

新疆某煤炭矿区矿井涌水天然放射性水平调查与评价

胡有华, 徐 星

新疆辐射环境监督站, 新疆 乌鲁木齐

收稿日期: 2022年3月8日; 录用日期: 2022年4月11日; 发布日期: 2022年4月18日

摘 要

为了了解新疆某煤炭矿区矿井涌水中的天然放射性水平状况, 分析其排放所致周围环境影响状况。通过对该矿区企业矿井涌水进行现场取样, 并对采集的涌水样本进行了天然放射性核素含量分析, 评估了涌水排放的所致周围环境的影响状况。结果表明: 该煤炭矿区矿井涌水中天然铀、钍、 ^{226}Ra 的核素含量测量结果总体处于全国泉水的背景波动范围之内, 涌水样品中总 α 、总 β 放射性测量结果低于《煤炭工业污染物排放标准》中总 α 、总 β 放射性排放限值要求, 表明该矿区矿井涌水的放射性排放不会对周围环境产生放射性污染, 不需要采取进一步的废水处理措施, 但企业应加强对液态放射性污染物排放的定期监控工作。

关键词

矿井涌水, 放射性水平, 调查

Investigation and Evaluation on the Natural Radioactivity Level of Mine Water in a Coal Mining Area of Xinjiang

Youhua Hu, Xing Xu

Xinjiang Radiation Environmental Supervising Station, Urumqi Xinjiang

Received: Mar. 8th, 2022; accepted: Apr. 11th, 2022; published: Apr. 18th, 2022

Abstract

In order to understand the natural radioactivity level in the mine water of a coal mining area in

Xinjiang, the environmental impact caused by its discharge was analyzed. Through on-site sampling of the mine water inflow of the mining enterprises, the natural radionuclide content of the collected water inflow samples was analyzed, and the impact of the water inflow discharge on the surrounding environment was evaluated. The results show that: the measurement results of natural uranium, thorium and ^{226}Ra radionuclide content in the mine water of the coal mining area are generally within the background fluctuation range of the national spring water, and the measurement results of total α and total β radioactivity in the water samples are lower than the requirements of total α and total β radioactivity emission limits in the emission standard of pollutants for coal industry, which indicates that the radioactive emission of the mine water will not affect the surrounding environment. There is no need to take further wastewater treatment measures for radioactive pollution in the environment, but enterprises should strengthen the regular monitoring of liquid radioactive pollutant discharge.

Keywords

Mine Water Inflow, Natural Radioactivity, Investigation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴生放射性矿产资源中含有较高水平天然放射性核素浓度, 在矿产资源开采、冶炼、加工及使用等环节, 放射性核素会伴随气态、液态和固态废物途径向环境释放, 会对周围环境产生辐射危害[1] [2]。新疆矿产资源丰富, 蕴藏着丰富的煤炭资源[3] [4]。有多家单位共同完成的新疆褐煤辐射环境调查发现, 部分煤炭资源中存在较高的天然放射性物质, 调查主要集中在煤田矿井中氡浓度、 γ 辐射剂量率、煤炭及煤矸石中核素含量等方面, 液态放射性污染源的调查较少[5]。为了了解新疆某煤炭矿区矿井涌水中的天然放射性水平状况, 分析其排放所致周围环境影响状况, 为矿产资源开发的液态污染源项的放射性排放管理提供决策依据。

2. 调查与样品分析

2.1. 调查内容与范围

主要针对某煤炭矿区内煤炭开采企业开展现场调查与采样, 调查污染源项主要为矿井涌水。

2.2. 采样方法

按照《辐射环境监测技术规范》的规定开展现场矿井涌水的采样工作[6]。

影响因素: 影响采样的主要因素有采样点布设、采样容器、采样量等[6]。

解决方法: 采样点必须有代表性, 应设置在排污单位废水处理设施排放口, 采样应在正常生产条件下进行, 每 3 小时采样 1 次, 每次监测至少采样 3 次[6] [7]; 采样容器, 使用前须事先清洁, 容器壁避免吸收或吸附待测的放射性核素, 容器材质避免与样品成分发生反应。洗涤塑料容器时一般可以用对该塑料无溶解性的溶剂, 如乙醇等。如塑料容器被金属离子或氧化物沾污可用(1 + 3)的盐酸浸泡洗涤。采样桶应用盐酸(1 + 10)洗涤, 再用去离子水洗净[6]; 采样量除保证分析测量用以外, 应当有足够的余量, 以备复查[6]。

