doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.020

某稀土企业伴生放射性固体废物暂存库下方土壤放射性核素及重金属纵向分布

陈柏迪,朱志如,陈志东,王作河,黄正轩

(广东省环境辐射监测中心,广州 510300)

摘要:通过对某稀土冶炼企业自建的两个伴生放射性固体废物暂存库下方 0～12 m 的土壤进行采样,分析天然放射性核素^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th,以及重金属 Cd、Pb、Cr、As、Hg 的含量与纵向分布情况,并与地区环境本底值、相关标准对比,采用地累积指数法、内梅罗污染指数法进行评价分析。结果发现,该废物暂存库经长期运行,下方 0～12 m 土壤的放射性核素污染情况可评价为清洁无污染,重金属可评价为清洁或尚清洁(警戒限),即该底层为花岗岩与水泥混合类型的暂存库,经 30 年的使用,对伴生放射性固体废物中的天然放射性核素与重金属起到较好的封存作用。

关键词:稀土;天然放射性核素;重金属;暂存库;污染评价

中图分类号:X591　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0121-05

Vertical Distribution of Radionuclides and Heavy Metals in Soil Below Temporary Repositories of Solid Wastes Associated with Radioactivity in a Rare Earth Enterprise

CHEN Bai-di, ZHU Zhi-ru, CHEN Zhi-dong, WANG Zuo-he, HUANG Zheng-xuan

(Guangdong Environmental Radiation Monitoring Center, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Soil samples from 0 to 12 m soil below two temporary storage repositories of solid wastes associated with radioactivity by a rare earth smelting enterprise were taken to analyze the content and vertical distribution of natural radionuclides (^{238}U, ^{226}Ra and ^{232}Th) and heavy metals (Cd, Pb, Cr, As and Hg) and compared with regional environmental background value and related standards, as well as evaluated by Geo-accumulation index and Nemerow pollution index methods. The results show that the radionuclides contamination in 0—12 m soil below the two temporary repository of solid wastes associated with radioactivity can be evaluated as clean and pollution-free and heavy metals can be evaluated as clean or moderately clean (warning limit), which indicates that after 30 years of service, the temporary repository with granite and concrete mixture bottom has a good sealing effect on natural radionuclides and heavy metals in the solid waste associated with radioactivity.

Key words: are earth; natural rradioactive nuclides; heavy metal; temporary repository; pollution evaluation

收稿日期:2022-04-18

基金项目:广东省生态环境厅项目(115-2019-XMZC-0009-30-0020)

作者简介:陈柏迪(1991-),男,硕士,工程师

我国稀土矿产资源丰富,矿物种类齐全,综合利用价值高[1]。但是稀土矿产资源属于伴生放射性矿产资源,一般都伴生有活度较高的^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th、^{40}K等天然放射性核素[2-3]。在稀土矿产资源开采、冶炼、加工等过程中,伴生的放射性核素也随之暴露出来,若处理或处置不当,会对周围空气、水体、土壤造成一定的放射性污染,进而进入生物链,最后对人体健康造成危害[4]。

部分20世纪运行的稀土矿冶炼企业,由于历史原因,在厂区遗留了较多的伴生放射性固体废物,如一些堆积在库房中、一些自建废物库填埋等[5-6],且由于不规范的处理处置,造成了稀土冶炼企业周边环境放射性污染。因此,本研究根据稀土矿冶炼行业的实际情况,通过对某稀土矿冶炼企业自建废物暂存库的下方土壤进行柱状采样分析,研究该种处置条件下污染物的渗出情况,获得伴生放射性核素的环境迁移特征,评价其对环境的污染程度,为伴生放射性固体废物的环境影响评价与安全处置提供基础资料和数据,对今后伴生放射性固体废物的环境污染防治对策研究与安全处置具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 废物暂存库简介

某稀土冶炼企业现已停产,厂址占地约4.733公顷(71亩),是以独居石为原料的稀土冶炼厂。独居石属于单斜晶系,单斜柱状晶类,化学结构稳定,成分以轻稀土为主,还伴随较高放射性活度的^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th,且放射性水平为各种类型伴生放射性矿中最高[3,7]。

该稀土冶炼企业在长期生产过程中,遗积了大量的含有上述天然放射性核素的伴生放射性固体废物(铀钍渣、中和沉淀渣等)。为临时存放这些伴生放射性固体废物,该企业自主建设有两个废物暂存库,其中一个是铀钍渣池,另外一个是中和渣池,分别存放铀钍渣、中和沉淀渣,相关信息见表1、表2,池内常年积存有污水。该伴生放射性固体废物暂存库所处区域的下方土壤底层岩性由上往下分别为人工填土、砂质黏性土、全风化花岗岩,其中地下水埋深约为7.4 m,相关土壤渗透参数见表3。

