2024年

中国南方铀矿环境修复问题研究进展

欧阳霞1,施苏锋2

(1. 东华理工大学江西省生态文明制度研究中心,江西 南昌 330013; 2. 东华理工大 学核资源与环境国家重点实验室,江西 南昌 330013)

摘要:这是一篇矿山环境领域的文章。我国已发现和开采的铀矿大多位于湘赣粤,随着生态红线的划定 和人民群众对生态环境问题日益重视,铀矿山环境修复越发显得重要。本文简要介绍了中国南方铀矿山开采形 式,系统分析了铀矿山生产过程对环境产生的影响,重点介绍了物理修复措施、化学修复措施、生物修复措施 原理和应用,总结归纳了相应的优缺点,对未来矿山修复发展前景进行了展望。指出下一步应该关注的重点 是,铀矿及其相关设施退役前的环境检测,全面做好矿山生产全过程相关环境数据采集和记录。切实关注铀矿 山废水处理处置,增加研究投入,借鉴国外先进技术方法,运用综合修复技术更加高效、安全、快速修复受污 染环境。将铀矿山的修复和乡村治理结合起来,发展旅游业,增加当地居民发展动力和收入水平。

关键词: 矿山环境; 放射性废物; 土壤修复; 水环境修复; 铀矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.017

中图分类号: TD985;TL75+1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0102-10

引用格式: 欧阳霞, 施苏锋. 中国南方铀矿环境修复问题研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 102-111. OUYANG Xia, SHI Sufeng. Research on environmental remediation of uranium mines in Southern China: a review[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 102-111.

根据实验模型预测 2016-2030 年中国铀资源需 求显示在中等情况下,2030 年中国铀需求量将达 到 21385 t,对外国铀资源累计依赖程度约为 80%^[1]。加速发展的中国核电事业,同时对上下游 产业供给需求增加。中国现已探明的铀矿床大多 位于湘赣粤地区,多以中低品位为主。矿山品位 低,铀需求增加,意味着开采量的加大,无论何 种开采形式,加大开采量都会增加环境负担。 2017 年中央发布《关于划定并严守生态保护红线 的若干意见》,生态保护红线是指在生态空间范 围内具有特殊重要生态功能、必须强制性严格保 护的区域,是保障和维护国家生态安全的底线和 生命线。铀矿及相关核设施修复的目的,对含放 射性废物或受污染物进行安全有效的处理处置, 降低对公众的辐照水平。核设施治理技术是,对 源废物进行隔离处理,对于一些可就地处理的废 物就地处理处置,必须对核素的释放进行控制, 比活度必须控制在环境标准之下,对分散的废石 堆和受污染的放射性废物进行相对集中处理,废 弃的矿井陷坑等可以回填复垦,各种井口进行设 计封闭,因矿山开采造成的水体和土地流失进行 加固稳定,场地进行覆土种植植被,可清洗的污 染物清洗处理。

1 铀矿开采方法和环境污染情况

1.1 铀矿开采方法

铀矿开采方法主要有常规法和溶浸法。常规 法又包含,井下开采、露天开采,溶浸法包含,

收稿日期: 2022-08-14

基金项目: 江西省生态文明制度研究中心开放基金资助项目(19KS03); 江西省教育厅科学技术研究资助项目 (GJJ190417); 东华理工大学研究生教改资助项目(yjsjg2202007); 东华理工大学研究生创新基金支持资助 项目(DHYC-202025)

作者简介: 欧阳霞(1975-), 女, 副教授, 主要从事生态文明的研究。

第3期 2024年6月

原地浸出、堆浸、原地爆破浸出。

(1)原地浸出开采:通过向地下打钻孔将浸出剂注入所选择区域,选择性地浸出有用成分,并将浸出液通过抽液孔抽至地表,经过相应技术处理,回收有用成分。工艺流程:配制浸出剂→注入矿体→浸出选择性物质→含选择性溶液抽出地表→集液池→高位槽→树脂吸附→淋洗→沉淀→过滤→选择性浓缩物。地浸采铀技术的运用提高工作效率,降低成本,对环境保护等都产生能了积极的作用。

(2)井下开采多用无轨开采技术:在井下采 矿作业中,采用以凿岩台车凿岩、铲运机出矿为主 体,辅以地下汽车、检修车等无轨辅助设备,从 而形成高度机械化作业线的新型采矿技术。

(3) 原地爆破浸出开采:借助爆破手段将矿体原地破碎为一定块度的矿石后,用浸出剂有选择地浸出有用成分,并将其抽至地表,经水冶处理回收金属的方法。

(4)露天采冶是通过打眼、爆破将矿石剥离 出地表,然后通过电铲或装载机等装载设备装载 至运输汽车,通过汽车运输矿石至矿石场,之后矿 石运至水冶厂经破碎、筛分、磨矿后进行搅拌浸 出,浸出液泵入浸出液处理车间进行净化,浸出 渣则运至尾矿库堆存。南方铀矿主要代表是江西 相山铀矿,广东粤北铀矿,湖南某铀矿,基本都 采用露天开采方法。