2.3. 分析仪器与方法

1) 铀

分析仪器: 激光铀分析仪, 型号为 WGJ-II, 生产厂家为杭州大吉光电仪器有限公司。该仪器由中国计量科学研院校准, 测量时位于校准周期内。

测量方法: 直接向水样中加入荧光增强剂, 使之与水样中铀酰离子生成一种简单的络合物, 在激光(波长 337 nm)辐射激发下产生荧光, 用标准铀加入法定量地测定铀。

测量依据: 依据原国家标准方法《水中微量铀分析方法》[8]。

分析流程: 水样品中天然铀的测量分析流程如图 1 所示。

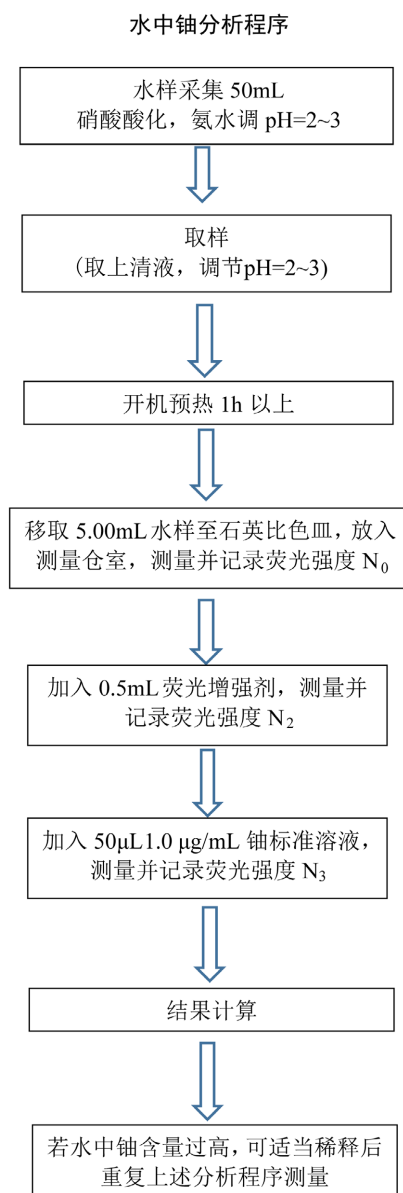


Figure 1. Flow chart of measurement and analysis of natural uranium in water samples

图 1. 水样品中天然铀测量分析流程图

影响因素:影响激光荧光法测量的因素主要有氢氧化物沉淀的产生、样品 pH 值及电源电压的影响[9]。

解决方法:荧光增强剂为特定的磷酸盐,属强碱弱酸盐,加入到样品时,由同离子效应,会产生白色絮状物沉淀(氢氧化物),从而影响测量结果。通过将样品逐级稀释适当倍数后,可以降低干扰物的浓度,消除沉淀,降低其影响;样品溶液的酸度过强,会造成荧光计数降低,影响测量结果。这类样品通过逐级稀释的办法,在近中性的条件下测量,可以降低样品 pH 的影响;仪器的测量电压也会对测量结果产生影响,仪器使用时,电压低于 220 V,激光能量随之降低,样品的加标回收率也受到影响,电压高于 220 V,激光能量过高,仪器读数不稳,无法正常工作。因此,需配备稳压器(偏差 ± 3.2 V),保证仪器正常工作[9]。

2) 钍

分析仪器:紫外可见分光光度计,型号为 UV-1700,生产厂家为日本岛津公司。该仪器由新疆计量测试研究院校准,测量时位于校准周期内。

测量方法:在盐析剂硝酸铝存在下,用 N-235 从硝酸溶液中萃取钍的络合物,然后利用钍在盐酸介质中不能形成稳定阴离子络合物的特点,用 8 mol/L 盐酸选择性反萃钍。在掩蔽剂存在下,以偶氮胂 III 为显色剂,分光光度法测定钍。