目前,该稀土冶炼企业厂区内伴生放射性固体废物与污染已于2021年搬迁治理完毕,本研究采样为该稀土冶炼企业搬迁治理之前。

表1 自建伴生放射性固体废物暂存库信息

Table 1 Information of two self-built temporary repositories of solid wastes associated with radioactivity

名称	库类型	阻隔层	阻隔层厚度/m	运行时长/a	占地面积/m^2	废物总量/t	池深/m	伴生放射性固体废物类型
铀钍渣池	湿库	花岗岩浇灌水泥	1	30	1 800	5 000	3	铀钍渣
中和渣池	湿库	花岗岩浇灌水泥	1	30	4 000	945	3	中和沉淀渣

表2 伴生放射性固体废物核素与重金属含量

Table 2 Content of radionuclides and heavy metals of solid wastes associated with radioactivity

名称	核素含量/(Bq·kg^{-1})			重金属含量/(mg·kg^{-1})				
	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	Cr	Pb	As	Cd	Hg
铀钍渣	7.14E+04	1.37E+05	5.75E+05	320	520	10.1	0.94	0.85
中和渣	7.38E+03	5.24E+02	3.70E+04	/	/	/	/	/

表3 暂存库下方土壤渗透参数

Table 3 Permeability parameters of the soil below temporary repositories

土质	深度/m	干密度/(g·cm^{-3})	残余含水率	饱和含水率	饱和渗透系数/(cm·a^{-1})
人工填土	0~0.4	1.58	0.10	0.39	11 132.5
砂质黏性土	0.4~9.4	1.41	0.07	0.36	1 051.2
全风化花岗岩	9.4~21	/	0.055	0.308	397.85

1.2 柱状样设置

本研究使用钻孔法,分别在铀钍渣池、中和渣池正下方0~12 m采集不同深度的原状土壤,累积采集符合要求的土壤样品21个,分析土壤中^{210}Pb、^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th、^{40}K含量,其中选取0~1、4~5、8~9、9~12 m处的土壤增加分析Cd、Pb、Cr、As、Hg五种常见重金属含量。相关土壤样品处理方法参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)、《辐射环境监测技术规范》(HJ/T 61)。

1.3 检测方法

研究相关核素与重金属分析方法参考:《土壤中放射性核素的γ能谱分析方法》(GB 11743—2013);《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第1部分:土壤中总汞的测定》(GB/T

22105.1—2008);《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2—2008);《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》HJ 803—2016,《矿石化学分析方法 第 2 部分:铅量测定》(GB/T 14353.2—2010);《锌精矿化学分析方法 第 8 部分:镉量的测定法》GB/T 8151.8—2012。

1.4　污染评价方法

对于铀钍渣池、中和渣池下方土壤中超出环境本底涨落范围的天然放射性核素 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th,利用地累积指数法(I_{geo})评价其是否对下方土壤环境造成放射性污染;利用内梅罗污染指数法(P_N)评价铀钍渣池、中和渣池下方土壤重金属 Cd、Pb、Cr、As、Hg 是否存在重金属污染,相关计算、等级划分方法参考文献[3]。

2　结果与讨论

2.1　中和渣池下方土壤 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th 活度

中和渣池下方 0～12 m 土壤中 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th的活度分布情况见图 1。由于随采样深度的增加,在中和渣池下方 9 m 已超过地下水埋深,土壤样品量逐渐减少,将在下方 9～12 m 处采集的土壤作为一个样品;根据《2020 年全国辐射环境质量报告》,该地区天然放射性核素本底涨落范围为 ^{238}U(15～306 Bq/kg)、^{226}Ra(15～226 Bq/kg)、^{232}Th(20～468 Bq/kg)[8]。

经监测分析,中和渣池下方 0～12 m 土壤中 ^{238}U活度范围为 57～160 Bq/kg,最小值出现在 4～5 m 处,最大值出现在 9～12 m 处,均在该地区本底涨落范围内;^{226}Ra 活度范围为 41～135 Bq/kg,最小值出现在 3～4 m 处,最大值出现在 9～12 m 处,均在该地区本底涨落范围内;^{232}Th 活度范围为 57～160 Bq/kg,最小值出现在 7～8 m 处,最大值出现在 1～2 m 处,均在该地区本底涨落范围内。通过与本底涨落范围结果比对可知,该稀土企业的中和渣池堆积的伴生放射性固体废物,自运行开始至今,对下方土壤的天然放射性水平影响较小,未超本底涨落范围。