1.2 露天开采铀矿对生态环境的影响

1.2.1 大气环境污染

铀矿露天开采产生的污染主要体现在 2 个方 面: 一是氡及其子体和γ辐射, 对生产工作人员 以及周边百姓产生健康危害。二是矿尘的危害, 露天开采铀矿在钻孔、爆破、破碎、筛分、运输 等过程中会产生矿尘对特定人群的健康造成影 响。张新华等研究表明,一个年产十万吨的铀矿 山, 氡析出率约为 (1.95~11.83) Bq/m²·s, 比正常 地面平均氡析出率高出 5~70 倍。废石表面γ辐 射剂量率为 (61.4~309.5)×10⁻⁸ Gy/h, 比正常地面 天然本底高 3~15 倍; 尾矿堆表面γ辐射剂量率 为(162.3~848.9)×10⁻⁸ Gy/h,比正常地面天然本底 高 7~14 倍。表 1 说明无论是²²²Rn 析出率还是 γ辐射吸收剂量在该区域均超标,²²²Rn 析出率比 矿区背景值高 15~259 倍, γ辐射吸收剂量比矿区 背景值高 4.5~37 倍,因此铀矿山露天开采对氡污 染问题应该格外重视。

rable 1 Kn precipitation rate and viadiation absorbed dose value in open pits of some uranium nines in China							
1011	测导如位	²²² Rn析出率平均值/(Bq·m ⁻² ·s ⁻¹)		γ辐射吸收剂量率平均值/10 ⁻⁸ (Gy/h)			
自切	侧里即位	测量平均值	矿区背景值	测量平均值	矿区背景值		
江田	露天采场	$0.476 \sim 1.460$	$0.010 \sim 0.020$	$35.800 \sim 120.000$	$7.400 \sim 7.900$		
江四	露天采场	$1.350 \sim 5.180$	$0.020 \sim 0.080$	$94.000 \sim 408.000$	$10.900 \sim 13.300$		
广东	露天采场	1.720	$0.070 \sim 0.116$	118.000	22.600		
	露天采场	$1.780 \sim 5.180$	$0.070 \sim 0.110$	$146.300 \sim 1076.300$	28.500		

表 1 我国部分铀矿山露天采场²²²Rn 析出率及γ辐射吸收剂量值^[2]

1.2.2 水环境污染

T.1.1. 1 222D

铀矿在生产、建设、运行过程中矿坑排水, 矿石加工浓缩各工艺过程使用化学试剂造成的尾 矿水,工业、医疗、生活等废水。铀矿废水中不 仅含有放射性元素铀、钍和镭,还有多种非放射 性重金属元素镉、锰、锌、钼、铬、铅、硫酸根 等有害有毒物质^[3]。中国南方铀矿属亚热带季风气 候带,雨水较多,露天开采铀矿坑内常年积水, 处于有氧条件下渗透、溶解汇入地表水,进入地 下水,各种有害元素由此进入水环境,对当地饮 水安全造成威胁。表2是江西某铀矿不同介质水 中放射性元素和其他重金属元素利用 ICP-MS 分析 结果。结果显示随距离增加污染程度明显降低, 露天开采厂废水中放射性物质还是严重超标。

1.2.3 土壤环境污染

土壤污染的主要来源是矿山生产中产生的矿 尘落到土壤^[4],矿石运输过程掉落到土壤,含有过 量的各种有害元素在农业生产灌溉通过水进入土 壤,未被彻底处理的污水流至土壤或渗漏。土壤 中U含量水平反映了一个地区U污染的总体情 况,其空间分布特征往往受到环境因素的影响。 相关研究表明,随着尾矿坝距离的增加,水稻土 中放射性核素浓度有降低的趋势。从剖面分布特 征来看,放射性核素含量随陆地深度的增加而降 龙山,大同杰北中大安临氏氏目:池杰((ょ)[3]

α_2 儿四未抽到山个问及小中有古物灰灰里水反/($\mu g/D$)								
Table 2 Mass concentration of harmful substances in different wastewater from uranium mine in Jiangxi								
雨投合塑	放射性元素			其他重金属元素				
取杆型直	U	Th	Cd	Mn	Pb	Cr	Zn	
露天采场	304.0000~2889.0000	0.0640~3.2200	0.3650~3.7400	2.4700~33.7000	0.9570~4.2300	1.9700~3.2900	7.4700~11.9000	
矿石堆	$136.0000{\sim}21845.0000$	$0.0990 {\sim} 159.0000$	$0.2700 {\sim} 21.5000$	218.0000~9431.0000	0.9670~4.6200	1.7900~4.0900	14.9000~206.0000	
坑道水	41.9000~45.7000	0.0160~1.5200	0.2940~0.3760	1.2300~43.1000	0.0071~0.1770	$0.8840 {\sim} 1.4000$	2.5500~3.7200	
矿区未污	0.3090~0.3860	0.0004~0.0230	0.0130~0.9030	0.9540~3.5400	0.3680~1.3200	2.9900~8.0860	9.7300~23.6000	

低。周仲魁等对南方某铀矿山研究表明 Cd 含量为 当地背景值的 1.6 倍,铀矿设施周围的污染比其他 地方更严重,存在潜在生态风险^[5]。

2 浸出提铀工艺

2.1 酸法浸出

酸法浸出提铀工艺适合于碳酸岩含量低于 2%的砂岩型铀矿床。我国多个铀矿山采用酸法提 铀工艺,由于 UO_2^{2+} 可以与 NO_3^{-} 、Cl、 SO_4^{2-} 等形 成铀酰离子,因此硝酸、盐酸、硫酸等都能作为 酸法提铀浸出剂[6-7],硝酸作为浸出剂浸出效果最 好,但因其成本高,产生的有毒硝酸盐污染地下 水,很大程度上降低了其在实践中的应用。盐酸 虽然成本介于硝酸和硫酸之间,但非常容易腐蚀 设备和管道。硫酸作为酸法提铀浸出剂应用最为 广泛。工艺流程中一般用工业H₂O₂作为氧化剂,浓 硫酸溶液或稀硫酸作为浸出剂。相对硝酸和盐酸 而言,硫酸不仅具有浸出能力强、与铀形成稳定 的络合物,而且还具备廉价、对设备和管道腐蚀 性小等优点。澳大利亚学者研究指出在潮湿和季 节性潮湿气候下,酸性矿井排水和废物库的浸出 是污染物进入周围环境的主要途径。

