

环境及其效应

化工污泥中放射性核素²²⁶Ra, ²³²Th的 辐射环境行为

陈冬¹, 颜学武¹, 廖雅杰¹, 张宗祥², 吴晶², 毛慧², 刘颖¹, 杨毅¹

(1.南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094;

2.泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要: 目的 以化工生产下游企业排放含重金属污泥中放射性核素的分布与含量为研究对象, 考察工业生产末端随物料流下行的重金属及其中携带的放射性核素对环境的影响。方法 在重金属排放较为显著的电池、电镀化工企业采集含重金属污泥进行分析研究。利用高纯锗(HPGe) γ 能谱仪系统分析不同类别污泥中放射性核素²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi, ²⁰⁸Tl, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi和⁴⁰K的活度和含量, 选用蒙特卡罗模型(Monte Carlo N Particle Transport Code) 剂量转化因子计算化工企业污泥的年有效剂量率, 通过计算富集因子得到放射性核素²³²Th, ²²⁶Ra在化工污泥中的富集水平, 通过皮尔森系数将测量得到污泥中Pb, Cr等重金属含量以及相应的²³²Th含量或镭当量活度 Ra_{eq} 相互关联, 分析其中的数学相关性。结果 来自电池、电镀化工企业的污泥中放射性有效剂量率为 $44.8 \mu Sv \cdot a^{-1}$ 。放射性核素²³²Th, ²²⁶Ra的富集因子(EF-Th和EF-Ra)数值范围分别为0.478~2.217和2.509~4.115, 表明放射性核素²³²Th在含铬污泥中存在富集, 而²²⁶Ra在污泥中均存在明显富集。皮尔森系数的分析显示, 重金属元素Pb和Cr与 Ra_{eq} 的相关性可达到0.8以上, 在监测工作中可利用污泥中Pb, Cr含量推算含重金属污泥的放射性水平。结论 该研究工作对辐射环境的快捷监测和TENORM的评价均有实际应用价值。

关键词: 化工污泥; 放射性核素; γ 能谱分析; 富集因子(EF)

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.06.013

中图分类号: TJ04 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)06-0069-09

Radiation Environmental Behavior of Radionuclides ²²⁶Ra, ²³²Th in Chemical Industrial Sludge

CHEN Dong¹, YAN Xue-wu¹, LIAO Ya-jie¹, ZHANG Zong-xiang², WU Jing², MAO Hui², LIU Ying¹, YANG Yi¹

(1.School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2.Environmental Monitoring Central Station in Taizhou, Taizhou 225300, China)

ABSTRACT: Objective To investigate environmental influences of heavy metals and contained radionuclides released from downstream factories of chemical industry according to distribution and contents of radionuclides contained in heavy metal sludge from down-stream enterprise of chemical production. **Methods** Heavy-metal-containing sludge samples from

收稿日期: 2016-09-20; 修订日期: 2016-11-10

Received: 2016-09-20; Revised: 2016-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(11205089); 中央高校基本科研业务费专项资金(30915011309); 江苏省产学研联合创新资金(BY2016004-02)

Fund: Supported by the National Natural Fund Project (11205089), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (30915011309) and the Jiangsu Provincial Cooperative Innovation Fund Project (BY2016004-02)

作者简介: 陈冬(1991—), 男, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要研究方向辐射环境监测与评价。

Biography: CHEN Dong(1991—), Male, from Tianchang, Anhui, Master graduate student, Research focus: monitoring and evaluation of radiation environment.

通讯作者: 杨毅(1973—), 男, 重庆人, 博士, 研究员, 主要研究方向为微纳环境功能材料制备及应用。

Corresponding author: YANG Yi(1973—), Male, from Chongqing, Doctor, Professor, Researcher focus: preparation and application of micro and nano environmental functional material.

the area of battery factories and electroplating factories were analyzed and researched. The radioactivity and concentration of radionuclides, such as ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{214}Pb , ^{214}Bi and ^{40}K , existing in various specific sludge samples, were analyzed on a High Purity Germanium γ spectrometer (HPGe). The estimated annual average effective dosage rate contributed by these sludge samples were calculated with Monte Carlo N Particle Transport Code (MCNP) dosage rate conversion factors. The enrichment level of radionuclides, ^{232}Th and ^{226}Ra , during production were indicated by Enrichment Factors (EF). The mathematical correlation was analyzed by connecting the concentration of Pb or Cr measured in sludge, and the concentration of corresponding radionuclide ^{232}Th or radium equivalent activity (Raeq) by Pearson matrix. **Results** The average effective dosage rate caused by the sludge from battery or electroplating factories was $44.8 \mu\text{Sv} \cdot \text{a}^{-1}$. The enrichment factors of radionuclides ^{232}Th and ^{226}Ra ranged from 0.478 to 2.217 and 2.509 to 4.115 respectively, indicating that thorium was enriched in the chromium-containing sludge samples, while radium was enriched in all sludge samples. According to data analysis in Pearson matrix, the correlation between heavy metal Pb or Cr and Raeq was above 0.8, revealing that the radioactivity of heavy-metal-containing sludge could be inferred from the content of Pb or Cr within the same sludge sample in practical monitoring task. **Conclusion** The research makes a contribution to both efficient radiation environmental monitoring and TENORM evaluation.

