

龙门山地区磷矿开采和加工过程中放射性环境问题

施泽明, 倪师军, 张成江, 郑 林, 裴云倩

(成都理工大学地球化学系, 四川 成都 610059)

目前放射性环境问题已引起世界各国及地区的高度重视, 开展了大量放射性环境监测及安全评估, 研究领域涉及城市环境、核电站运行、矿山开采及利用 (Tripathi et al., 2008; Gnandi et al., 2003; Rio et al., 2002; Tanaka et al., 2000; Soudry et al., 2002; Carvalho et al., 2007; Fernandes et al., 2006; Arogunjo et al., 2009; Landa et al., 2004; Meinrath et al., 2003)、战争及核试验 (Lella et al., 2004; Bem et al., 2004; Salbu et al., 2003)、动植物中的放射性剂量监测 (Boulois et al., 2008; Kalina et al., 2005) 等。

矿山开发利用已成为放射性安全评价的重点, 矿种包括铀矿、磷矿、煤矿、锡矿等。目前, 除铀矿外, 磷矿的开发利用所造成的放射性环境问题已开始引起关注。

磷块岩, 特别是海相磷块岩, 具有较强的富铀能力, 且分布广泛, 铀的主要存在形式为 U_3O_8 (史维浚, 1990)。磷矿主要消耗是用于生产磷肥。由于磷矿石伴生铀、镭等天然放射性元素, 从而使磷肥产品也含有相应的放射性元素。在湿法磷酸生产工艺的酸性介质中铀主要以 UO_2^{2+} , UO_2SO_4 , UO_2F_2 的形式存在。用国产矿石生产磷肥的过程中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的转移系数为 0.6~0.7 (史维浚, 1990)。

此外, 因制造工艺不同, 矿石原有的放射性元素存留在磷肥中的比例也不同, 例如, 磷矿粉肥是由磷矿石粉碎、磨细而成, 普通过磷酸钙是把硫酸加入磷矿粉中熟化而成, 所以在这类磷肥中, 矿石中的放射性元素全部保留下来。在钙铁磷肥和复合磷肥的生产工艺中, 除了磷矿石, 还分别加入少量的放射性含量极微的、含钙镁或含钾的矿物, 因此在这两种磷肥中放射性元素的含量得到稀释 (魏复兴, 1995)。

1 龙门山地区放射性环境问题

龙门山地区磷矿主要分为“清平式”磷矿和“什邡式”磷矿, 所处地层分别为震旦—寒武、泥盆系地层, 涉及的磷矿有清平磷矿、金河口磷矿、峨边大理山磷矿等。

1.1 磷矿开采

龙门山地区磷矿开采利用造成成都平原, 特别是沱江流域放射性元素含量水平偏高, 初步源追踪显示, 磷矿石中铀平均含量达 31.0mg/kg, 远高于背景值, 为围岩的近 10 倍; 磷肥中铀平均含量 20.9 mg/kg, 也为围岩的近 7 倍, 磷矿开采加工是造成该区域放射性元素含量偏高的主要原因。根据相关文献报道, 将部分省份磷肥及磷矿石中铀含量比较发现, 除贵州省上磷矿层含铀磷块岩外, 四川省磷肥及磷矿石中铀含量水平平均高于其它省份。

1.2 磷矿加工

磷矿生产目前主要为湿法生产, 湿法生产中, 通常是将硫酸与矿粉混合, 处理后产品是磷酸, 副产品是磷石膏。磷矿石中的铀和钍主要转移入磷酸中, 镭多与磷石膏共沉淀。因此, 湿法生产的某些磷肥中铀、钍的含量往往明显高于矿石, 而磷石膏用于建材更需谨慎对待。湿法磷化工的大气排放物中除了非放射性的氟化物外, 还有数量较大的生产性粉尘。一般而言, 矿石中的 ^{226}Ra 含量为 1 500 Bq kg⁻¹ 时, 每吨磷矿石将释放 1.5×10⁶ Bq 的 ^{222}Rn 。湿法工厂的废水需经过处理后外排, 在 pH (1.5~2.0) 的工艺废水中, ^{238}U

的含量可高达数万 Bq m^{-3} (孙冶, 1993)。因此, 工艺废水和其中污泥的合理处理对减少其对环境的放射性污染是非常重要的。

对石亭江沿线部分磷矿企业生产过程中, 不同中间产品中的 U、Th 分析发现, 不同工厂不同过程产物中的 U、Th 含量较高, 且铀含量远大于钍含量。

1.3 磷石膏堆放对周边环境的影响

磷石膏是湿法生产磷酸过程中的副产物, 也是生产磷肥中间产品磷酸的废渣。目前, 绝大部分磷石膏被当作废物堆放丢弃。由于对于磷石膏得不到有效的处理, 磷石膏长期的堆放会随着雨水的淋溶, 有一部分化学物质被淋溶出来, 渗入地下, 对地下水造成一定的污染。由于物理、化学条件的改变, 使得大量有毒有害的重金属元素在大气降水的冲刷和淋溶作用下随地表径流进入土壤中, 或经风蚀以扬尘的形式悬浮于大气中, 最终随风降落于磷石膏堆周围的土壤中, 对土壤及生长在土壤中的植物造成严重污染, 并通过接触、食物链等途径直接或间接地危害人类健康。

采集了临杰化工厂和观鱼磷肥尾矿(磷石膏堆放场)附近的土壤, 分析发现, 周边土壤中 U、Pb 等重金属含量, 水平上随距离增加而逐渐降低; 垂向上影响深度达 50 cm。土壤中 Cd 明显偏高, 其中观鱼磷石膏堆放场附近土壤 Cd 平均高达 1.04 mg/kg, 是国家土壤二级质量标准的 2 倍多, 显示磷肥生产及磷石膏堆放是沱江流域土壤 Cd 异常的重要外源输入。

2 存在的主要问题

- (1) 放射性核素在磷矿开采、加工过程中迁移转化的途径;
- (2) 磷矿加工过程中核素的分配;
- (3) 表生环境下核素迁移转化的机理;
- (4) 核素在生态链中的迁移转化和安全性评价。

参考文献

- Arogunjo A M, Hållriegel V, Giussani A, et al. 2009. Uranium and thorium in soils, mineral sands, water and food samples in a tin mining area in Nigeria with elevated activity[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100: 232-240.
- Bem H and Firyal B R. 2004. Environmental and health consequences of depleted uranium use in the 1991 Gulf War[J]. *Environmental international*, 30: 123-134.
- Boulois D H, Joner E J, Leyval C, et al. 2008. Impact of arbuscular mycorrhizal fungi on uranium accumulation by plants[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99: 775-784.
- Carvalho F P, Madruga M J, Reis M C, et al. 2007. Radioactivity in the environment around past radium and uranium mining sites of Portugal[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 96: 39-46.
- Gnandi K and Tobschall H J. 2003. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahoto é-Kpogam é Togo[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 37: 1-10.