酸法提铀主要流程[8]: (以硫酸来说明)

$$\begin{split} &\text{UO}_3 \ (\ensuremath{\mathbb{D}} \ensuremath{\,\&} \ensuremath{\,\diamond} \ensuremath{\,\to} \ensuremath{\,\mathsf{UO}}_2^{2^+} & (\ensuremath{\,\mathbb{R}} \ensuremath{\,\mathbb{R}} \ensuremath{\,\otimes} \ensuremath{\,\mathsf{N}} \ensuremath{\,\mathsf{N}} \ensuremath{\,\mathsf{M}} \ensuremath{\,\mathsf$$

参与反应化学方程式[9]:

 $UO_3 + H_2SO_4 \rightarrow UO_2SO_4 + H_2O$ (1)

$$2U_{3}O_{8} + 1/2O_{2} + H_{2}SO_{4} \rightarrow 3UO_{2}SO_{4} + 3H_{2}O \quad (2)$$

 $\mathrm{UO}_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{SO}_{4}^{2-} \rightleftharpoons [\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{2}]^{2-}$ (3)

 $[UO_2(SO_4)_2]^{2-} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ (4)

2.2 碱法浸出

铀的浸出是在酸性或碱性条件下进行的,其 化学性质的选择是由宿主岩石的矿物学决定的^[10]。

当矿石中含酸脉石矿物比重在 7%~8% 时[1], 官 采用碱法处理。而 U(IV) 需要加氧化剂氧化成 U(VI)才能有效地回收铀资源。碱法提铀通常采用 碳酸钠、重碳酸钠、碳酸盐按和重碳酸按^[9]。由于 碱性浸出具有很强的选择性,浸出液也相对纯 净。通常含铀浸出液的净化是通过使用离子交换 树脂完成的。离子交换树脂增加了浸出液中铀的 含量,最终使产品回收阶段的沉淀质量更好[12]。 印度首次采用碱法处理铀矿石,是世界上为数不 多的利用碱法从贫矿石回收铀的国家之一[13-14]。浸 出剂的价格昂贵,再加上需要极细粒度研磨、在 高温高压下浸出等苛刻的工艺条件, 使得碱性工 艺的成本非常高。因此只有中、高品位的矿石才 被选作碱法处理。在氧化条件下,用碱性试剂从 含碳酸盐的铀矿石中回收铀矿价值涉及以下化学 反应步骤[15]:

$$\begin{split} &UO_2+1/2O_2 \rightarrow UO_3\\ &UO_3+3Na_2CO_3+H_2O \rightarrow Na_4[UO_2(CO_3)_3]+2NaOH\\ &2Na_4[UO_2(CO_3)_3]+6NaOH \rightarrow Na_2U_2O_7+6Na_2CO_3+ \end{split}$$

 $3H_2O$

 $NaHCO_3+NaOH \rightarrow Na_2CO_3+H_2O$ $2FeS_2+7O_2+8Na_2CO_3+6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2+4Na_2SO_4+$

8NaHCO₃

 $SiO_2+H_2O+2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3+2NaHCO_3$

 $\label{eq:al2} Al_2O_3{\cdot}3H_2O{+}2Na_2CO_3{\rightarrow}2NaAlO_2{+}2NaHCO_3{+}2H_2O$

3 铀矿环境修复

3.1 土壤环境修复和固体废物处理

放射性核素和重金属元素以3种方式保留在 土壤中;吸附到矿物颗粒的表面上、有机颗粒中 腐殖质的络合和沉淀反应。铀在土壤中的迁移率 主要受络合反应和氧化还原反应的控制^[16-18],络合 作用导致承载矿物的流动或沉淀,氧化还原反应

改变2种主要氧化态之间的溶解度: U(IV)-U(VI)^[19]。 各种反应是对土壤修复的基本依据,它们的结合指 明了铀的来龙去脉。此外,从土壤中去除铀的技 术和方法是根据现有污染物的类型、污染物在环 境中的行为和暴露途径来选择的。对于混合污染 的场址,往往有必要使用多种修复技术,以有效 解决可能存在的放射性、化学和物理危害的风 险^[20]。任何可衡量的修复目标都必然考虑多重因 素,这些因素可能会影响决策,如所采用的评价 标准,包括经济、智能、清洁工程量等,这都是 土壤修复的哲学^[21-22]。

由于我国铀矿大多品位较低,每生产1t铀, 约产生 1200~5000 t 废石,目前湖南、江西和广 东的6个铀矿山废石量已超过900万t。另外任何 浸出提铀工艺都产生尾矿渣,废石会不断释放出 ²²²Rn,在多雨湿润的南方地区伴随雨水冲刷和化 学风化作用,废石和矿渣中的放射性核素及有害 有毒重金属元素不断淋浸析出,进一步扩大了其 污染范围,成为铀矿山的社会公害之一[3]。

3.1.1 物理工程修复

物理修复是最先发展起来的修复技术之一,

污染土壤的物理修复有固化与稳定化技术(技 术)、蒸汽抽提修复技术、玻璃化技术、热处理 修复技术、原位土壤淋滤法、深耕法、排土法与 客土法 (在切尔诺贝利和福岛核电站事故后均采 用过排土去污技术,实践证明该法去污效率可达 75%~97%, 去除厚度为4 cm, 面积为10000 m² 的土壤时共产生 400 t 废土, 耗时 1~10 d。)等 物理修复方法可在短时间内将污染物处理干净, 在实际操作中受成本和面积等因素的影响,不宜 用于大规模污染土壤的治理。固体废物进行集 中,覆土处理。Lottermoser BG等研究指出,主 要尾矿存储设施和高污染土壤的关系密切,将尾 矿放置在洼地中,然后用含有钙质混凝土和岩石 碎片的土壤覆盖,土壤覆盖层将辐射水平降低到 0.1 mSv/h^[23]。Bernd Lottermoser 等对澳大利亚干 燥气候铀矿修复研究指出,用轧制的土壤或粘土 覆盖未矿化废石对尾矿库进行干封盖,将受污染 的废物处理到坑底并淹没,以及对其他废石进行 部分完全封盖和转储[24]。尾矿坝不同区域铀矿石 中不同放射性核素含量见表 3:

Table 3	Contents of radionuclides and harmful chemical substances in uranium ore and tailings media					
名称	废石	尾矿(粗沙)	尾矿 (细泥)	一般岩石		
铀/(mg/g)	5.00~210.00	72.00~650.00	$170.00 \sim 740.00$	0.10~4.50		
镭/(kBq/kg)	0.25~12.36	5.77~24.10	11.50~48.10	0.18~1.41		
钚/(kBq/kg)	_	11.10~14.80	55.50~66.60	_		
总a/(kBq/kg)	4.19~25.90	15.50~52.90	74.00~92.50	1.29~2.17		
SO ₄ /%	2.48	0.24	15.90	—		
NO ₃ /%	_	0.70	0.70	0.35~0.75		
Mn/%	—	0.12	1.90	< 0.03		
Fe/%	—	1.83	3.18			
F/%	—	0.23	1.27			
Cl/(g/t)		0.28	0.88			

	表 3	钿伒石、	尾矿介质	中放射性	E核素及	有害化字	物质的含	【量[2]		
3	Contents o	f radionucli	ides and har	mful cher	nical subs	stances in	uranium d	ore and t	ailings	media

"__"表示未检出

废渣治理的技术方法:建设土石墙封堵拦截 矿渣,将较小的可用的矿渣回填到矿坑,运用最 新技术方法所研究的材料覆盖矿渣表面,抑制氡 析出,屏蔽贯穿辐射剂量。绿化种植,恢复地 貌,减少水土流失改善生态环境,增加当地百姓 收入^[26]。废渣在矿山开采的全过程都会存在,尤 其是放射性含量较高的情况下,更加应该严格合 理管控废渣,充分将其利用变废为宝。

湖南某铀矿治理研究报道, 被污染农田改种

桑树,建立桑园,恢复土壤的生态生产性能,取 得了明显生态经济效益。填埋井口阻止放射性气 体外逸,封闭矿山全部露出地表的矿坑,对废石 场等场地修筑护坡,挡渣墙,表面覆土绿化种植 草木。各类受污染的建筑物、设备器材全部进行 清污处理,尽可能全面消除污染物的扩散。尾矿 堆上覆盖黏土、压实后种植草木,设置挡土墙、 排水沟,稳定边坡。江西某铀矿采用客土法对尾 矿坝内的尾矿渣覆盖一层吸附性较好的粘土,尾 矿坝底部铺设较厚粘土作为阻隔层阻止放射性气体和粒子的迁移析出。受污染土壤主要采用植被覆盖法,矿渣回填处理,常用的覆盖材料有,黄土、沥青、塑料膜、混凝土等。简易常用且对²²²Rn析出和γ辐射有较好抑制作用的就是黄土,同时可以在黄土上种植良好耐旱刺槐和小金刚等植物。广东某铀矿研究指出,覆盖材料选用当地的粘土,考虑自然营力长期作用的安全余量等因素,覆盖厚度一般应为0.50~0.70 cm。Waggitt PW对澳大利亚铀矿山修复方案研究指出,主要的工作是填充竖井,封闭坑道,掩埋大量的放射性废料或受污染的材料,以显著降低有效剂量率,该地点将需要提供至少1米厚的合适岩石材料覆盖,以提供适当的辐射防护^[27]。

物理工程修复技术在铀矿山土壤修复工作中 是首选的方案,因为无论从经济价值、修复效 果、修复周期来看它都应该被优先选择。同样最 终的问题也长期存在,物理工程修复技术并没有 从更本上解决问题,只是把问题转移或者以另一 种形式存在。排土、客土、深耕等物理工程修复 方法都需要对转移的污染物进行检测,虽然它们 的污染情况并不是那么严重,但是秉着对历史负 责,对当地生态环境的负责的态度我们不得不对 此进行长期对检测,因此这种修复技术后期的工 作量较大还需研究。

3.1.2 化学修复技术

通过氧化反应、还原反应及中和反应等方法 调控与修复土壤中污染物的过程。放射性土壤化 学修复方法包括,化学降解或转化、挥发、氧化 还原、溶解、吸附和解吸。少部分吸附在土壤矿 物中的铀离子以 U(VI) 形式存在^[28], 化学方法在 实际应用中通常比较昂贵,在多种金属元素混合 污染的场地,缺乏在竞争性离子的背景下,处理 靶金属的特异性[29-30]。化学修复法也不适宜大规模 地下污染的原位修复,为选择性除铀所涉及的萃 取介质和程序必须保留土壤的物理化学特征,避 免产生难以管理或处置的二次废物。清除程序必 须保证铀具有良好的迁移性,以便其能从环境成 分转移到另一个系统中[31]。目前相关研究提出了 4 种方法增加重金属和放射性核素污染土壤中金属 迁移率,改变离子强度、改变氧化还原电位和形 成流动络合物^[20,29,32]。

表 4 列出了从污染土壤中提取铀的一些化学 过程,表明从污染土壤和其他材料中提取铀存在 几种高效的选择^[33]。在氧化环境条件下,U(VI)应 易于使用碳酸氢盐、强无机酸或弱有机酸 (抗坏血 酸、柠檬酸)去除。在特定的场地和条件,碳酸盐 或碳酸氢盐离子可致 U(VI) 从污染土壤中大幅增 加的浸出和移动^[28,33]。

Table 4 Selection of chemical son extraction method for depicted draman						
去除贫铀总量/(mg/Kg)	U含量 /(mg/Kg)	材料	提取方法	总占比/%		
420	1320	受污染土壤和灰烬	0.1~0.5 mol/L NaHCO ₃ ^[34]	80		
95	708	酸/混合碱性尾矿,污染土壤	0.1 mol/L NaHCO ₃ ^[35]	20~94		
449	732	受污染土壤	0.2~0.6 mol/L柠檬酸 ^[36]	85~99		
_	2629	放射性废物	4 mol/L HNO ₃ +0.05 mol/L H ₃ BO ₃ ^[37]	>99		