KEY WORDS: sludge from chemical industry; radionuclides; gamma energy spectrum analysis; enrichment factor

化工企业在生产过程中产生成分复杂的污泥, 研究污泥中的污染物性质可以有针对性地进行污泥处理处置, 通常会分析重金属的种类和含量, 而对其中放射性核素的关注却较少^[1-2]。近年来, 对于物质中放射性辐射水平的研究, 人们越来越多地关注人为活动导致的天然放射性核素在环境中富集 (TENORM 问题)。有研究表明, 在矿物的开采与冶炼过程中, 天然放射性核素会在产品、废弃物和副产品发生富集^[3-6]。在辐射环境的考察中, 主要关注一些天然放射性核素, 主要涉及铀系、钍系和 ^{40}K , 在不同地质和地理条件下, 这些放射性核素含量存在明显的差异^[7-9]。大量研究表明^[10-11], 主要存在两种途径会导致放射性核素种类和含量在物质中发生变化: 一是人为开采含有特定放射性核素的矿物资源而使得其在自然环境中含量发生变化, 比如铀矿的开采; 二是为了满足化工制造的需要, 进行的金属矿石、煤矿等开采冶炼, 导致地质环境中放射性核素被带进到化工生产过程, 例如磷肥生产过程产生的磷石膏里存在放射性核素 ^{226}Ra 的积累。卢新等^[12]通过研究西安市火力发电厂的燃煤和粉煤灰中放射性核素的种类和含量, 发现在燃煤过程产生的副产品粉煤灰、炉底灰中 ^{226}Ra , ^{232}Th 和 ^{40}K 发生累积。Puad 等^[13]经过对石油化工污泥的研究, 发现明显存在放射性核素 ^{226}Ra , ^{228}Ra 浓度增加的现象。

化工污泥中放射性核素主要来源于产品加工过程中使用的原材料。在蓄电池生产和电镀工艺中主要是铬铁矿或含镍的硫化物矿石经过开采和加工而取得的铬粉和镍板, 而在开采和冶炼过程中, 与目标金属有相似化学性质的核素会在铬粉、镍板

中发生累积^[14-16]。就放射性风险而言, 短寿命核素 ^{222}Rn 及其母体 ^{226}Ra 一直是辐射环境工作者们重点关注的对象^[17], 因为 ^{226}Ra 衰变产生活度较大的 ^{222}Rn (半衰期只有 3.8d), ^{222}Rn 继而快速衰变为短寿命子体 ^{214}Pb , ^{214}Bi 等, 在此过程中发射出的 γ 射线相对较多, 且能量较大^[18]。放射性核素 ^{232}Th 存在于磷酸矿物、硅酸矿物和碳酸矿物中, 其质量浓度通常在 1~300 mg/L, 且易在酸性条件下形成 $^{232}\text{Th}^+$, $^{232}\text{ThH}^+$, $^{232}\text{ThO}^+$, $^{232}\text{ThOH}^+$, $^{232}\text{ThO}_2\text{H}^+$ 等形式在化工过程中迁移^[15,19]。对于电池、电镀化工污泥带来的辐射水平, 主要研究迁移能力较强的放射性核素 ^{226}Ra (^{214}Bi —609.3 keV 和 ^{214}Pb —295.2 keV) 和 ^{232}Th (^{228}Ac —911.2 keV 和 ^{208}Tl —583.2 keV)。通过测量 ^{238}U 和 ^{232}Th 衰变系子体的含量来计算出相应母体的含量, ^{226}Ra , ^{232}Th 可通过测量 ^{214}Pb , ^{214}Bi 和 ^{228}Ac , ^{208}Tl 的平均活度分别确定^[20]。电池、电镀化工污泥中放射性核素活度不仅与电镀原料中铬粉、镍板本身的含量相关, 而且与化学工艺过程有关。

文中对排放含重金属污泥的电池、电镀生产企业产生的污泥中放射性核素种类和含量进行了研究, 分析了放射性核素 ^{226}Ra 和 ^{232}Th 发生的富集水平, 用来评价放射性水平带来的潜在环境影响。

1 实验部分

1.1 研究区域概况

主要选取经化学絮凝剂法工艺日产湿污泥量

接近 1 t 的电池、电镀化工污泥为研究对象, 分别为 PR 铬泥 (PRCS)、YX 铬泥 (YXCS)、YX 镍泥 (YXNS)、SD 铬泥 (SDCS)、MX 铬泥 (MXCS)、MX 镍泥 (MXNS)、TT 铬泥 (TTES) 和 SD 综合污泥 (SDS), 共计 40 份污泥样品。分别计算各类污泥中放射性核素的种类和含量, 进而分析电池、电镀化工污泥带来的辐射环境水平以及污泥中各类污染物间的相关问题。

1.2 HPGe γ 能谱仪测量系统

使用 ORTEC 公司的 GEM 系列同轴高纯锗 (HPGe) 探测器 γ 能谱仪系统, 该仪器对于 1.33 MeV 的 ^{60}Co γ 射线特征峰的探测效率和能量分辨率分别为 50% 和 2.2 keV。利用 ^{60}Co 和 ^{152}Eu 标准点源对其进行了能量刻度, 采用 Gamm Calib 无源效率刻度软件进行高纯锗探测器对被测样品源项的探测效率测定, 生成的效率曲线见式 (1):

$$\ln(y) = 1.198304 \exp(2) - 1.425540 \exp(2) \ln(x) + 6.547572 \exp \ln(x)^2 - 1.536207 \exp \ln(x)^3 + 1.954317 \ln(x)^4 - 1.286873 \exp(-1) \ln(x)^5 + 3.441532 \exp(-3) \ln(x)^6 \quad (1)$$

式中: y 为探测效率; x 为能量, keV。

实验采用无源效率刻度法求解样品中放射性核素比活度, 样品测量时间为 12 h, 污泥的比活度按照式 (2) 计算:

$$A_{\text{Ei}} = \frac{N_{\text{Ei}}}{\varepsilon_{\text{E}} \times t \times \gamma_{\text{d}} \times M_{\text{s}}} \quad (2)$$