测量依据:参考国家标准方法《食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定》[10]。

分析流程:水样品中天然钍的测量分析流程如图 2 所示。

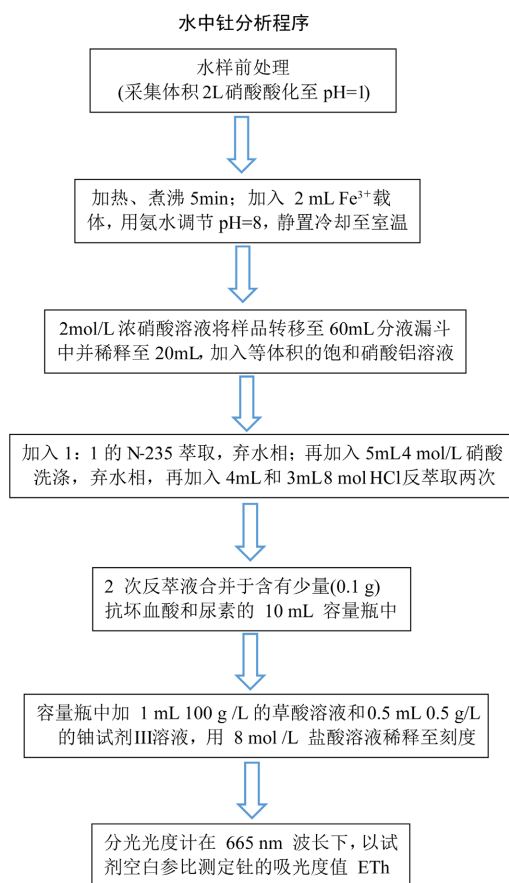


Figure 2. Flow chart of measurement and analysis of natural thorium in water samples

图 2. 水样品中天然钍测量分析流程图

影响因素: 影响分光光度法测量的因素主要有显色时间、标准曲线制备及抗坏血酸的配置[11]。

解决方法: 国家标准中并未对最后显色时间做出明确规定, 但在实验中显色时间对吸光度的影响十分明显。文献[11]通过对不同来源、不同钍浓度的水样进行不同显色时间的测量, 发现显色 10 min, 可以明显降低其影响; 因国家标准中标准曲线制作过程未与样品同步处理, 而是直接进行加标、显色处理, 会造成测值偏高, 影响测量结果。通过工作曲线制作过程与样品同步进行, 其人员、仪器、试剂等均同步, 可以明显降低结果的偏差; 显色的稳定性也会对测量结果产生影响, 为了保持偶氮胂III显色稳定, 同时减少一些离子干扰, 在显色前分别加 0.1 g 抗坏血酸和尿素, 明显增加实验准确度[11]。

3) 镭-226

分析仪器: 氡钍分析仪, 型号为 FD-125, 生产厂家为中核(北京)核仪器厂。该仪器由中国计量科学研究院校准, 测量时位于校准周期内。

测量方法: 用硫酸钡作载体, 共沉淀浓集水中的镭, 沉淀用硝酸溶液洗涤净化, 并溶于碱性乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液中, 溶解液封闭于扩散器中积累氡, 转入闪烁室, 测量、计算镭含量。