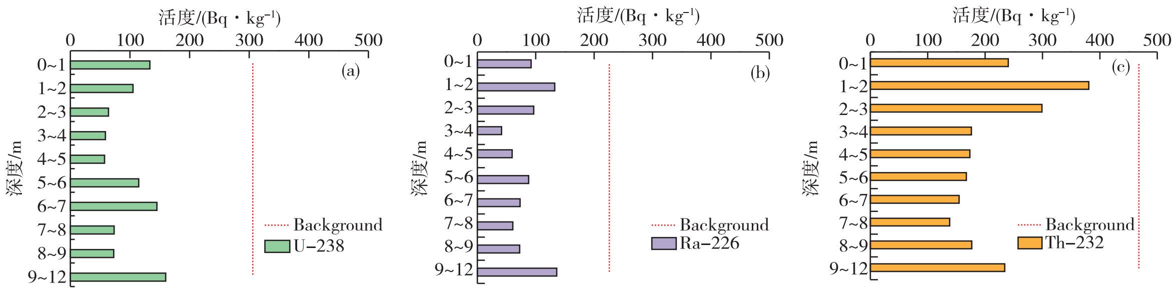

图 1　中和渣池下方土壤中不同深度的 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th 分布情况

Fig. 1　Distribution of ^{238}U, ^{226}Ra and ^{232}Th at different depths in the soil below neutralization slag pond

2.2　铀钍渣池下方土壤 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th 活度

铀钍渣池下方 0～12 m 土壤中 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th 的活度分布情况见图 2。由于随采样深度增加,在铀钍渣池下方 10 m 已超地下水埋深,土壤样品量逐渐减少,将在下方 10～12 m 处采集的土壤作为一个样品;根据《2020 年全国辐射环境质量报告》,该地区天然放射性核素本底涨落范围为 ^{238}U(15～306 Bq/kg)、^{226}Ra(15～226 Bq/kg)、^{232}Th(20～468 Bq/kg)[8]。

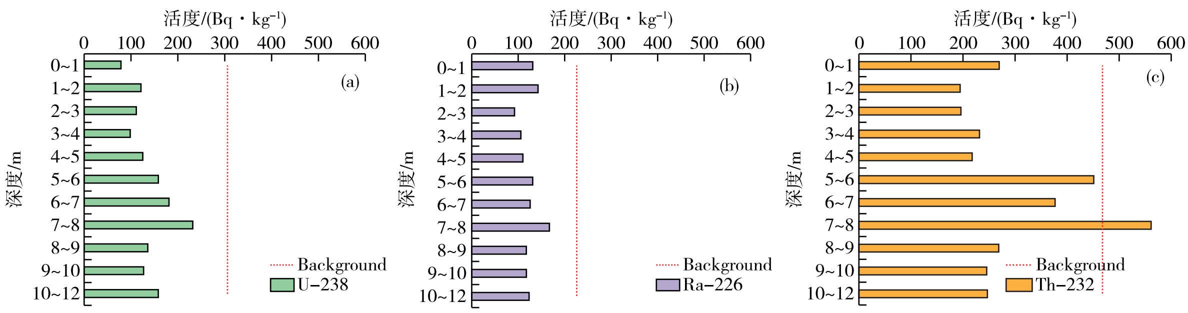

图 2　铀钍渣池下方土壤中不同深度的 ^{238}U、^{226}Ra、^{232}Th 分布情况

Fig. 2　Distribution of ^{238}U, ^{226}Ra and ^{232}Th at different depths in the soil below uranium-thorium slag pond

经监测分析，铀钍渣池下方0～12 m土壤中^{238}U活度范围为78～231 Bq/kg，最小值出现在0～1 m处，最大值出现在7～8 m处，均在该地区本底涨落范围内；^{226}Ra活度范围为92～167 Bq/kg，最小值出现在2～3 m处，最大值出现在7～8 m处，均在该地区本底涨落范围内；^{232}Th活度范围为194～561 Bq/kg，最小值出现在1～2 m处，最大值出现在7～8 m处，仅7～8 m处最大值超出该地区本底涨落范围。