式中: A_{Ei} 为样品放射性比活度, Bq/kg; N_{Ei} 为放射性核素的净峰面积, 无量纲; γ_{d} 为分支比, 无量纲; ε_{E} 为全能峰探测效率, 即式 (1) 中的 y , 无量纲; M_{s} 为污泥质量, kg; t 为测量时间, s。

天然放射性核素主要指的是 ^{238}U 、 ^{232}Th 衰变系子代和 ^{40}K , 是正常情况下造成环境辐射水平高低的主要因素。因此该研究主要分析 ^{238}U 和 ^{232}Th 衰变系中普遍关注的放射性核素 ^{228}Ac (911.07 keV), ^{212}Pb (238.63 keV), ^{212}Bi (1620.50 keV), ^{208}Tl (583.14 keV), ^{214}Pb (295.22 keV), ^{214}Bi (609.32 keV) 和 ^{40}K (1460.2 keV)。

1.3 ICP-MS 测量系统

实验用 Agilent Technologies 7700 Series ICP-MS 测量系统, 具体的测量参数设置见表 1。

表 1 测量参数设置

Table 1 Measuring parameter setting

		工作参数						
功率/W	载气流速/ ($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	辅助气流速/ ($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	等离子体气体流速/ ($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	采样深度/ mm	氧化物 指标/%	双电荷 指标/%	雾化室 温度/ $^{\circ}\text{C}$	
设定值	1550	1.03	0.9	15.0	8.0	< 1	< 3	2.0

1.4 样品的采集与处理

根据电池、电镀企业化工过程涉及的原材料铬粉、镍板, 收集每种原料数份约 2 kg 用于测量, 不同来源的污泥用聚乙烯采样袋收集, 每份污泥样品约 2 kg, 分为 5 次采集, 共计 40 份电池、电镀化工污泥样品。采集的污泥, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干至恒重, 研碎过 60 目筛, 作为待测样品。

电池、电镀化工污泥干粉样品置于直径 75 mm × 高 70 mm 的样品盒中压实, 污泥样品在盒中高度约为 60 mm, 并使样品盒中污泥样品形状、密度等与无源效率刻度设置的几何形状、数值尽量一致。再密封保存 4 周, 以使镭与氡及其短寿命子体达到长期放射性平衡^[21]。 ^{226}Ra (^{214}Bi —609.3 keV

和 ^{214}Pb —295.2 keV), ^{232}Th (^{228}Ac —911.2 keV 和 ^{208}Tl —583.2 keV) 用来分别确定放射性核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 的比活度, 在 ICP-MS 仪器上测量污泥样品中重金属 Zn, Cu, Pb, Ni, Cr 含量时, 样品的制备遵循行业规范。

2 结果分析

2.1 污泥中放射性核素及其比活度测定

经过预处理后的污泥样品在 HPGe 能谱仪上测量得到该样品的 γ 能谱图, 如图 1 所示。与放射性核素的标准 γ 射线能量峰值对照, 鉴别不同放射性核素, 通过在能量峰位置获得的计数来计算对应核素在样品中的相对物质质量及其比活度。

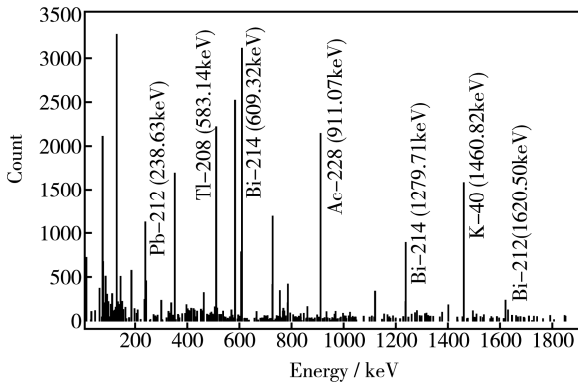


图1 TT 铬泥样品中放射性核素 ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{214}Pb , ^{214}Bi 和 ^{40}K 的部分 γ 射线能谱

Fig.1 The main part of a typical γ -ray spectrum of radionuclides ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{40}K measured for TTCS

在考察的电池、电镀化工污泥中，钍系衰变子体中 ^{212}Bi 的比活度普遍较高，范围为 16.4 ~ 142 Bq/kg，如图 2 所示。在 YXCS 和 YXNS 中， ^{212}Bi 含量差异明显，可能是含铬废水与含镍废水的处理过程中加入了 PAM 高分子聚合物，而 PAM 在不同废水中对部分放射性核素存在吸附差异^[22]，SDCS 与 SDS 也出现相似的现象。放射性核素 ^{208}Tl 在所有研究的核素中比活度最小，范围为 5.8 ~ 14.9 Bq/kg。同时，在所有研究的化工企业铬泥中，放射性核素 ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl 比活度在 PRCS 最大，其次是 MXCS 和 YXCS，最后是 SDCS。分析其原因可能是铬粉中放射性核素 ^{232}Th 含量不同或化学工艺的区别导致的，需进一步测量铬粉中 ^{232}Th 含量和分析 ^{232}Th 的富集因子来确定上述原因。在铀系衰变子体中， ^{214}Pb 比活度在 41.2 (4.3 ~ 68.8) Bq/kg， ^{214}Bi 比活度在 32.6 (11.3 ~ 53.6) Bq/kg，如图 3 所示。 ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 在污泥中比活度接近，放射性核素 ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 比活度也是在 PRCS 最

