和丰水期分别为 $(0.415\pm0.619)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.233\pm0.308)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Mn含量在枯水期和丰水期分别为 $(8.72\pm12.8)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(8.56\pm12.61)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;(3)接纳溪流中U、Fe的含量枯水期高于丰水期,而Mn和Cu的含量基本保持不变,且大多数元素的含量随着迁移距离的增加在枯水期和丰水期均呈下降趋势,指示污染源来自铀矿区;(4)铀矿区生产活动引起的地表水污染目前仅局限于铀矿区和周边较小的区域,但仍应引起重视.

关键词 铀矿,放射性污染,重金属污染,地表水.

随着我国核工业的发展,铀矿冶工业迅速发展,已探明的大小铀矿床200多个,矿石品位偏低,主要分布在湘、赣、粤等地区^[1].铀矿开采产生的废水和废弃物数量多、分布广,释放出大量天然长寿放射性核素和有毒的重金属元素,严重威胁着周围生态环境的安全^[2-3].然而,目前我国对铀矿开采冶炼活动所带来的环境影响的研究相对落后于一些西方发达国家^[3-7],且主要集中于放射性环境水平和辐射剂量的调查和评价^[8-10].

本文以华南某铀矿区为研究对象,对矿山、水冶厂及其周边地区地表水中放射性元素U、Th和其它典型金属元素(Fe、Mn、Mg、Cu、Zn、Co、Ni、Li、Ca、Na、K、Al、Sr和Ba)的含量进行调查,探讨其在矿区周边地表水中的迁移变化规律.由此确认矿区产生高污废水的重要环节和关键污染物,以及对近域地表水产生影响的范围,为我国开展铀矿区环境影响评价及制定环境整治措施提供参考依据.

1 样品采集与分析

1.1 研究区概况

研究区中的铀矿属于花岗岩型,有近50年的开采、冶炼历史.矿区属亚热带气候,具有典型的山地气候特征,年平均气温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,年降雨量为 1573 mm ,雨水偏酸性($\text{pH}=5.2$)^[10-11].区内有4个乡镇,居民收入主要靠农林业.由于地形陡峭,丰水期容易暴发山洪,亦有发生泥石流的报道^[10].根据铀矿储藏特点及水文条件,该铀矿区采用的是露天堆浸浸铀技术工艺.

1.2 样品的采集

从2010年5月到2011年6月共进行了3次野外考察和采样,采集了3大类水体:矿区污染源水体、

2011年9月25日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40930743);广州市教育局项目(10A029);广州大学人才引进科研启动费(WJ05-2001)资助.

** 通讯联系人, E-mail:chenyong_heng@163.com

外排废水受纳水体和天然背景水体. 2010 年 5 月 7 日—8 日(丰水期),在铀矿区及其周边采集了 7 个代表性水样:堆浸场原液(S1)、水冶厂废液池废液(S2)、尾矿坝积水(S3)、尾矿坝坝下溪水(S4)、距离尾矿坝 20 km 处的溪水(S5)、矿区饮用水(S6)和居民聚集生活区河水(S7,距离尾矿坝 40 km 处),具体描述见表 1.

铀矿石开采加工过程中产生的废水,是铀矿业污染废水外排环境的主要来源之一. 铀矿区内有 4 个主要污染区:采矿区、水冶区、堆浸场区和尾矿坝区. 2010 年 11 月(枯水期)对矿区再次进行了较为系统的调研,在上述区域采集了相应的工艺废水. 尾矿坝下游和外围地表水系较发达,分布着不少山间溪流(溪流 1、2、3 和 4),周围亦有正在耕种的农田. 矿区外排废水主要受纳汇入溪流 2,而另外 3 条是汇入溪流 2 的小支流. 沿溪流 2 主干道从矿区废水排放点源头到溪流 2 所纳入的水库共布设了 6 个采样点,在溪流 1、3 和 4 中也分别布置了采样点. 此外,还采集了矿区饮用水. 在此基础上,2011 年 6 月 19 日(丰水期)主要针对溪流 2 和周边溪流水系进行了第三次采样,与前次结果进行比较. 三次野外工作总共采集了 42 个水样,具体描述如表 1 所示. 水样经稀硝酸(5%,V/V)酸化后保存,测定前用 0.45 μm 滤膜过滤.