表 4 贫铀化学土壤提取方法选择^[22] Selection of chemical soil extraction method for deplete

"—"未进行该项检测

湖南某铀矿研究,向土壤中加入适量的改良 剂,通过金属离子与改良剂之间氧化还原反应产 生沉淀和拮抗作用,使金属离子的生物有效性大 幅度降低,从而达到修复的目的。改良剂有硅酸 盐、磷酸盐、石灰、磷酸、沸石等无机盐金属。 图1覆盖技术无疑是工程费用最低的,玻璃固化 安全性高,永久固定其放射性危害,但价格也是 最高的,热力学技术工程量较大因此功能工程费 用也比较高。其他几种工程费用相差较小,主要 选择的依据应该就是特定矿区环境修复的目标。 化学修复技术在快速反应方面的价值是毋庸 置疑的,但是化学修复技术也存在诸多问题有待 解决。化学修复技术相对费用更高,易于产生二 次污染或其他废物,化学试剂的引入可能会影响 其他生物。化学修复技术在小范围可控的条件下 是很好的选择,但是不适用于大规模修复。

3.1.3 生物修复技术

生物修复技术是环境修复技术的重要组成部 分,利用特殊富集或超富集植物或微生物体系 清除环境中重金属和有机污染物或降低其生物效



Fig.1 Price and cost of different repair techniques

应^[38-39],在全世界范围内受到行业认可^[40]。生物修 复又包括植物修复和微生物修复,植物修复的关 键是污染元素超富集植物的寻找和富集了污染元 素植物的后处理^[41-43]。国际上目前虽已发现近 500种重金属的超富集植物^[44-45],但有关铀的超富 集植物报道较少。根据现场及其污染物的不同, 生物修复可能比其他解决方案(如焚化或垃圾掩 埋受污染的材料)更安全,成本更低。在这种情 况下,除自然衰减外,放射性废物的生物修复技 术不失为良好的方案,已通过生物转化、生物富 集、生物吸附、生物刺激、生物强化、螯合剂的 生物降解,挥发以及其他处理方法来实现^[35,36,38]。 这些处理方案可以为从土壤中清除放射性核素提 供有吸引力的替代方法,这也可以最大程度地减 少因挖掘而对环境造成的破坏^[46-48]。

运用植物修复技术对铀矿进行修复时,首先 应该对具有富集能力的植株进行筛选。对不同铀 矿因环境生长因素等不同,主要放射性污染物也 会有所不同,因此关键核素富集植物选择就显得 越发重要。筛选的主要指标有,单株植株的绝对 吸收量 (mg/kg), 植物的生物学性状, 吸收和积累 总量等。细菌修复研究,首先也是对菌种的筛 选,通过与微生物诱变育种技术结合,增加菌种 吸附或降解放射性核素的能力,培养不同菌种和 不同植物的菌种群落,建立复合微生物菌群植物 共生体系。土壤螯合诱导植物修复技术,栽培综 合调控技术和农业种植结构调整等技术增加植株 对特定放射性核素及其重金属的吸附。种植植物 应选择适宜当地气候条件,且对铀有较好富集能 力的植物,提取被污染土壤的铀,富集放射性核 素的植物体,利用沼气发酵技术进行降解,再利 用特效材料收集降解池中的铀资源。Feng Ding, 鲁雪梅等研究,在受污染土壤中添加 DTPA、 EDTA、柠檬酸等,明显改变铀及其他重金属的吸 收、转化,从而提高生物修复土壤的能力^[49-50]。 Lottermoser BG等研究指出,铀在盐灌木中显著 富集^[23]。澳大利亚 Coronation Hill 的基本修复概念 是使场地景观美化,减少地面干扰。在使用选定 的土方方案完成后,整个场地将重新种植树木和 草地,最终融入周围的乡村在土方工程的末端, 通过使用当地种源的种子,适当地选择树木和其 他植物物种,将原矿区和借用区重新绿化^[27]。不 同国家对铀富集植株的筛选实验见表 5。

受污染土壤修复物理工程方法主要是"盖"用 粘土等进行覆盖,这种方法在实际操作中应用也 比较广泛,相对工程量不是太大,性价比较高。 化学修复技术,研究较多也比较早,但在大规模 实际应用还是稀少,因为它还需考虑二次污染、 成本等问题,所以没有得到大规模推广。目前来 说生物修复技术的发展越来越快,尤其以物理-生 物相结合的修复技术,在实际应用中得到广泛应 用。生物修复的关键在于选择富集能力强的植株 或菌种,而且生物修复技术对环境不会产生二次 污染,我国多地铀矿山都引用了植物修复技术。

3.2 铀矿水、气环境修复

铀矿开采生产过程中必然产生一定量的各种 废水,研究表明坑道废水的pH值与其铀含量有着 一定的联系。坑道废水pH值小于3,铀含量较 高,约在10 mg/L以上。坑道水pH值为7近中 性,坑道水中铀含量与矿山品位正相关,高品位 矿山坑道水大约10 mg/L左右,低品位矿山坑道水 约1 mg/L。核设施污染废水处理方法有中和交换 法、离子交换法、人工湿地法、微生物法等。还 应该借鉴国外先进技术,其中德国的被动式水处 理技术就是其一。

物理工程修复:水环境物理修复方法包括水 冲洗法、反渗透处理、自然衰减法等。李韧杰, 李航运对湖南某铀矿研究,对全部矿坑进行堵 水、改水、建设防洪沟,防止泥石流及雨水冲刷 将受污染物带到下游或携带放射性核素进入周边 水体,选择未受污染区域开辟新饮用水源,兴建 了留茶坡水库及配套设施,用于农田灌溉,同时 做好防护设施的定期检查维护工作。铀矿区水治 理首先应该封堵淹井污水,基本治理方案;退役