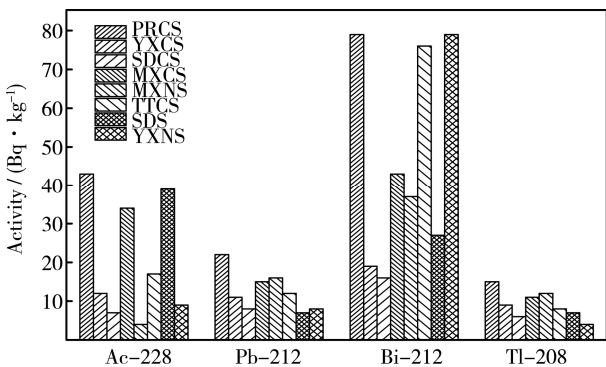


图2 污泥中 ^{232}Th 系核素 ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl 的比活度
Fig.2 The specific activity of ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl in thorium decay series

大，其次是 MXCS 和 YXCS，最后是 SDCS，同样需要进一步测量铬粉中 ^{226}Ra 含量和分析 ^{226}Ra 的富集因子来确定上述原因。

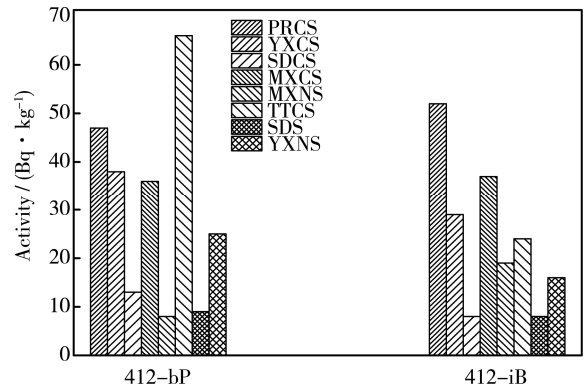


图3 电池、电镀化工污泥中放射性核素 ^{226}Ra 衰变子体 ^{214}Pb , ^{214}Bi 的比活度

Fig3 The activity concentration of Radium-226 decay products ^{214}Pb and ^{214}Bi contained in lead-acid battery or electroplating factories

2.2 污泥放射性水平计算

由于电池、电镀使用的原料铬粉、镍板中放射性核素含量的差异，以及化工企业产生污泥的工艺流程不同，因而放射性核素在化工企业污泥与天然矿物中的种类与含量不同^[23]。针对化工企业污泥的空气吸收剂量率应通过计算放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra 和 ^{40}K 的比活度确定，依据式(3)计算出放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K 在污泥表面 1 m 处带来的空气吸收剂量率^[24]：

$$D=0.427C_{\text{Ra-226}}+0.662C_{\text{Th-232}}+0.043C_{\text{K-40}} \quad (3)$$

式中： D 为距污泥表面 1 m 高空气 γ 辐射吸收剂量率，nGy/h； $C_{\text{Ra-226}}$, $C_{\text{Th-232}}$ 和 $C_{\text{K-40}}$ 分别表示污泥中 ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K 的比活度，Bq/kg。

年有效剂量率是评价放射性核素 γ 辐射外照射的另一个重要指标，可用式(4)进行计算^[25]：

$$D_{\text{eff}}=(D\times 0.7\times 8760\times 0.3)\times 10^{-3} \quad (4)$$

式中： D_{eff} 为年有效剂量率， $\mu\text{Sv/a}$ ；0.7 Sv/Gy 为吸收剂量率转为有效剂量率的系数。 D 和 D_{eff} 的计算值见表 2。

通过化工企业污泥的有效剂量率可知，处于各厂区的电池、电镀化工污泥使得该区域环境辐射水平在原有基础上有所增加。在高港区存在的近 20 家电池、电镀企业，所产生的污泥使得该区环境辐射水平高于该市其他地方。查询江苏省企业信用信息和各地级市官方网站可知，苏南地区共计约有 85 家电镀企业，其规模与研究的化工企业相类似。

表 2 污泥中放射性水平相关评价指标的计算值
Table 2 The results of some indicators to radioactivity in sludge samples

序号	污泥名称	吸收剂量率/(nGy·h ⁻¹) 年有效剂量率/(μSv·a ⁻¹)	
		平均值±标准差	平均值±标准差
1	TTCS	39.4±10.7	72.4±12.8
2	YXCS	24.3±6.3	44.7±10.3
3	SDS	25.9±5.4	47.7±15.4
4	SDCS	11.5±3.6	21.2±5.6
5	YXNS	15.8±2.3	29.1±7.2
6	MXCS	47.2±9.4	86.6±12.5
7	MNNS	11.8±3.7	21.8±9.1
8	PRCS	64.6±13.2	118.8±21.6

经过对苏南地区存在的矿藏资料分析得知, 苏南地区含镍硫化矿石、铬铁矿匮乏, 这就意味着铬粉、镍板原材料都来自苏南以外的其他地方, 那么产生的含有放射性核素的化工企业污泥会使得苏南地区辐射环境水平在原有的基础上增高。此外, 在研究煤炭燃烧产生的飞灰和炉渣中^[26], 放射性核素 ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra 的比活度会高于原煤炭中 10 倍左右, 表明这些核素在焚烧产生颗粒物和废物过程