表 1 铀矿区地表水样品的具体描述
Table 1 Description of surface water samples in the uranium industrial sites

采样时间	样品 编号	水样类型	场地	采样时间	样品 编号	水样类型	场地
2010.05.07	S1	吸附后废液	水冶厂	2010.11.04	WY-1	管道工艺废水	废液外排处
	S2	堆浸原液	堆浸场		WY-3	尾矿库流出口废水	废液外排处
	S3	洗矿后积水	废液外排处		WY-5	溪水	溪流 1(采样点 G)
	S4	管道工艺废水	废液外排处		WY-6	溪水	溪流 2(采样点 A)
	S5	饮用水	招待所		WY-7	溪水	溪流 2(采样点 B)
	S6	溪水	离矿区 20 km 处		WY-8	溪水	溪流 3(采样点 H)
	S7	河水	离矿区 40 km 处		WY-9	溪水	溪流 4(采样点 I)
2011.06.19	N2	水库水	溪流 2 终点(采样点 F)		WY-10	溪水	溪流 2(采样点 D)
	N4	溪水	溪流 4(采样点 I)		WY-11	溪水	溪流 2(采样点 C)
	N6	溪水	溪流 2(采样点 D)		WY-12	水库水	溪流 2 终点(采样点 F)
	N8	溪水	溪流 2(采样点 C)		WY-13	溪水	溪流 2(采样点 E)
	N9	溪水	溪流 2(采样点 B)		WY-20	坑道水	7# 矿井
	N10	溪水	溪流 3(采样点 H)		WY-23	饮用水	招待所
	N11	管道工艺废水	废液外排处		WY-24	池塘水	堆浸场旁
	N12	尾矿库流出口废水	废液外排处		WY-25	排水沟水	堆浸场
	N13	溪水	溪流 1(采样点 G)		WY-26	排放池水	堆浸场
	N14	管道工艺废水	废液外排处		WY-27	堆浸原液	堆浸场
	N15	洗矿水	废液外排处		WY-28	池塘水	堆浸场
	N16	溪水	溪流 2(采样点 A)		WY-29	池塘水	堆浸场
	N17	饮用水	招待所		WY-30	洗矿水	粉矿区
	N18	溪水	溪流 2(采样点 E)		WY-31	沟水	粉矿区

1.3 样品的分析

样品中 U、Th、Fe、Mn、Mg、Cu、Zn、Co、Ni、Li、Ca、Na、K、Al、Sr、Ba 含量的分析和测定是在台湾成功大学地球科学研究所稳定同位素实验室进行的. 使用的仪器是 Optima 7000 DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer, 美国). 该仪器的工作参数如下:分光系统——中阶梯光栅和棱镜二维光谱分光,光谱范围:165—850 nm;40.68 MHz 自激式固态射频发生器,射频功率:1300 W(功率输出:750—1500 W);雾化气流量:0.7 L·min⁻¹,辅助气流量:0.2 L·min⁻¹,等离子气流量:15 L·min⁻¹,蠕动泵流速:1.5 mL·min⁻¹.

U 和 Th 单元素标准贮备溶液 1000 mg·L⁻¹来自美国 Ultra Scientific 标准试样中心,其它元素的多元素标准贮备液(ICP multi-element standard solution IV)来自德国 Merck 公司. 玻璃器皿用硝酸溶液浸泡

24 h 后,再用超纯水冲洗,烘干备用.所有试剂为优级纯,所用水均为 Millipore 一级超纯水. U、Th 和其它元素的检测限如表 2 所示,测量精度均优于 5%.

表 2 PE Optima 7000 DV 型 ICP-OES 对目标元素的检测限

Table 2 Detection limits of the target elements by PE Optima 7000 DV ICP-OES

元素	检测限 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	检测限 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	检测限 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	元素	检测限 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
U	0.01	Mg	0.01	Ni	0.0005	K	0.06
Th	0.01	Cu	0.0015	Li	0.0005	Al	0.001
Fe	0.0005	Zn	0.0002	Ca	0.01	Sr	0.0005
Mn	0.0002	Co	0.0005	Na	0.03	Ba	0.004

2 结果与讨论

2.1 铀矿区水体中元素含量

矿坑水(WY-20)中 U 和 Th 含量分别为 $2.260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.072 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;洗矿水(WY-30)中 U 含量为 $8.700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Th 含量为 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3). 这些高放废水未经处理即直接外排,导致周边环境的污染.如采矿区排水沟(WY-31)中 U 的含量为 $1.702 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是排放标准(GBJ8—74, $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12] 的 10 倍以上.

由表 3 可见,堆浸场区产生的废水污染物含量更高.堆浸场采用硫酸作为溶浸剂淋滤铀矿,而铀矿往往与铁矿物、钙镁矿物、硅酸盐、铝硅酸盐及锰化合物等伴生,铀被浸出的同时,其它元素也被随之溶解出来.在堆浸场区浸出原液(S2 和 WY-27)中 U、Th 含量分别高达 $84.60\text{—}349.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.000\text{—}17.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Fe、Mn、Mg、Ca、Cu 和 Zn 等元素的含量也很高,分别为 $383.8\text{—}3060$ 、 $455.8\text{—}841.0$ 、 $1829\text{—}2660$ 、 $607.6\text{—}755.3$ 、 $5.784\text{—}5.969$ 、 $12.65\text{—}31.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.虽然大部分浸出液会被收集到储液池中进入后续加工环节,但仍有部分会通过一些方式流失到表生环境中,主要有以下途径:(1)浸出剂和浸出液都是通过管道和阀门输送,难免会发生“跑冒滴漏”的情况;(2)大雨、暴雨以及意外事故下的淋浸外溢;(3)通过垂直渗透进入地下水.上述情形均会导致该区域的地表水受到一定程度的污染.