	Table 5 Application test list of uranium polluted phytoremediation							
年份	地区	修复场址	植株	修复技术	效果			
1997	美国俄亥俄州	废弃铀加工厂 (示范工厂)	向日葵	根基过滤	24 h内清除了95%的U ^[52]			
1999	美国马里兰州	靶场土壤 (可行性实验)	_	植物提取	植物平均吸收764 mg/Kg, 土壤浓度 47 mg/Kg ^[53]			
2001	捷克	铀矿区(可行性实验)	芦苇、向日葵	植物提取	有近一半初始量的放射性物质转移 到向日葵、芦苇中 ^[54]			
2002	捷克	铀矿区 (示范工厂)	亚麻	植物固定	修复效果不是很理想,但获得了相 关的农业技术参数 ^[55]			
2008	中国若尔盖县	铀矿废石堆(植被修复实验)	黑麦草、老芒麦、披 碱草、紫羊芽、白三 叶、高原红柳与当地 野生杂草种子混播	植物固定	基本达到了原生植物的覆盖度[56]			
2008	中国衡阳	退役铀矿库(综合处理方案)	美洲商陆	植物提取	采用以美洲商陆、铀尾矿渣、森林 表层土壤、猪粪、硅酸钠相结合的 综合处理方案,解决了现有铀尾矿 渣在自然条件下释放重金属铀造成 危害环境的难题 ^[57]			

表 5 铀污染植物修复应用实验^[51]

"__"表示未选择植株

前两年持续向硐口泄水洒石灰中和,先淋浸回收 高浓度铀,依据地下水流动情况、封堵疏排结 合、封堵井下涌水点、向井下撒石灰中和,两年 后检测基本达到排放标准。广东某铀矿研究,有 水坑口治理方案是设置两道中间有疏水过滤池的 混泥土墙,第一道墙体预埋4根 PVC管,第二道 墙预埋水泥涵管,进行水处理。

化学修复:强酸性含铀系放射性废水治理, 应采用氯化钡-循环污渣-分步中和法处理酸性废 水,废水中铀浓度由每升几十毫克下降到 0.1 mg/L以下,镭含量由 3.2 Bq/L 降到 0.15 Bq/L以 下。分步法节约石灰,易于控制 pH 值,渣量较 小。条件允许可以建造废水处理闭路循环,提高 资源利用率同时也降低了废水排放量。生物修复 技术:铀矿污染的水环境修复,细菌在化合物的 作用下可以将可溶的 U(VI)还原为相对不溶的 U(IV),借助电极条件可以实现对水环境的修复, 并且效率高达 80%。

我国铀矿废水治理修复研究需要走的路还很 长,物理技术处理废水难度较大,更多的研究主 要集中在化学修复和生物修复技术。虽然有大量 的吸附实验在各种实验室进行并且发表了数量众 多的文章,本文在这里不做介绍,因为几乎没有 研究采样点在矿山开采坑道或尾矿坝的水样,进 行吸附实验,这些实验也都是对铀矿废水修复研 究的基础工作,距离实际应用还有较远的路。大 气修复治理应该更加关注技术措施,投入更多研 究,不能在靠"风"的路上走下去。

4 展望及建议

由于我国铀矿品位较低及各种因素,目前国 内铀资源主要依靠进口,国内铀矿退役步伐不断 加快,对铀矿山及相关核设施修复技术要求和需 求都进一步提高。尽管铀矿在开采过程中会采取 相关措施来防止放射性核素外逸,但许多铀矿周 边环境仍然受到严重污染。物理修复技术从时 间、成本、效果综合来看是第一选择的修复技 术,尤其是在相对快速的处理铀矿污染的土壤更 显重要,物理修复技术对矿渣污染修复是不二之 选。化学修复技术在处理铀矿水污染方面更能体 现价值,铀矿水污染单靠物理技术很难彻底处 理,需要化学修复技术作为支撑参与才能够全面 修复污染水体。生物修复技术在植被修复更能体 现它的价值,运用生物修复技术能够更加完善合 理修复方案。因此任何优秀高效的系统修复方案 都不可能通用,必须综合考虑各种因素,因地制 官一地一册, 一矿一案, 循序渐进, 彻底全面治 理。乡村治理方面,可以建立军工小镇、旅游地 质公园、核工业精神教育传承、拓展训练和科普 教育基地。2010年4月开始成为旅游项目的核工 业 816 工程位于重庆市涪陵白涛街道,现在是国 家 4A 级旅游景区。Schneller Brüter 核电站,位于 荷兰、比利时和德国三国交界处,2011年德国一 家公司将这座废弃的核电厂改建成主题乐园—卡 尔卡仙境主题公园。位于广东省北部的翁源县九 连山的核工业 741 矿遗址将被打造成核工业矿山 爱国主义教育基地和科普教育基地。位于江西省

乐安县 721 铀矿曾经是亚洲最大的铀矿石开采基 地,2003 年退役计划打造成核工业小镇,助推当 地旅游业发展,同时也会增加当地居民收入,这 些对于修复方案的优化有着重要的参考价值,值 得借鉴和推广。

技术方法研究主要关注以下方面:

(1)铀矿山开采企业需做好生产过程的数据 检测和环境检测,为铀矿山治理提供真实有效的 参考依据。

(2)对铀矿废水的研究应该更加贴近实际, 采样地点应该更多放在野外,大气环境修复也需要引起重视。

(3)无论是对土壤、水还是大气环境修复都 应吸纳借鉴国外最新技术方法,引进改进以加速 我国铀矿环境治理步伐。

(4)铀矿修复技术需加强专业化企业团队与 当地政府以及居住地百姓三方沟通,尽可能做到 修复方案最优化,技术安全方面更加合理,百姓 生活环境和谐宜居。

(5)应该更加关注各种技术的结合,综合使 用各种修复技术,更加高效、安全、快速的修复 受污染环境。

参考文献:

[1] CHEN S, XING W, DU X. Forecast of the demand and supply plan of China's uranium resources till 2030[J]. International Journal of Green Energy, 2017, 14(7):638-649.