中发生富集, 考虑到电池、电镀化工污泥的最终处理手段为焚烧, 无疑使得该区域大气颗粒物中放射性核素种类和含量增加。

2.3 污泥中核素 ^{226}Ra , ^{232}Th 的累积水平

放射性核素 ^{226}Ra 容易与氢氧化物、氯化物、溴化物以及硝酸盐等形成可溶性物质, 在铬粉、镍板加工过程中添加的碱性物质、氯化铝和硝酸盐物质都可能造成污泥中 ^{226}Ra 发生累积^[27], 计算 ^{226}Ra 在电池、电镀化工污泥中累积水平对评价污泥辐射环境水平具有重要意义。放射性核素 ^{232}Th 在污泥中常以 ThO_2 形式存在, 在酸性条件下容易发生迁移^[28,29]。在分析企业典型工艺时, 针对进出物质特性的分析进行了如下两个假设: 忽略金属镀件组成物质溶解到溶液中, 排除放射性核素来源于金属镀件的干扰; 添加的化学试剂中放射性核素可忽略不计。电池、电镀化工污泥主要由含铬废水处理得到的铬泥以及含氰废水与含镍废水处理得到的镍泥。实验获得原料铬粉、镍板以及各类污泥中放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra 的相对含量见表 3。

表 3 铬粉和镍板原料中放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra 的相对含量

Table 3 Radionuclides thorium-232 and radium-226 activities in chromium powder or nickel plate (mean±SD)

Bq/kg

	YXNS	MXNS	PRCS	SDCS	TTCS	YXCS	MXCS
$^{232}\text{Th}^*$	11.5±2.1	9.8±0.7	16.3±2.5	3.4±0.3	8.8±0.6	23.5±3.9	20.7±3.2
^{232}Th	8.4±0.9	6.6±0.4	28.5±1.6	7.3±0.4	14.9±1.3	11.2±0.5	32.0±4.4
$^{226}\text{Ra}^*$	13.5±0.6	4.6±0.5	13.4±0.7	3.3±0.1	14.0±0.8	10.6±0.3	14.3±0.7
^{226}Ra	18.9±1.4	12.0±1.1	48.5±4.6	9.6±0.2	45.4±5.4	29.3±6.6	34.6±2.7

注: $^{232}\text{Th}^*$, $^{226}\text{Ra}^*$ 是存在于铬粉、镍板中的放射性核素; ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{226}Ra 是存在于污泥中的放射性核素。

通过富集因子 (EF) 来说明放射性核素 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的累积水平, 由于放射性核素 ^{40}K 在铬粉、镍板和污泥中的比活度基本维持不变, 利用式 (5) 来分别计算所研究的放射性核素富集因子值:

$$EF = (M_s / ^{40}\text{K}_s) / (M_m / ^{40}\text{K}_m) \quad (5)$$

式中: M_s , M_m 为某一放射性核素在铬粉、镍板和污泥中的比活度, Bq/kg; $^{40}\text{K}_s$ 和 $^{40}\text{K}_m$ 为 ^{40}K 在铬粉、镍板和污泥中的比活度, Bq/kg。计算结果如图 4 所示。经计算电池、电镀化工污泥中 ^{232}Th , ^{226}Ra 的富集因子发现, ^{226}Ra 的 EF 值均高于 1.0, 说明 ^{226}Ra 在化工过程中存在富集作用^[30], 且在 PRCS 和 TTCS 中 EF 值超过 3, 有明显的富集现象。分析其主要原因有:

1) 化工过程中使用强酸 HNO_3 溶解原材料镍

板和调剂铬粉溶液, 使得镭元素在原液中存在不同形式的化合物。随着化学加工过程最终转移到污水中, 由于镭元素较少应用到产品中, 故而在污水中含量要高于原液^[18]。

2) 污水处理过程中加入的 PAC 和 PAM 聚合物又可以与含镭化合物发生共沉淀, 从而进一步使得化工污泥中 ^{226}Ra 含量增高。

3) 镭元素与钙元素具有很相似的化学性质, 极易在处理过程中生成含镭化合物沉淀, 增加其在污泥中的含量^[31]。

对放射性核素 ^{232}Th 的富集因子研究发现, 在 MXCS, TTCS, SDCS 和 PRCS 的 EF 值在 1.693 ~ 2.217, 显示了 ^{232}Th 在此类污泥中发生累积, 而在 MNNS, YXCS 和 YXNS 的 EF 值在 0.478 ~ 0.742,

显示了 ^{232}Th 处于正常水平。

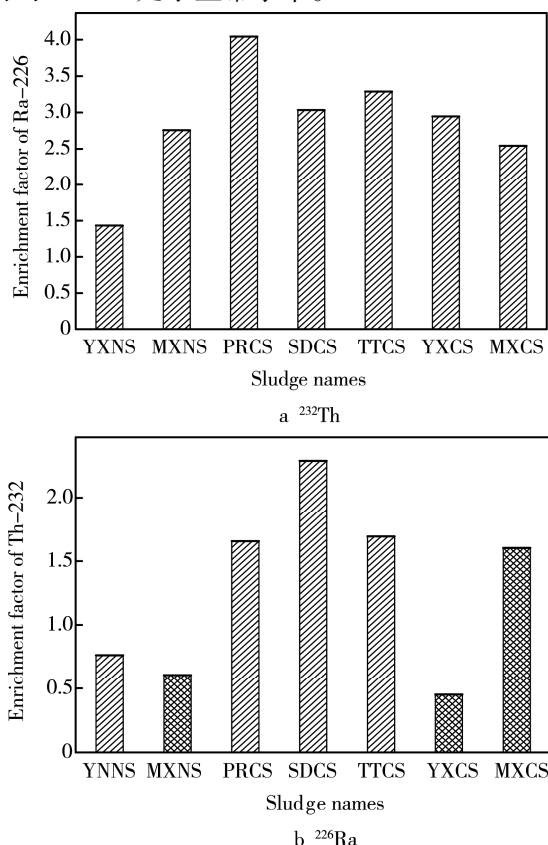


图4 污泥中放射性核素 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的 EF 值
 Fig.4 The enrichment factor value of radionuclides ^{232}Th , ^{226}Ra in sludge samples