除此以外,经石灰乳中和的废水或废矿浆排入露天堆放的尾矿库后,由于雨水或地面水浸泡、空气中 CO_2 溶解酸化、尾矿或沉淀物被氧化、细菌与硫化矿物产酸等作用会造成水相 pH 下降,引起已共沉淀的 U 等元素重新溶解释放流入环境,形成另一重要的污染源,即尾矿库流出口废水.如表 3 所示,尾矿库流出口废水(WY-3 和 N12)中 U 含量为 $0.647\text{—}1.863 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是工业废水允许排放标准(GBJ8—74)的 10 倍以上.且不同时期尾矿库流出口废水中 U 含量有所波动,枯水期(WY-3, $1.863 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)显著高于丰水期(N12, $0.647 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).尾矿库流出口废水 Mn 的含量也较高,高达当地本底值($0.035 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表 4)的 100 倍以上,也远远超过国家污水排放标准(GB8978—1996)^[13].然而 Fe、Ca、Li 等金属元素枯水期的浓度低于丰水期,其它一些金属如 Co、Ni 等无显著差别.各元素含量在不同时期的变化可能受控于多种因素的交互作用.一方面,丰水期降水量的增大会增强对尾矿的淋溶作用,使金属元素更易从固体矿物中溶解到水体中;另一方面,降雨也起到一定的稀释作用.且在长期存放条件下,尾矿与天然水或空气或微生物的相互作用,会引起各种元素的沉淀、吸附或再沉淀,这些复杂的物理化学和生物作用使尾矿库流出口废水的组成发生变化.但无论是枯水期还是丰水期,尾矿库流出口废水中 Th 的浓度都很低(未检出),这可能是因为水体中的 Th 容易被固体(矿物中的硅酸盐成分等)吸附形成沉淀^[14],可溶部分较少.

尾矿库流出口废水连同外排工艺废水直接汇入溪流 2 中.3 次监测(S4、WY-1 和 N11)数据表明(表 3),外排废水中含量偏高的元素主要是 U 和 Mn,其浓度区间分别为 $0.499\text{—}5.002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $23.07\text{—}58.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值分别为 $(2.304 \pm 1.524) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(40.49 \pm 12.87) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均远高于工业废水允许排放标准(GBJ8—74^[12] 和 GB8978—1996^[13]).Th 含量较低,大部分低于仪器的检测限($0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),检出的浓度也基本低于排放标准(GBJ8—74^[12]).外排废水主要是水冶区树脂吸附提取 U 后经石灰中和处理形成的废液.水冶厂区未经中和处理的吸附尾液(S1)中 U、Th 和 Mn 的含量分别可高达 $245.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $493.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 3 污染源区水体中元素的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Table 3 The elemental concentration in the surface water of the pollution sources in U mining area ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