[2] 郑伟. 铀矿山露天采场废墟对环境的影响及退役治理技术探讨[J]. 铀矿冶, 2003, 22(4):183-187.

ZHENG W. Discussion on environmental impact and decommissioning disposal techniques of opencast stope ruins at uranium mines[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2003, 22(4):183-187.

[3] 张展适, 李满根, 杨亚新. 赣、粤、湘地区部分硬岩型铀 矿山辐射环境污染及治理现状[J]. 铀矿冶, 2007, 26(4):191-196.

ZHANG Z S, LI M G, YANG Y X. Radiation contamination andtreatment of some hard-rock-type uranium mines in Gan, Yue and Xiang areas[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2007, 26(4):191-196.

[4] 张骞, 夏彧, 伍皓, 等. 云南煤系铀资源潜力分析与典型矿 床铀赋存状态研究[J]. 矿产综合利用, 2021(5): 106-112.

ZHANG Q, XIA Y, WU H, et al. Potential analysis of uranium resources in coal measures and study on uranium occurrences of typical ore deposits in Yunnan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021

[5] ZHOU Z, YANG Z, SUN Z, et al. Multidimensional

pollution and potential ecological and health risk assessments of radionuclides and metals in the surface soils of a uranium mine in East China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(2):775-791.

[6] GUETTAF H, BECIS A, FERHAT K, et al. Concentration–purification of uranium from an acid leaching solution[J]. Physics Procedia, 2009, 2(3):765-771.

[7] BHARGAVA S K, RAM R, POWNCEBY M, et al. A review of acid leaching of uraninite[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151:10-24.

[8] LOTTERING M J, LORENZEN L, PHALA N S, et al. Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(1):16-22.

[9] 王廷健, 韩俊磊. 铀矿开采技术综述与展望[J]. 江西化工, 2019(4):1-4.

WANG T J, HAN J L. Review and prospect of uranium mining technology[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(4):1-4.

[10] FARJANA S H, HUDA N, MAHMUD M A P, et al. Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202:666-683.

[11] SREENIVAS T, RAJAN K C. Studies on the separation of dissolved uranium from alkaline carbonate leach slurries by resin-in-pulp process[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 112:54-60.

[12] QUINN J E, SEDGER D S, BRENNAN A T, et al. Recovery of uranium from carbonate solutions using Lewatit TP 107 resin[J]. Hydrometallurgy, 2020, 194:105360.

[13] VANCE R. Uranium 2014: resources, production and demand[J]. NEA News, 2014, 32(1/2):26.

[14] SINHAR R K, KAKODKAR A. Design and development of the AHWR—the Indian thorium fuelled innovative nuclear reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2006, 236(7-8):683-700.

[15] SREENIVAS T, CHAKRAVARTTY J K. Alkaline processing of uranium ores of Indian origin[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, 69(1):3-14.

[16] HERRIOTT T M, CROELEY J L, SCHMITZ M D, et al. Exploring the law of detrital zircon: LA-ICP-MS and CA-TIMS geochronology of Jurassic forearc strata, Cook Inlet, Alaska, USA[J]. Geology, 2019, 47(11):1044-1048.

[17] WRONKIEWICZ D J, BUCK E C. Uranium mineralogy and the geologic disposal of spent nuclear fuel[J]. Uranium, 2018, 10:475-498.

[18] SUZUKI Y, SUKO T. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: Update on recent advances in the bioremediation of uranium-contaminated sites[J]. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2006: 0611210003-0611210003.

[19] BARGAR J R, WIALIAMS K H, CAMPBELL K M, et al. Uranium redox transition pathways in acetate-amended sediments[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(12):4506-4511.

[20] ABDEL-SABOUR M F. Remediation and bioremediation of uranium contaminated soils[J]. Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 2007, 6:2009-2023.

[21] KHAN F I, HUSAIN T, HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. Journal of Environmental Management, 2004, 71(2):95-122.

[22] GAVRILESCU M, PAVEL L V, CRETESCU I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2-3):475-510.

[23] Lottermoser B G, Ashley P M. Physical dispersion of radioactive mine waste at the rehabilitated Radium Hill uranium mine site, South Australia[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2006, 53(3):485-499.

[24] Lottermoser B, Ashley P. Assessment of rehabilitated uranium mine sites, Australia[M]//Uranium, Mining and Hydrogeology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008: 335-340.

[25] 潘英杰, 李玉成, 薛建新, 等. 我国铀矿冶设施退役治理 现状及对策[J]. 辐射防护, 2009, 29(3):167-171+198.

PAN Y J, LI Y C, XUE J X, et al. Status and countermeasures for decommissioning of uranium mine and mill facilities in china[J]. Radiation Protection, 2009, 29(3):167-171+198.

[26] CAMPBELL K M, GALLEGOS T J, LANDA E R. Biogeochemical aspects of uranium mineralization, mining, milling, and remediation[J]. Applied Geochemistry, 2015, 57:206-235.

[27] Waggitt P W. Uranium mine rehabilitation: the story of the South Alligator Valley intervention[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004, 76(1-2):51-66.

[28] ZHOU P, GU B. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: Effects of carbonate concentration and pH[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12):4435-4440.

[29] CHOU K C. Application of phenomenological theory to chemical metallurgy[J]. ISIJ International, 2018, 58(5):785-791.

[30] LLOYD J R, LOVLEY D R. Microbial detoxification of metals and radionuclides[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2001, 12(3):248-253.