测量依据: 依据国家标准方法《水中镭-226 的分析测定》[12]。

分析流程: 水样品中 ^{226}Ra 的测量分析流程如图 3 所示。

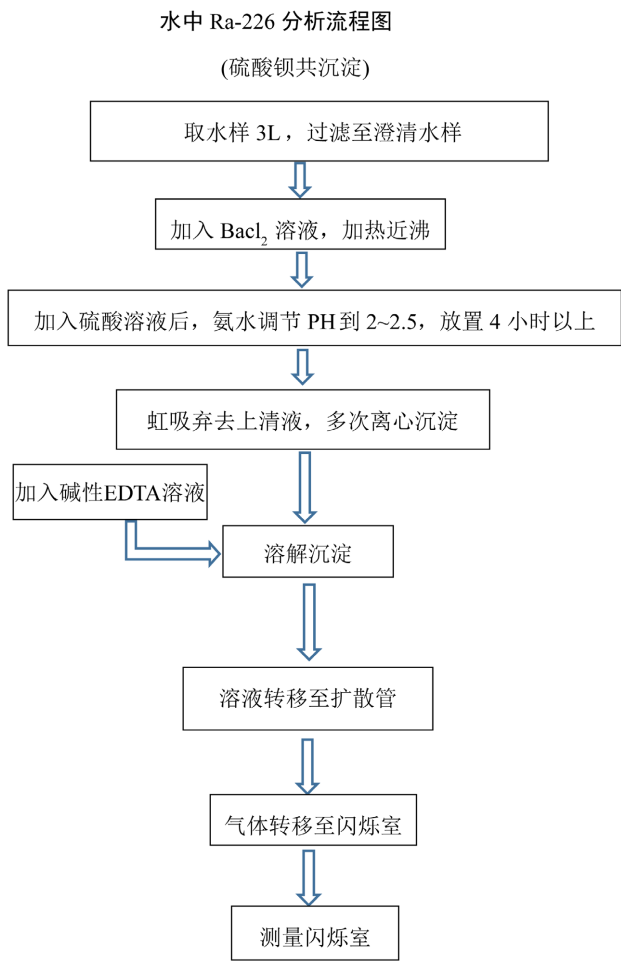


Figure 3. Flow chart of measurement and analysis of ^{226}Ra in water samples

图 3. 水样品中 ^{226}Ra 测量分析流程图

影响因素：影响硫酸钡共沉淀射气闪烁法测量的因素主要有 FD-125 型氡钍分析仪最佳阈电压、工作电压、闪烁室本底系数、闪烁室的校正因子 k 、化学回收率和放射性回收率[13]。

解决方法：通过测定不同甄别阈值下的高压-计数率关系曲线和相应甄别阈值下的高压-计数率关系曲线，确定阈电压和工作电压[14]。闪烁室降本底是测量中重要的一步，标准中规定水样测量完毕后，立即用真空泵排除闪烁室内的氡，再用无氡气体或氮气冲洗。只有将使用后的闪烁室本底降到规定范围以下，才可以进行下一次的测量[12] [13] [14]。制备一定活度的镭标准源，进行闪烁室的 k 值标定[13] [14]。采用质量法对水样前处理的硫酸钡镭共沉淀法进行化学回收率测定，根据实际加入镭标准溶液的核素活度为理论值，以及实际测得的硫酸钡镭的镭核素活度为实际值，相比较得到的值[13]。

4) 总 α 、总 β

分析仪器：低本底 α/β 测量仪，型号为 MPC 9604，生产厂家为美国 ORTEC 公司。该仪器由中国计量科学研院校准，测量时位于校准周期内。

测量方法：水样总 α 、总 β 分析采用蒸干加灼烧制样测量法。样品铺在直径 20mm 不锈钢测量盘中，用低本底 α 、 β 计数装置测量样品计数。

测量依据：依据行业标准方法《水中总 α 放射性浓度的测定 厚样法》和《水中总 β 放射性测定 蒸发法》[15] [16]。

分析流程：水样品中总放射性的测量分析流程如图 4 所示。

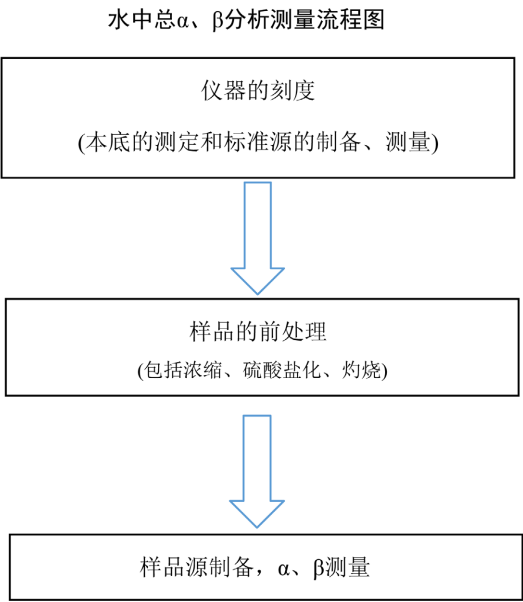


Figure 4. Flow chart of total radioactivity measurement analysis in water samples
图 4. 水样品中总放射性测量分析流程图