样品编号	U	Th	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Co	Ni	Li	Ca	Na	K	Al	Sr	Ba
水冶厂	245.2	10.21	2264	493.7	1497	4.656	24.57	2.539	2.134	11.70	590.9	443.8	35.30	1628	2.819	ND
堆浸场	349.1	17.33	3060	455.8	1829	5.784	31.84	2.963	2.591	15.30	607.6	396.0	10.56	2058	1.657	ND
WY-27	84.60	5.000	383.8	841.0	2660	5.969	12.65	1.798	1.950	1.465	755.3	707.5	49.60	27.16	0.869	0.038
WY-26	7.237	0.235	10.70	69.45	314.6	0.401	1.471	0.211	0.155	2.117	345.7	86.25	4.490	9.770	0.304	0.001
WY-25	1.373	ND ^b	6.810	89.28	316.9	0.024	0.492	0.092	0.068	1.358	689.9	246.3	9.870	511.9	0.901	0.032
WY-24	0.326	ND	0.040	94.23	334.4	0.006	0.414	0.086	0.062	1.808	736.6	261.0	11.0	378.6	0.798	0.032
WY-28	0.238	ND	0.310	79.62	309.6	0.015	0.308	0.069	0.036	1.726	599.4	596.5	12.41	0.831	1.038	0.022
WY-29	0.353	ND	4.580	156.1	655.9	0.101	0.929	0.240	0.234	2.206	716.9	17.25	26.65	ND	1.554	0.023
WY-30	8.700	0.800	0.470	0.620	11.60	0.026	0.009	ND	ND	0.060	146.8	11.62	11.19	ND	0.634	0.025
WY-20	2.260	0.072	0.930	0.810	8.690	0.011	0.081	0.009	0.007	0.080	27.35	4.340	4.380	18.86	0.062	0.007
WY-31	1.702	0.056	1.460	1.580	5.030	0.007	0.051	ND	ND	0.041	40.92	7.130	5.420	5.300	0.168	0.013
S3	0.776	0.016	1.258	4.962	15.63	0.036	0.526	0.045	0.029	0.192	491.8	72.21	2.967	13.38	0.412	0.017
WY-3	1.863	ND	0.410	35.55	148.8	0.009	0.444	0.042	0.019	0.214	379.3	387.4	26.38	50.76	0.638	0.005
N12	0.647	ND	1.62	46.42	216.7	0.015	0.28	0.036	0.018	19.68	671.4	252.7	39.125	17.45	1.073	0.059
S4	5.002	0.170	23.18	23.07	98.99	0.092	1.016	0.088	0.061	0.579	260.2	253.9	6.413	43.88	0.433	0.025
WY-1	2.091	0.030	0.820	30.05	133.8	0.032	1.217	0.146	1.004	0.064	328.1	427.1	22.14	43.81	1.129	0.018
N11	0.499	ND	1.716	58.49	509.5	0.011	0.183	0.04	0.015	17.4	780	256	38.60	16.00	1.269	0.042
N14	1.331	ND	0.048	50.08	368.8	0.019	0.442	0.055	0.029	4.91	679.3	274.6	40.13	32.63	1.011	0.026
N15	2.599	0.020	0.156	40.79	188.0	0.03	1.011	0.113	0.055	7.00	511.3	262.1	NA	63.1	1.288	0.021
浓度限值 ^a	0.050	0.100	NG ^c	2.000	NG	1.000	5.000	NG	1.000	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG

注: ^a即工业废水允许排放的最高浓度, U、Th 来自文献[12], 其它元素采用国家污水综合排放的二级标准^[13]; ^b ND: 低于检测限; ^c NG: 未给出。

资料表明, Th 盐的水溶液在 $\text{pH} > 3.5$ 时, 即可生成胶状的氢氧化钍沉淀^[15], 因此石灰中和可有效降低废水中 Th 的含量. 然而, 由于废水中 SO_4^{2-} 浓度较高(堆浸场采用硫酸作为溶浸剂淋滤铀矿), U 能以可溶的铀酰硫酸盐($\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)或铀酰硫酸复盐($\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]$ 和 $\text{M}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$)的形式存在^[15], Mn 能以 Mn^{2+} 的形式存在, 因此简单的石灰中和处理并不能有效降低废水中 U 和 Mn 的浓度, 废水处理工艺仍有待进一步完善.

2.2 矿区附近天然背景水体中元素含量

调查结果表明, 无论在枯水期还是在丰水期, 矿区附近天然背景水体(溪流 1、3 和 4)目标元素的含量均很低(表 4). 其中 U 平均含量为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最高值为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Th 平均含量为 $0.014 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最高值为 $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fe、Mn、Mg、Zn、Li、Ca、Na、K、Al、Sr 和 Ba 的含量分别为 (0.039 ± 0.024) 、 (0.035 ± 0.022) 、 (0.629 ± 0.478) 、 (0.030 ± 0.047) 、 (0.026 ± 0.009) 、 (1.713 ± 1.703) 、 (3.689 ± 2.268) 、 (2.550 ± 1.002) 、 (1.561 ± 2.729) 、 (0.010 ± 0.008) 、 $(0.008 \pm 0.006) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均与广东省地表水本底值^[16]相近, 而 Cu、Co、Ni 均未检出. 由此可知, 一方面溪流 2 旁边的这些支流(溪流 1、3 和 4)目前尚未受到铀矿区的污染; 另一方面, 所研究区域水体中目标元素的天然本底浓度均很低, 与广东省地表水背景值位于同一水平.