[31] MASON C F V, LU N, TURNEY W R J R, et al. A complete remediation system for uranium-contaminated soils: application to a uranium-contaminated site at Los Alamos National Laboratory[J]. Remediation Journal, 1998, 8(3):113-126.

[32] KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182:247-268.

[33] KULPA J P, HUGHES J E. Deployment of chemical extraction soil treatment on uranium contaminated soil[J]. WM,

2001, 1:54-5.

[34] MASON C F V, TURNEY W, Thomson B M, et al. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(10):2707-2711.

[35] PHILLIPS E J P, LANDA E R, LOVLEY D R. Remediation of uranium contaminated soils with bicarbonate extraction and microbial U (VI) reduction[J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 1995, 14(3-4):203-207.

[36] FRANCIS A J, DODGE C J. Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(24):3993-3998.

[37] NIRDOSH I. Leaching of uranium and 226ra from low level radioactive waste from port hope, ontario[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999, 77(3):508-514.

[38] WALL J D, KRUMHOLZ L R. Uranium reduction[J]. Annu. Rev. Microbiol., 2006, 60:149-166.

[39] BERTSCH P M, HUNTER D B, SUTTON S R, et al. In situ chemical speciation of uranium in soils and sediments by micro X-ray absorption spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(5):980-984.

[40] BOONSTRA J, BUISMAN C J N. Biotechnology for sustainable hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2003, 2:1105-1119.

[41] WAN J, TOKUNAGA T K, KIM Y, et al. Effects of organic carbon supply rates on uranium mobility in a previously bioreduced contaminated sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(20):7573-7579.

[42] IKEDA A, HENNIG C, TSUSHIMA S, et al. Comparative study of uranyl (VI) and-(V) carbonato complexes in an aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(10):4212-4219.

[43] MA L Q, KOMAR K M, TU C, et al. A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature, 2001, 409(6820):579-579.

[44] KRAMER U, COTTER-HOWELLS J D, CHARNOCK J M, et al. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel[J]. Nature, 1996, 379(6566):635-638.

[45] YE H B, YE X, et al. Growth response and metal accumulation of Sedum alfredii to Cd/Zn complex-polluted ion levels[J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2003, 45(9):1030-1036.

[46] SELVAKUMARK R, RAMADOSS G, MENON M P, et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2018, 192:592-603.

[47] FINNERANR K T, ANDERSON R T, NEVIN K P, et al. Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U (VI) reduction[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2002, 11(3):339-357.

[48] WU W M, CARLEY J, LUO J, et al. In situ bioreduction of uranium (VI) to submicromolar levels and reoxidation by dissolved oxygen[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16):5716-5723.

[49] DING F, CHEN H, ZHANG S, et al. Effect of chelating agents on Reactive Green 19 decolorization through Fe⁰-activated persulfate oxidation process[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200:325-334.

[50] 鲁雪梅, 周艳欣. 螯合剂在土壤重金属污染修复中的应用研究[J]. 低碳世界, 2017(22):35-36.

LU X M, ZHOU Y X. Application of chelating agents in remediation of soil heavy metal pollution[J]. Low Carbon world, 2017(22):35-36.

[51] 黄德娟, 朱业安, 余月. 铀污染环境治理中的植物修复研 究[J]. 铀矿冶, 202, 31(4): 202-206.

HUANG D J, ZHU Y A, YU Y, et al. Study on phytoremediation in the uranium contaminated environment[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 202, 31(4): 202-206.

[52] 唐秀欢, 潘孝兵, 万俊生. 放射性污染植物修复技术田间 试验及前景分析[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(4):63-67.

TANG X H, PAN X B, WAN J S. Field experiments of

radiophytoremediation and its application prospct[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(4):63-67.

[53] DUSHENKOV S, VASUDEV D, KAPULNIKN Y, et al. Removal of uranium from water using terrestrial plants[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(12):3468-3474.

[54] LI J, ZHANG Y. Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 13:1609-1615.

[55] SHARMA S, SINGH B, MANCHANDA V K. Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(2):946-962.

[56] Hu Y, Yu Z, Fang X, et al. Influence of mining and vegetation restoration on soil properties in the eastern margin of the Qinghai-Tibet Plateau[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(12):4288. [57] 周书葵, 田林玉, 荣丽杉, 等. 3 种固定剂联合修复铀尾 矿污染土壤[J]. 精细化工, 2020, 37(10):2105-2111.

ZHOU S K, TIAN L Y, RONG L S, et al. Remediation of uranium contaminated soil with three combinated[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(10):2105-2111.

Research on Environmental Remediation of Uranium Mines in Southern China: A Review

OUYANG Xia¹, SHI Sufeng²

(1.East China University of Technology Jiangxi Province Ecological Civilization System Research Center, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2.East China University of Technology State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: This is an article in the field of mining environment. Most of the uranium mines discovered and mined in my country are located in Hunan, Jiangxi, and Guangdong. With the delineation of the ecological red line and the increasing attention of the people to ecological and environmental issues, environmental restoration of uranium mines becomes more and more important. This article briefly introduces the mining methods of uranium mines in southern China, systematically analyzes the impact of the production process of uranium mines on the environment, focuses on the principles and applications of physical, chemical, and biological remediation measures, summarizes the corresponding advantages and disadvantages, and prospects the future development of mine restoration. It was pointed out that the next step should be focused on environmental data collection and recording of the entire production process of the mine. Close attention should be paid to the treatment and disposal of wastewater from uranium mines, increase research investment, learn from foreign advanced technology and methods, and use comprehensive repair technology to repair the polluted environment more efficiently, safely and quickly. The restoration of uranium mines would be combined with rural governance, develop tourism, and increase the development motivation and income levels of local residents.

Keywords: Mining environment; Radioactive waste; Soil remediation; Water environment remediation; Uranium mine