影响因素：影响水样品总放射性测量的因素主要有水样蒸发浓缩、硫酸盐化、灼烧、样品制备、标准源制备、样品测量、本底计数以及仪器本身的稳定性[17]。

解决方法：在测量过程中加强质量控制，水样蒸发过程中，保持加热不沸腾，通过少量多次清洗，减少放射性物质的损失；硫酸盐化过程，防止硫酸溅出，浓缩液需充分混合；灼烧后称重过的蒸发皿放入干燥器中，以免吸潮；样品制备过程中，样品盘内粉末需均匀铺设；标准源制备过程中， α 、 β 标准源

粉末需有资质的计量测试部门进行检定/校准，且制备的标准源质量厚度不能超过 10 mg/cm^2 ；制备好的样品盘需进行多次连续同时时间测量；本底测量中，需放入清洁干燥的空样品盘进行多次连续测量，尽量与样品测量时间相同；定期使用标准源测量仪器各路的 α 、 β 探测效率。通过上述措施尽量减少每一环节引入的测量误差[17]。

3. 样品分析结果

按照上述采样与样品分析方案，调查人员开展了新疆某煤炭矿区 7 家煤矿企业矿井涌水的现场采集工作，矿井涌水样品的天然放射性核素分析结果见表 1。

Table 1. Analysis results of natural radionuclides in mine water samples from a coal mining area in Xinjiang
表 1. 新疆某煤炭矿区矿井涌水样品中天然放射性核素分析结果

铀($\mu\text{g/L}$)	钍($\mu\text{g/L}$)	^{226}Ra (mBq/L)	总 α (Bq/L)	总 β (Bq/L)
0.10~14.03	0.014~4.590	0.74~193.80	0.0900~0.6599	0.1600~0.5177

从表 1 的样品分析结果可知，该煤炭矿区矿井涌水中天然铀含量测值范围为 $0.10\sim14.03\text{ }\mu\text{g/L}$ ，处于新疆井泉水中铀的正常背景波动范围($2.49\sim358.88\text{ }\mu\text{g/L}$)之内[18]，也处于全国泉水中铀的正常背景波动范围($0.02\sim18.60\text{ }\mu\text{g/L}$)之内[19]。煤炭矿区矿井涌水中天然钍核素含量测值范围为 $0.014\sim4.590\text{ }\mu\text{g/L}$ ，部分矿井涌水中天然钍核素含量处于新疆井泉水中天然钍的正常背景波动范围($0.05\sim0.50\text{ }\mu\text{g/L}$)之外[18]，但处于全国泉水的正常背景波动范围($0.01\sim4.85\text{ }\mu\text{g/L}$)之内[19]，也处于全国井水的正常背景波动范围($<0.01\sim6.29\text{ }\mu\text{g/L}$)之内[19]。煤炭矿区矿井涌水中 ^{226}Ra 核素含量测值范围为 $0.74\sim193.80\text{ mBq/L}$ ，部分矿井涌水中 ^{226}Ra 核素含量处于新疆井泉水的正常背景波动范围($0.83\sim4.39\text{ mBq/L}$)之外[18]，但处于全国泉水的正常背景波动范围($<0.50\sim5940.00\text{ mBq/L}$)之内[19]。煤炭矿区矿井涌水中总 α 放射性比活度测值范围为 $0.0900\sim0.6599\text{ Bq/L}$ ，处于新疆井泉水的正常背景波动范围($0.057\sim0.728\text{ Bq/L}$)之内[17]，处于文献报道的西北地区(陕西、甘肃、青海、宁夏、新疆)煤矿矿井涌水的测值范围($0.06\sim1.8\text{ Bq/L}$)内[20]，低于《煤炭工业污染物排放标准》中 α 放射性 1 Bq/L 的限值[7]。煤炭矿区矿井涌水中总 β 放射性比活度测值范围为 $0.1600\sim0.5177\text{ Bq/L}$ ，处于新疆井泉水的正常背景波动范围($0.159\sim2.160\text{ Bq/L}$)之内[18]，从矿井涌水的分析结果也可以看出，总 β 放射性水平不高，与文献报道的煤矿矿井涌水的结论基本一致[20]，测量结果远低于《煤炭工业污染物排放标准》中 β 放射性 10 Bq/L 的限值[7]。