2.3 废水释放对地表径流的影响

对比溪流 2 元素的浓度(表 5)和附近支流(溪流 1、3 和 4)元素的本底浓度(表 4)可知, 由于汇集接纳了矿区各种外排废水, 溪流 2 明显受到了 U 和 Mn 的污染. 枯水期溪流 2 中 U 的浓度区间为 $0.003\text{--}1.781 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.415 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 基本高于露天水源中的最大允许含量($0.050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[12]. 丰水期溪流 2 中 U 的浓度区间为 $0.006\text{--}0.883 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.233 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 大部分也超过了露天水源的最大允许含量^[12]. 溪流 2 中 Mn 的含量在枯水期和丰水期分别为 $(8.72 \pm 12.8) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(8.56 \pm 12.61) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 接近我国生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006, $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[17]的 30 倍. 据文献资料表明^[18], 该铀矿的工业生产主要使用软锰矿作为铀矿浸出的氧化剂. 由此可推测, 除矿石浸出溶液中的 Mn 外, 在生产加工过程中还带入了大量外来的 Mn, 导致接纳溪流中 Mn 的含量格外偏高. 除 U、Mn 外, 其它元素如 Th、Fe、Cu 和 Zn 等目前尚未超过生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)^[17]. 与此类似, 堆浸场区外溢废水的汇集也导致其附近池塘水 U 和 Mn 含量的异常, 分别为 $0.238\text{--}0.353 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $79.62\text{--}156.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 3). 由此可见, 矿区生产废水的释放对周围区域地表水的环境质量产生了明显的影响.

如图 1 所示, 总体上丰水期溪流 2 水体中 U、Fe 的含量相较枯水期有所下降, 但 Co、Li、Th、Mg 的含量高于枯水期, Mn、Ca、K 的含量基本保持不变, 而 Cu、Zn、Ni、Al、Sr 和 Ba 的含量无明显变化规律. 究其原因, 同样可能受到了多种环境因素的综合作用: (1) 雨水或山洪的稀释作用; (2) 矿区地势较高, 采矿或生产灰尘易随风飘落到下方溪流而发生溶解作用; (3) 溪流沉积物或所携带固体颗粒中元素的溶解作用. 由图 1 还可看出, 无论是枯水期还是丰水期, 随着迁移距离的增加, 大多数元素的含量基本都呈下降趋势. 这主要是由于沿途天然背景溪流水体(如溪流 1、3 和 4)汇入溪流 2, 起到了一定的稀释作用, 使得元素的含量顺着溪流往下的方向降低. 另外沿途的溪流沉积物、某些生物介质对元素的吸附富集和沉积作用等也是不可忽视的因素.

2.4 矿区周边主要生活区用水中元素的含量

枯水期矿区招待所饮用水(WY-23)中 U 含量($0.064 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)明显高于丰水期(S5 和 N17)的含量($0.002\text{--}0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 且其它大多数元素含量也相应有所升高(表 6). 据调查, 矿区招待所饮用水主要来自于浅层地下水. 而丰水期雨水对浅层地下水的稀释作用较大, 导致大多数元素含量降低. 因此, 有必要对该区域的地下水做进一步系统的研究, 以确保矿区饮用水的安全. 所幸的是, 离矿区较远的下游溪水(S6)和居民生活区河水(S7)中 U、Th 和其它元素的含量均基本低于生活饮用水的卫生标准^[12-13], 显示目前尚未受到明显的污染. 由此可看出, 该铀矿的开采和生产活动对地表水的污染目前还只限于铀矿区和周边较小的区域, 但仍应引起相关部门足够的重视.

表 4 铀矿区附近天然水体中元素的本底浓度 (mg·L⁻¹)
Table 4 The elemental background concentration in the surface natural waters around the U mining area (mg·L⁻¹)

采样时间	样品编号	U	Th	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Co	Ni	Li	Ca	Na	K	Al	Sr	Ba
2010.11.04	WX5	ND ^b	0.006	0.010	0.010	0.410	ND	0.002	ND	ND	0.036	0.686	8.650	3.160	1.337	0.002	0.003
	WX8	ND	0.005	0.010	0.010	1.470	ND	ND	ND	ND	0.035	0.920	3.330	3.940	7.580	0.021	0.016
	WY9	ND	0.006	0.080	0.020	0.350	ND	ND	ND	ND	0.035	ND	3.050	3.270	0.116	ND	0.001
2011.06.19	N13	0.007	0.021	0.044	0.059	1.088	ND	0.005	ND	ND	0.017	5.110	2.736	2.338	0.086	0.019	0.017
	N10	0.007	0.022	0.047	0.056	0.254	ND	0.002	ND	ND	0.017	1.032	2.542	1.243	0.128	0.005	0.004
	N4	0.009	0.021	0.043	0.055	0.200	ND	0.112	ND	ND	0.016	0.815	1.823	1.347	0.116	0.004	0.006
	最小值	ND	0.005	0.010	0.010	0.200	ND	0.002	ND	ND	0.016	0.686	1.823	1.243	0.086	0.002	0.001
	最大值	0.009	0.022	0.080	0.059	1.470	ND	0.112	ND	ND	0.036	5.110	8.650	3.940	7.580	0.021	0.017
广东省河水背景值 ^a	平均值	0.005	0.014	0.039	0.035	0.629	ND	0.030	ND	ND	0.026	1.713	3.689	2.550	1.561	0.010	0.008
	标准偏差	0.001	0.008	0.024	0.022	0.478	ND	0.047	ND	ND	0.009	1.703	2.268	1.002	2.729	0.008	0.006
		0.0002	0.00004	0.085	0.045	NG ^c	0.006	0.008	0.0001	0.008	0.002	NG	NG	NG	0.134	0.077	0.024