2.3　中和渣池与铀钍渣池下方土壤的重金属浓度

中和渣池与铀钍渣池下方土壤的重金属Cd、Pb、Cr、As、Hg浓度如图3所示。中和渣池下方0～12 m土壤中，Cr浓度范围为2.0～3.0 mg/kg，最大值在0～1 m处；Pb浓度范围为27～58 mg/kg，最大值在8～9 m处；As浓度范围为1.5～5.1 mg/kg，最大值在0～1 m处；Cd浓度范围为<0.07～0.18 mg/kg，最大值在9～12 m处；Hg浓度范围为<0.002 mg/kg；与《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)中要求较高的第一类建设用地风险筛选值(Cd 20 mg/kg、Pb 400 mg/kg、Cr 3.0 mg/kg、As 20 mg/kg、Hg 8 mg/kg)比较，中和渣池下方土壤的重金属Cd、Pb、Cr、As、Hg浓度均满足标准要求。

铀钍渣池下方0～12m土壤中，Cr浓度均为2.0 mg/kg；Pb浓度范围为56～183 mg/kg，最大值在0～1 m处；As浓度范围为2.9～4.8 mg/kg，最大值在0～1 m处；Cd浓度范围为<0.07～0.12 mg/kg，最大值在9～12 m处；Hg浓度范围为<0.002～0.3 mg/kg，最大值在8～9m处；与第一类建设用地风险筛选值比较，铀钍渣池下方土壤的重金属Cd、Pb、Cr、As、Hg浓度均满足标准要求。

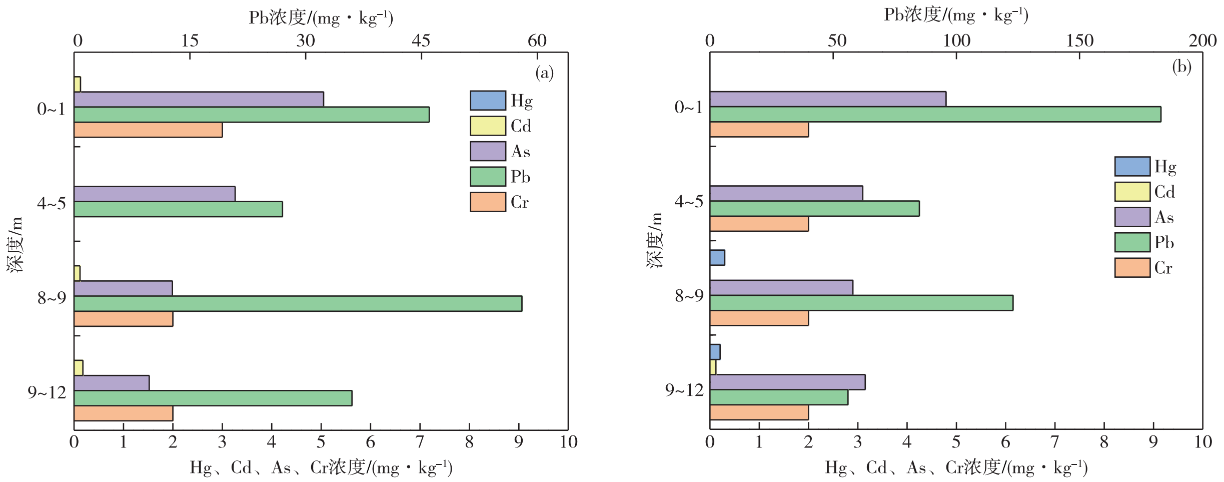

图3　中和渣池(a)与铀钍渣池(b)下方土壤中不同深度的重金属浓度

Fig. 3　Heavy metal concentrations at different depths in the soil below neutralizing slag pond (a) and uranium-thorium slag pond (b)

2.4　污染评价

据上文2.1、2.2节天然放射性核素分析，铀钍渣池、中和渣池下方土壤中超出环境本底涨落范围的天然放射性核素中，仅有铀钍渣池下方7～8 m处土壤中^{232}Th值超该地区本底涨落范围，通过计算，得到该点^{232}Th的地累积指数I_{geo}为－0.32，可视为清洁无放射性核素污染。其余深度天然放射性核素^{238}U、^{226}Ra均在本底涨落范围内，亦可视为无放射性核素污染。

据上文2.3节的重金属分析，铀钍渣池、中和渣池下方土壤重金属的内梅罗指数值P_N如表4所示。由表4可知，铀钍渣池、中和渣池下方0～12 m土壤中Pb、As、Cd、Hg以及中和渣池下方Cr的内梅罗指数值(P_N)均小于0.7，可评价为清洁安全，无污染；铀钍渣池下方Cr值为0.82，在0.7～1.0间，可评价为尚清洁(警戒限)的范围。