鉴于样品中总 α 、总 β 放射性总体上可以反映出样品中单个核素的含量，且该煤炭矿区矿井涌水中天然铀、钍、 ^{226}Ra 的核素含量总体处于全国水体的背景波动范围之内，所以该煤炭矿区矿井涌水中总 α 、总 β 放射性水平可以反映出矿井涌水的放射性水平。基于该煤炭矿区矿井涌水中总 α 、总 β 放射性测量结果低于《煤炭工业污染物排放标准》中总 α 、总 β 放射性排放限值判断，该矿区矿井涌水的放射性核素排核素排放不会对周围环境产生放射性污染，符合国家标准要求。

4. 结论

通过对新疆某煤炭矿区矿井涌水中的天然放射性水平状况的调查与样品分析，评估了涌水排放的所致周围环境的影响状况。结果表明：该煤炭矿区矿井涌水中天然铀、钍、 ^{226}Ra 的核素含量测值结果(铀： $0.10\sim14.03\text{ }\mu\text{g/L}$ ；钍： $0.014\sim4.590\text{ }\mu\text{g/L}$ ； ^{226}Ra ： $0.74\sim193.80\text{ mBq/L}$)总体处于全国泉水的背景波动范围之内，涌水样品中总 α 、总 β 放射性测量结果(总 α ： $0.0900\sim0.6599\text{ Bq/L}$ ；总 β ： $0.1600\sim0.5177\text{ Bq/L}$)低于《煤炭工业污染物排放标准》中总 α 、总 β 放射性排放限值要求，表明该矿区矿井涌水的放射性核素排放不

会对周围环境产生放射性污染, 不需要采取进一步的废水处理措施, 但企业应加强对液态放射性污染物排放的定期监控工作。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 常宏, 白书明. 伴生放射性矿物资源开发应用中的环境问题与管理[J]. 甘肃环境研究与监测, 1999, 12(3): 147-149.
- [3] 冯光文, 贾晓辉. 新疆伴生放射性煤矿监管体系初探[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(7): 1-3+23.
- [4] 冯光文, 刘鄂, 李建辉. 关于新疆某些煤矿辐射水平审管限值的初步探讨[J]. 辐射防护, 2012, 32(3): 181-185.
- [5] 刘福东, 盛明伟, 刘艳阳, 等. 新疆褐煤辐射水平调查[C]//中国核学会. 第三次全国天然辐射照射与控制研讨会论文汇编, 2010: 353-358.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. HJ/T61-2021 辐射环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [7] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB20426-2006 煤炭工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] 环境保护部. HJ840-2017 环境样品中微量铀的分析方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [9] 黄福琴, 何曼丽, 王利华, 等. 铀测量过程中影响因素的分析和仪器使用注意事项[J]. 中国辐射卫生, 2011, 20(2): 240-242.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB14883.7-2016 食品安全国家标准:食品中放射性物质天然钍和铀的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [11] 王静. 对水中钍测定方法的探讨[J]. 资源节约与环保, 2019(5): 61+75.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. GB11214-89 水中镭-226 的分析测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [13] 李婷. 地下热水中天然放射性镭-226 和氡-222 测定及分析评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [14] 赵晓晖. 浅析水中 ^{226}Ra 的分析[J]. 广东化工, 2019, 46(14): 173-174+169.
- [15] 中国核工业总公司. EJ/T1075-1998 水中总 α 放射性浓度的测定:厚源法[S]. 北京: 中国核工业总公司, 1998.
- [16] 中国核工业总公司. EJ/T900-1994 水中总 β 放射性测定:蒸发法[S]. 北京: 中国核工业总公司, 1994.
- [17] 王延俊, 罗伟立, 郭家龙, 等. 水样总放射性测量比对结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(9): 1323-1325.
- [18] 刘鄂, 杜新宪. 新疆维吾尔自治区水体中天然放射性核素浓度调查研究[J]. 辐射防护, 1992, 12(3): 217-222.
- [19] 全国环境天然放射性水平调查总结报告编制小组. 全国水体中天然放射性核素浓度调查(1983-1990 年) [J]. 辐射防护, 1992, 12(2): 143-163.
- [20] 陈维维, 姚立新, 卜貽孙, 等. 全国重点煤矿矿井水和饮用水中总 α 、总 β 放射性水平的监测与评价[J]. 煤矿环境保护, 1998, 12(6): 62-64.