注:^a即广东省天然河水的背景值,来自文献[16];^bND:低于检测限;^cNG:未给出。

表 5 不同季节外排废水受纳溪流水体中元素含量的统计 (mg·L⁻¹)
Table 5 The statistic of the elemental concentration in the recipient stream of the discharge effluent in different seasons (mg·L⁻¹)

	U	Th	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Co	Ni	Li	Ca	Na	K	Al	Sr	Ba	
枯水期	最小值	0.003	0.004	0.110	0.200	0.870	ND	0.007	ND	0.036	2.642	4.070	3.410	ND	0.008	0.003	
	最大值	1.781	0.007	0.650	36.97	166.5	0.008	0.260	0.030	0.014	527.3	350.5	28.83	9.850	0.392	0.010	
	平均值	0.415	0.005	0.350	8.720	38.82	0.003	0.091	0.009	0.004	124.3	85.30	9.157	3.661	0.126	0.006	
	标准偏差	0.619	0.001	0.202	12.81	57.84	0.003	0.093	0.011	0.005	182.9	120.5	8.905	3.331	0.139	0.002	
丰水期	最小值	0.006	ND ^b	0.001	0.516	0.396	ND	0.002	ND	ND	0.576	ND	1.692	0.167	0.204	ND	ND
	最大值	0.883	0.022	0.396	36.28	290.3	0.013	0.372	0.047	0.021	16.54	627.3	160.4	32.90	19.90	1.176	0.034
	平均值	0.233	0.013	0.114	8.560	61.44	0.004	0.119	0.012	0.005	4.240	134.1	56.44	9.059	5.023	0.272	0.012
	标准偏差	0.308	0.008	0.131	12.62	103.4	0.004	0.121	0.016	0.008	5.538	223.3	59.37	11.09	6.935	0.412	0.011
生活饮用水卫生标准 ^a																	
	0.050	0.100	0.300	0.100	NG ^c	1.000	1.000	1.000	0.020	NG	NG	200	NG	0.200	NG	0.700	