2.4 污泥中放射性核素 ^{232}Th 含量与重金属浓度的关系

由于此类化工污泥中,放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra 及 Pb, Bi 等一些放射性同位素,都是来源于镍板或铬粉原材料,污泥中其他重金属元素,如 Zn, Cu, Pb, Cr 和 Ni 等也伴随着一起排放。一方面通过 ICP 等手段分析测量污泥样品中的重金属含量,另一方面,笔者尝试发现以 ^{232}Th 为代表的放射性核素与重金属在排放物中含量上是否存在关联,希

望有利于分析化工原料和化学工艺对这些元素的含量和彼此关联造成的影响。利用 ICP 测得电池、电镀化工企业污泥中重金属 Zn, Cu, Pb, Ni, Cr 的相对浓度见表 4。

由表 4 可见,由于不同的生产工艺流程,排放的各类污泥中, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni 的含量也有较大差异。结合文中利用 HPGe 测得的 ^{232}Th , ^{226}Ra 或镭当量 Ra_{eq} (Radium equivalent activity concentrations)数据,考察放射性核素或放射性水平与污泥中重金属含量之间的关系,采用皮尔森系数^[32]来说明上述关系。实验分别获得了各类污泥中重金属元素 Zn, Cu, Pb, Cr, Ni 与放射性核素 ^{232}Th , ^{226}Ra 以及镭当量的皮尔森系数表,见表 5 及镭。

从表 4 数据处理结果得出,各类污泥中重金属元素 Cu 与放射性核素 ^{232}Th 的皮尔森系数在 -0.907 ~ 0.203,表明 Cu 和 ^{232}Th 在相对浓度上主要呈现负相关性,尤其是在镍污泥中表现更为明显。在镍污泥中,重金属元素 Ni 和 Zn 与放射性核素 ^{232}Th 的皮尔森系数分别为 -0.528, -0.884 和 -0.861, -0.480, 表明两者存在明显负相关性。在铬污泥中,重金属元素 Cr 和 Pb 与放射性核素 ^{232}Th 的皮尔森系数范围为 0.411 ~ 0.576 和 0.494 ~ 0.797,表明两者存在明显的正相关性。

在各类污泥中重金属元素与放射性核素 ^{226}Ra 的相关性研究分析中,铬污泥中 Cr, Zn 和 ^{226}Ra 的皮尔森相关系数分别为 0.508 ~ 0.823 和 0.556 ~ 0.825,两者的相关性较强。其原因可能是在化学工艺中主要流程为电化学过程,元素 Cr, Zn 和 Ra 化学性质相似。在镍污泥中, Ni 与 ^{226}Ra 的比尔森系数为 0.460 和 0.873,相关性较强。各类污泥中重金属元素 Cu 与放射性核素 ^{226}Ra 的皮尔森系数在 -0.664 ~ -0.205,表明 Cu 和 ^{226}Ra 在相对浓度上呈现负相关,见表 6。

表 4 污泥中重金属相对浓度
 Table 4 The specific concentration of heavy metal in sludge samples (mean±SD)

污泥名称	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
TTCS	0.05±0.01	0.12±0.03	0.30±0.02	146.67±22.31	9.68±0.23
YXCS	47.00±12.38	0.25±0.08	0.19±0.01	70.20±6.83	27.23±4.83
SDCS	0.04±0.01	0.04±0.01	731.33±43.89	0.039±0.008	0.06±0.01
MXCS	—	873.8±34.5	0.057±0.01	257.33±16.07	5.78±0.39
PRCS	518.4±33.1	0.14±0.03	59.87±9.23	0.46±0.05	0.11±0.04
YXNS	0.30±0.05	0.16±0.04	0.19±0.06	78.32±11.46	16.37±3.80
MXNS	1.43±0.28	2.94±0.11	0.32±0.07	123.90±13.44	53.10±7.24

注: TT, YX, PR, MX, SD等表示不同的生产厂家, CS表示含铬污泥, NS表示含镍污泥。

表 5 污泥中重金属浓度与核素 ^{232}Th 活度的皮尔森系数

Table 5 The Pearson correlation matrix for the concentration of heavy metals and radioactivity of thorium-232 in sludge samples

	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
^{232}Th -PRCS	-0.907	0.430	0.528	0.435	-0.048
^{232}Th -YXCS	0.203	0.535	0.608	-0.217	-0.806
^{232}Th -SDCS	-0.784	0.411	0.797	0.211	0.534
^{232}Th -MXCS	-0.199	0.520	0.707	-0.189	
^{232}Th -MXNS	-0.625	0.029	0.528	-0.528	-0.861
^{232}Th -TTCS	-0.625	0.576	0.494	0.520	
^{232}Th -YXNS	-0.773	0.548	0.812	-0.884	-0.480

注: ^{232}Th 是放射性核素, TT, YX, PR, MX, SD 等表示不同的生产厂家, CS 表示含铬污泥, NS 表示含镍污泥)。

表 6 污泥中重金属与 Ra_{eq} 的皮尔森系数Table 6 The Pearson correlation matrix for the concentration of heavy metals and Ra_{eq} in sludge samples.