表 4　铀钍渣池、中和渣池下方土壤重金属的内梅罗污染指数值 P_N

Table 4　Nemerow pollution index P_N of heavy metals in the soil below uranium-thorium slag pond and neutralization slag pond

位置	Cr	Pb	As	Cd	Hg
铀钍渣池下方 0～12 m 土壤	0.82	0.13	0.21	0.01	0
中和渣池下方 0～12 m 土壤	0.67	0.38	0.21	0.00	0.03

注:清洁安全:$P_N \leqslant 0.7$;尚清洁(警戒限):$0.7 < P_N \leqslant 1.0$;存在不同程度污染:$1.0 < P_N$

3　结论与展望

1)该稀土冶炼企业厂区内的铀钍渣池、中和渣池下方 0～12 m 土壤的天然放射性核素中,仅铀钍渣池下方 7～8 m 处的^{232}Th 超该地区本底涨落范围,但经与本底水平比较及地累积指数值评价,铀钍渣池、中和渣池下方 0～12 m 土壤可视为清洁无放射性核素污染。

2)该稀土冶炼企业厂区内的铀钍渣池、中和渣池下方 0～12 m 土壤的重金属均满足《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)中的第一类建设用地风险筛选值的限制要求,结合内梅罗指数评价,铀钍渣池、中和渣池下方 0～12 m 土壤可评价为尚清洁(警戒限),无重金属污染。

3)该稀土冶炼企业自建的两个废物暂存库,底部均为花岗岩与水泥混合类型,常年积存有污水,经 30 年的运行使用,对下方土壤环境影响较小。该结果可为伴生放射性固体废物安全处置提供基础资料和数据参考。

参考文献

[1]　李若愚.我国稀土尾矿放射性环境影响评价及处置技术评估体系构建[D].北京:北京林业大学,2014.
LI R Y. Study on radioactive environmental impact evaluation of rare earth tailings and the construction of disposal technology evaluation[D]. Beijing: Beijing Forestry University,2014.

[2]　陈志东,陈柏迪,邓飞,等.锆英砂类型伴生矿固体废物中核素与重金属释出的浸泡淋滤实验研究[J].核技术,2021,44(3):75-83.
CHEN Z D,CHEN B D,DENG F,et al. Soaking and leaching experimental study on nuclides and heavy metals from zircon sand type associated radioactivity solid wastes[J]. Nuclear Techniques,2021,44(3):75-83.

[3]　李冠超,史天成,杨波,等.某稀土冶炼厂及周边环境土壤中放射性核素分布特征与风险评价[J].有色金属(冶炼部分),2021(8):119-126.
LI G C, SHI T C, YANG B, et al. Distribution characteristics and risk assessment of radionuclide in soil of a rare-earth smelter and its surrounding environment[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(8):119-126.

[4]　陈柏迪,陈志东,邓飞,等.伴生放射性矿固体废物的放射性与重金属特性[J].核安全,2018,17(3):40-46.
CHEN B D, CHEN Z D, DENG F, et al. The preliminary study about radioactivity and the heavy metal character in solid wastes of mines associated with radioactivity[J]. Nuclear Safety,2018,17(3):40-46.

[5]　戴霞.江苏省伴生放射性废物管理现状及对策研究[J].中国辐射卫生,2008,17(3):328-329.
DAI X. Study on management status and countermeasures of associated radioactive waste in Jiangsu province[J]. Chinese Journal of Radiological Health,2018,17(3):40-46.

[6]　朱志如,陈柏迪,陈志东,等.广东省伴生放射性固体废物中的铀在红壤中的吸附迁移[J].核技术,2021,44(2):61-67.
ZHU Z R,CHEN B D,CHEN Z D,et al. Adsorption and migration of uranium from Guangdong associated radioactive solid waste to red soil[J]. Nuclear Techniques,2021,44(2):61-67.

[7]　肖勇,陈月华.独居石与独居石渣利用研究进展[J].稀土,2016,37(4):328-329.
XIAO Y, CHEN Y H. Research progress on the utilization of monazite and monazite slag[J]. Chinese Rare Earths,2016,37(4):328-329.

[8]　中华人民共和国生态环境部.2020 年全国辐射环境质量报告[R].北京:中华人民共和国生态环境部,2020.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2020 annual report of the nationalradiation environment[R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China,2020.