注:^aU、Th 采用我国露天水源的最大容许含量,来自文献[12],其它元素的卫生标准来自文献[16];^bND:低于检测限;^cNG:未给出。

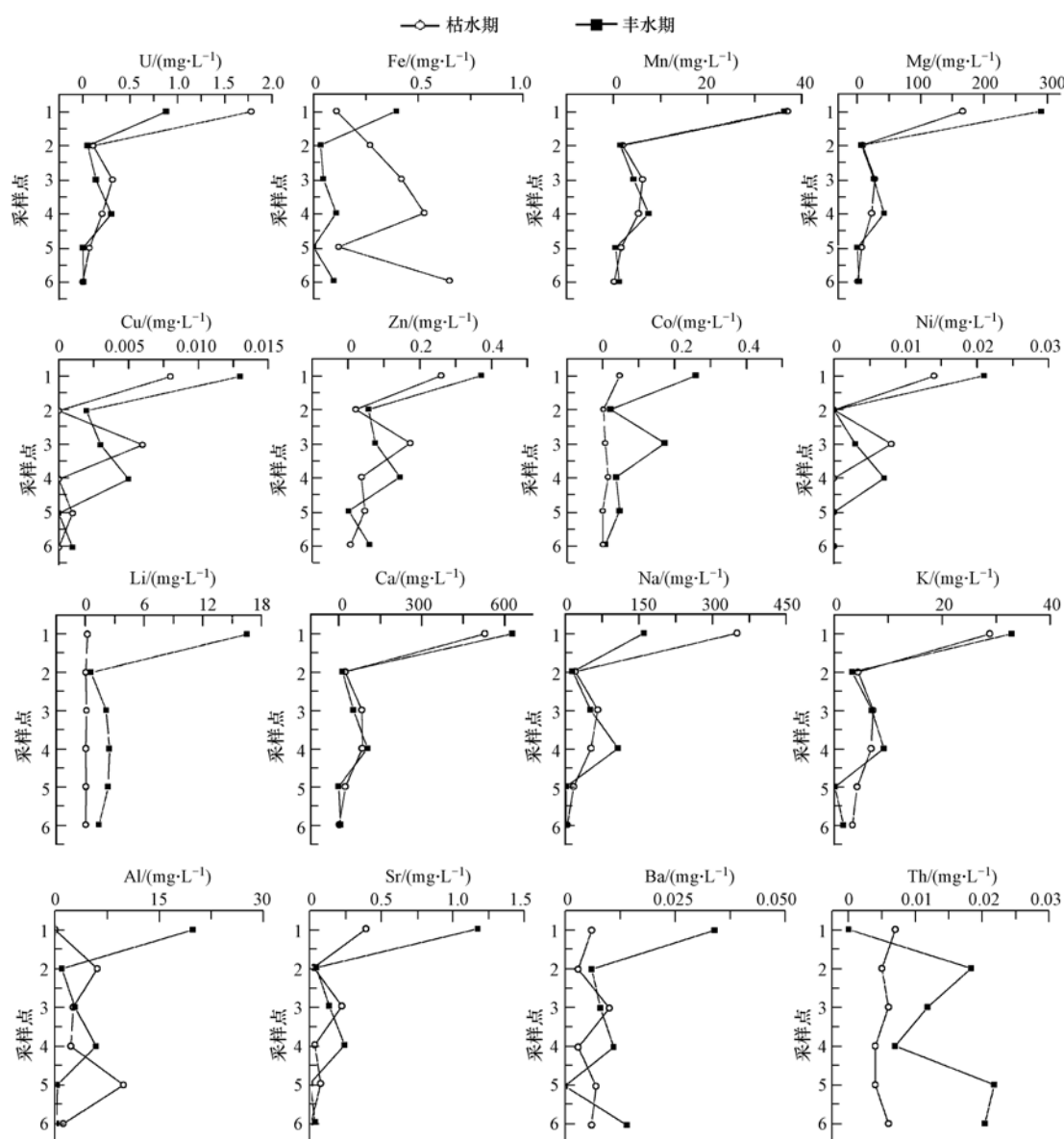


图1 铀矿废水接纳溪流2 水体中元素的含量

(采样点1、2、3、4、5、6 分别对应表1 中的A、B、C、D、E 和F)

Fig. 1 The elemental concentration in the recipient stream of the discharge effluent

表6 矿区周边生活区用水中元素的含量 (mg·L⁻¹)Table 6 The elemental concentrations in the surface water of the residential area around the mining site (mg·L⁻¹)

采样时间	样品编号	U	Th	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Co
2010.05.07	S5	0.002	ND	0.035	ND	0.367	ND	0.165	ND
2011.06.19	N17	0.006	0.022	0.185	0.104	0.299	0.001	0.397	ND
2010.11.04	WY-23	0.064	0.008	1.330	1.020	4.150	0.003	0.834	ND
2010.05.07	S6	ND ^a	ND	0.214	0.342	2.216	0.001	0.007	0.003
2010.05.07	S7	ND	ND	0.049	ND	1.238	ND	ND	ND
采样时间	样品编号	Ni	Li	Ca	Na	K	Al	Sr	Ba
2010.05.07	S5	ND	0.001	2.344	2.795	1.203	0.076	0.010	0.007
2011.06.19	N17	ND	0.016	1.480	2.064	1.381	0.105	0.006	0.005
2010.11.04	WY-23	1.890	5.260	3.470	185.4	0.014	0.047	ND	0.006
2010.05.07	S6	ND	0.002	7.404	3.188	3.024	0.032	0.041	0.033
2010.05.07	S7	ND	0.001	10.82	1.043	0.855	0.079	0.021	0.010

注:^aND:低于检测限.

3 结论

对华南某铀矿区地表水体中放射性元素(U 和 Th)及金属元素(Fe、Mn、Mg、Cu、Zn、Co、Ni 等)的调查表明,铀矿区产生高污外排废水的主要生产环节是采矿活动、铀矿的堆浸和尾矿的露天堆积;外排废水和受纳溪流呈现较高浓度的 U 和 Mn。排放废水中 U 和 Mn 含量分别为 $(2.304 \pm 1.524) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(40.49 \pm 12.87) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;受纳溪流中 U 含量在枯水期和丰水期分别为 $(0.415 \pm 0.619) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(0.233 \pm 0.308) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Mn 含量在枯水期和丰水期分别为 $(8.72 \pm 12.8) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(8.56 \pm 12.61) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。受纳溪流水体中所研究元素的含量在枯水期和丰水期有所变化,并顺着溪流远离矿区的方向均基本呈下降趋势。目前,下游主要居民聚集地和生活区地表水中主要元素的含量尚处于本底值水平。该铀矿区的开采利用对地表水的污染还仅局限于铀矿区和周边较小的区域。由于该区域处于环境地质敏感区(酸雨频繁,山洪和泥石流易发),因此一方面要进一步提高铀矿废水处理工艺、合理处置废物,加强对铀矿区表生环境中放射性和毒害元素含量的调查、严格监控铀矿区及其周边的环境质量变化;另一方面还要积极防范突发事件下的污染扩散问题。