	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
^{226}Ra -PRCS	-0.350	0.813	0.240	-0.357	0.556
^{226}Ra -YXCS	-0.233	0.508	0.029	-0.739	0.825
^{226}Ra -SDCS	-0.490	0.678	0.949	-0.102	0.773
^{226}Ra -MXCS	-0.664	0.702	0.699	0.064	
^{226}Ra -MXNS	-0.588	0.308	-0.589	0.783	-0.466
^{226}Ra -TTCS	-0.284	0.823	0.430	-0.401	
^{226}Ra -YXNS	-0.205	0.274	-0.150	0.460	-0.719

镭当量活度可用来说明含放射性核素的物质的放射性水平, 在该研究中, 利用镭当量活度来表示各类污泥的放射性水平, 分析各类污泥中重金属元素 Cu, Cr, Pb, Ni, Zn 与镭当量活度 Ra_{eq} 的皮尔森系数, 简要说明污泥中特定重金属与镭当量活度的相关程度, 进而可以在实际工作中通过监测该重金属含量说明放射性水平高低。在铬污泥中, 重金属元素 Cr 和 Pb 与 Ra_{eq} 的皮尔森系数范围为 0.455 ~ 0.844 和 0.371 ~ 0.821, 表明两者存在明显

的正相关性。在 SDCS 中, Cr- Ra_{eq} 和 YXCS, MXCS 中 Pb- Ra_{eq} 的皮尔森系数分别达到 0.844, 0.82, 0.801。在实际工作中, 利用重金属 Cr, Pb 的含量估计 SDCS 和 YXCS, MXCS 的放射性水平, 而在研究的镍污泥中, 即 MXNS, YXNS, 重金属元素 Ni 与 Ra_{eq} 的皮尔森系数为 -0.672 和 -0.788, 这两者存在的相关程度可以帮助分析 MXNS, YXNS 中放射性水平, 见表 7。

表 7 污泥中重金属元素 Cu, Cr, Pb, Ni, Zn 与镭当量活度 Ra_{eq} 的皮尔森系数

Table 7 The Pearson correlation matrix for heavy metals and Radium equivalent activity concentrations in sludge

	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
Ra_{eq} -YXCS	-0.181	0.554	0.821	0.701	0.794
Ra_{eq} -PRCS	-0.712	0.494	0.580	0.205	0.160
Ra_{eq} -SDCS	-0.797	0.844	0.734	0.351	0.910
Ra_{eq} -MXCS	-0.510	0.556	0.801	0.693	
Ra_{eq} -TTCS	-0.510	0.455	0.371	0.615	
Ra_{eq} -MXNS	-0.394	-0.319	-0.270	-0.672	0.693
Ra_{eq} -YXNS	-0.594	-0.118	-0.552	-0.788	0.498

一般来说, ^{232}Th , ^{226}Ra 核素的含量在原料和污泥中相对较少, 较难通过常用的化学物理分析手段检出, 但其造成的放射危害不容忽视。利用分辨率高、检测线较低的 HPGe 和高精密的 ICP-MS 测量污泥中存在的 ^{232}Th , ^{226}Ra 和重金属元素 Cu,

Cr, Pb, Ni, Zn 的含量可以实现两者在含量上分析研究, 实验利用皮尔森系数来确定放射性核素与重金属元素在含量上的相关程度水平, 这样就可以在实际工作中简要的利用污泥中特定重金属浓度来确定该污泥的辐射水平。在 SDCS 中, Zn 与 Ra_{eq}

的皮尔森系数为 0.910, 相关程度较高, 在实际工作中利用 Zn 的含量来估算 SDCS 的辐射水平。

由化学性质进行工艺处理的化工流程得以将不同化学性质的元素在生产中加以区分, 一部分与原料中所需元素化学性质相近的会随着该元素进入产品, 而化学性质差异明显的, 会进入排放物。如果特征污染物含量与放射性核素的物质量之间的关联能够建立起来, 对应一个已知生产行业或工艺流程, 则可以通过排放的污泥或其他废弃物中易测得的污染物含量, 推出放射性核素的排放量。

3 结语

通过对化工生产排放的含重金属污泥进行放射性核素及重金属含量分析, 经过数据处理和计算, 得出化工污泥中含有一定量的铀、钍衰变系列核素, 由其造成的有效放射剂量可达到 44.8 $\mu\text{Sv/a}$ 。放射性活度较高的钍、镭等核素在含铬污泥或含铬、镍污泥中随生产流程有所富集。经皮尔森系数分析, 发现总放射性活度在考察污泥中与重金属铅、铬含量存在正相关, 由此可见在辐射环境监测工作中, 可利用污泥中重金属的含量推算其放射性水平。

参考文献:

- [1] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 82—86.
YU Jie, TIAN Ning-ning, WANG Kai-jun, et al. Analysis and Discussion of Sludge Disposal and Treatment of Sewage Treatment Plants in China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(1): 82—86.
- [2] 马学文, 翁焕新, 章金骏. 中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1306—1313.
MA Xue-wen, WENG Huan-xin, ZHANG Jin-jun. Regional Characteristics and Trend of Heavy Metals and Nutrients of Sewage Sludge in China[J]. China Environmental Science, 2011, 31(8): 1306—1313.
- [3] ALI M, QURESHI A A, WAHEED A. Assessment of Radiological Hazard of NORM in Margalla Hills Limestone, Pakistan[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2012, 184(8): 4623—4634.
- [4] PONTEDEIRO E M, HEILBRON P F L, COTTA R M. Assessment of the Mineral Industry NORM/TENORM Disposal in Hazardous Landfills[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(3): 563—568.
- [5] TUOVINEN H, POHJOLAINEN E, LEMPINEN J. Behaviour of Radionuclides during Microbially-Induced Mining of Nickel at Talvivaara, Eastern Finland[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, 151: 105—113.
- [6] ERKÜL S T, ÖZMEN S F, ERKÜL F, et al. Comparison between Natural Radioactivity Levels and Geochemistry of some Granitoids in Western Turkey[J]. Turkish Journal of Earth Sciences, 2016, 25(3): 1511—1517.
- [7] SINGH S, RANI A, MAHAJAN R K. ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K Analysis in Soil Samples from some Areas of Punjab and Himachal Pradesh, India Using Gamma Ray Spectrometry[J]. Radiation Measurements, 2005, 39(4): 431—439.
- [8] BANERJEE K S, SENGUPTA D. Distribution Pattern of the Insitu Terrestrial Gamma Radiation in Uranium Mineralized Singhbhum Shear Zone, Jharkhand and Its Correlation with Local Geology[J]. Current Science, 2010, 98(1): 76—81.
- [9] ŽIVOTIĆ D, GRŽETIĆ I, LORENZ H. U and Th in some Brown Coals of Serbia and Montenegro and Their Environmental Impact[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2008, 15(2): 155—161.
- [10] BLEISE A, DANESI P R, BURKART W. Properties, Use and Health Effects of Depleted Uranium (DU): A General Overview[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2003, 64(2—3): 93—112.
- [11] HANAN T, MOHAMED C, LÓPEZ F A. Environmental Impact and Management of Phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377—2386.
- [12] LU X, LI L Y, WANG F. Radiological Hazards of Coal and Ash Samples Collected from Xi' an Coal-fired Power Plants of China[J]. Environmental Earth Sciences, 2012, 66(7): 1925—1932.
- [13] PUAD H A M, NOOR M Y M. Behaviors of ^{232}Th , ^{238}U , ^{228}Ra and ^{226}Ra on Combustion of Crude Oil Terminal Sludge[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004, 73(3): 289—305.
- [14] WENNRICH R, MATTUSCH J, MORGENSTERN P. Characterization of Sediments in an Abandoned Mining Area: A Case Study of Mansfeld Region, Germany[J]. Environmental Geology, 2004, 45(6): 818—833.
- [15] BEITOLLAHI M M, GHIASSI-NEJAD M. Concentrations of Natural Radionuclides in Imported Mineral Substances[J]. Environment International, 2001, 26(7—8): 557—560.
- [16] HUCK P M, MCCLYMONT G L, SCHWARTZ F W. Modelling of Radium-226 Leaching from Barium- Radium Sulfate Sludge[J]. Waste Management, 1989, 9(3): 157—163.
- [17] ZHUO W, IIDA T, YANG X. Occurrence of ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra and U in Groundwater in Fujian Province, China[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2001, 53(53): 111—120.
- [18] SILL C W. Determination of Radium-226 in Ores, Nuc-

- lear Wastes and Environmental Samples by High-Resolution Alpha Spectrometry[J]. *Nuclear & Chemical Waste Management*, 1987, 7(3-4): 239—256.
- [19] KURUC J, STRIŠOVSKÁ J, GALANDA D. Secondary Ion Mass Spectrometry and Alpha-Spectrometry of Electrodeposited Thorium Films[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2012, 292(3): 973—981.
- [20] TZORTZIS M, TSERTOS H, CHRISTOFIDES S. Gamma Radiation Measurements and Dose Rates in Commercially-used Natural Tiling Rocks (Granites)[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2003, 70(3): 223—235.
- [21] 陆健. 南京市常用建筑材料放射性分析与评价[D]. 南京: 南京师范大学, 2012.
LU Jian. Analysis and Evaluation of The Radioactivity within Common Construction Materials in Nanjing[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2012.
- [22] SONG W, WANG X, WANG Q. Plasma-induced Grafting of Polyacrylamide on Graphene Oxide Nanosheets for Simultaneous Removal of Radionuclides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 17(1): 398—406.
- [23] EI-DIDAMONY H, GADO H S, AWWAD N S. Treatment of Phosphogypsum Waste Produced from Phosphate Ore Processing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244—245(2): 596—602.
- [24] RAHMAN S U, MATIULLAH M F. Measurement of Naturally Occurring/Fallout Radioactive Elements and Assessment of Annual Effective Dose in Soil Samples Collected from Four Districts of the Punjab Province, Pakistan[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2011, 287: 647—655.
- [25] BERETKA J, MATTHEW P J. Natural Radioactivity of Australian Building Materials, Industrial Wastes and by Products[J]. *Endoscopy*, 1985, 38(10): 1036—1039.
- [26] MESNIC N, SADI B, LI C. Application of Magnetic Nanoparticles for the Extraction of Radium-226 from Water Samples[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2013, 298(3): 1501—1509.
- [27] HÖLLRIEGL V, WEI B L, LEOPOLD K. Solubility of Uranium and Thorium from a Healing Earth in Synthetic Gut Fluids: A Case Study for Use in Dose Assessments[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(23): 5794—5800.
- [28] LARSON S L, BEDNAR A J, BALLARD J H. Characterization of A Military Training Site Containing 232 Thorium[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(7): 1015—1022.
- [29] PASTEFANOU C. Escaping Radioactivity from Coal-Fired Power Plants (CPPs) Due to Coal Burning and the Associated Hazards: A Review[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(3): 191—200.
- [30] ZHANG J, LIU C L. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes[J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2002, 54(6): 1051—1070.
- [31] TAGAMI K, UCHIDA S. Radium-226 Transfer Factor from Soils to Crops and Its Simple Estimation Method Using Uranium and Barium Concentrations[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(1): 105—114.
- [32] DRAGOVIĆ S, MIHAILOVIĆ N, GAJIĆ B. Heavy Metals in Soils: Distribution, Relationship with Soil Characteristics and Radionuclides and Multivariate Assessment of Contamination Sources[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 491—495.