参 考 文 献

- [1] 李书鼎. 放射生态学原理及应用[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005:99
- [2] 邓冰,王和义,蒋树斌,等. 铀在小鼠体内的分布及其影响因素的初步探讨[J]. 环境化学,2011,30(7):1247-1252
- [3] 李合莲,陈家军,顾志杰. 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):83-89
- [4] Hancock G R, Grabham M K, Martin P, et al. A methodology for the assessment of rehabilitation success of postmining landscapes sediment and radionuclide transport at the former Nabarlek uranium mine, Northern Territory, Australia[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354:104
- [5] Carvalho F P, Oliveira J M, Madruga M J, et al. Contamination of hydrographical basins in uranium mining areas of Portugal//Merkel, B J, Hasche-Berge A (Eds.). Uranium in the Environment: Mining Impacts and Consequences[M]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006: 691
- [6] Carvalho F P, Oliveira J M, Irene Lopes, et al. Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2007, 98:298-314
- [7] Carvalho F P, Madruga M J, Reis M C, et al. Radioactivity in the environment around past radium and uranium mining sites of Portugal[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2007, 96:39-46
- [8] 王卫星,杨亚新,王雷明,等. 广东下庄铀矿田土壤的天然放射性研究[J]. 中国环境科学,2005,25(1):120-123
- [9] 帅震清,温维辉,赵亚民,等. 伴生放射性矿物资源开发利用中放射性污染现状与对策研究[J]. 辐射防护通讯,2001,21(2):3-7
- [10] 陈迪云,陈智营,胡瑞英,等. 广东省下庄和南雄铀矿区周围大气环境氡浓度调查[J]. 中国环境科学,1999,19(1):91-96
- [11] 郑树声. 广东省酸雨现状和时空分布研究[J]. 中国环境科学. 1992,12(4):316-318
- [12] 全国环境保护会议筹备小组办公室主编. 中华人民共和国国家标准放射防护规定(GBJ8—74)[S]. 1974
- [13] 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准污水综合排放标准(GB8978—1996)[S]. 1996
- [14] 郭鹏然,段太成,刘欣丽,等. 粘粒和阳离子交换量对土壤中钍形态分布的影响[J]. 环境化学,2009,28(1):76-79
- [15] 江泉观,纪云晶,常元勋. 环境化学毒物防治手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1141-1144
- [16] Ouyang T P, Zhu Z Y, Kuang Y Q, et al. Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China[J]. Environmental Geology, 2006, 49: 733-742
- [17] 中华人民共和国卫生部国家标准化委员会. 中华人民共和国国家标准生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)[S]. 2006
- [18] 刘耀驰,徐乐昌. 竹山下矿井恢复铀生产的废水管理措施[J]. 铀矿冶,2000,19(2):104-109

Environmental quality of surface waters in a uranium industrial site in South China

LIU Juan^{1,2} LI Hongchun³ WANG Jin^{1,2} SONG Gang^{1,2} QI Jianying⁴
CHEN Yongheng^{1,2*} LI Xiangping² WU Yingjuan^{1,2}

(1. Guangzhou University Key Laboratory of Water Safety and Protection in the Pearl River Delta; Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Isotopic Application of Guangzhou City, Guangzhou, 510006, China;

2. Key Laboratory of Water Safety & Protection in the Pearl River Delta, Ministry of Education & Guangdong Province, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China;

3. Department of Earth Sciences, National Taiwan University, Taipei, 106, China;

4. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou, 510655, China)

ABSTRACT

Forty-two water samples including industrial wastewater, pond water, river water and drinking water were collected in a uranium mining area in Guangdong Province for identifying the polluted waters and the key pollutants. The samples were measured by inductively coupled plasma Optical Emission Spectrometer for concentrations of U, Th, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn, Co, Ni, Li, Ca, Na, K, Al, Sr and Ba. The results show that: (1) the uranium mining site is mainly subjected to the pollution of U and Mn, with concentrations ranging from 0.238 to 8.700 mg·L⁻¹ and 0.62—94.23 mg·L⁻¹, respectively, both exceeding the Chinese Integrated Wastewater Discharge Standard (GBJ8—74 and GB8978—1996); (2) the main pollutants of the recipient stream, which collects the discharge effluent, are U and Mn, with U concentrations of (0.415 ± 0.619) mg·L⁻¹ during dry seasons and (0.233 ± 0.308) mg·L⁻¹ during wet seasons, and with Mn concentrations of (8.72 ± 12.8) mg·L⁻¹ during dry seasons and (8.56 ± 12.61) mg·L⁻¹ during wet seasons; (3) the recipient stream has higher concentrations of U and Fe during dry seasons than wet seasons, while concentrations of Mn and Cu remain generally stable; and the studied elements show a general decreasing trend from the mining site; (4) the adverse environmental impact of the uranium industrial activities at the present is limited to a small area surrounding the industrial site.

Keywords: uranium mine, radioactive contamination, heavy metal contamination, surface water.