

放射性核素 ⁹⁵Zr 在土壤中吸附的研究

赵希岳, 史建君, 刘立丽, 张永熙, 陈传群, 王寿祥

(浙江大学原子核农业科学研究所 农业部核农学重点开放实验室, 浙江 杭州 310029, E-mail: xyzhao@zju.edu.cn)

摘要: 应用同位素示踪技术, 研究了 ⁹⁵Zr 在小粉土、黄红壤、青紫泥和海泥中的吸附。结果表明, ⁹⁵Zr 进入淹水土壤之后, 将迅速地被土壤吸附而达到吸附平衡。不同土壤有不同的饱和吸附率, 就它们吸附 ⁹⁵Zr 能力来说, 海泥> 青紫泥> 小粉土> 黄红壤。还测定了吸附等温线。

关键词: 锆-95; 土壤; 吸附; 多步吸附

中图分类号: X591 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)05-0305-03

Adsorption of Radioactive Nuclide Zirconium-95 in Soils

ZHAO Xi-yue, SHI Jian-jun, LIU Li-li, ZHANG Yong-xi, CHEN Chuan-qun, WANG Shou-xiang

(Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Key Laboratory of Nuclear Agricultural Science, the Ministry of Agricultural, Hangzhou 310029 China, E-mail: xyzhao@zju.edu.cn)

Abstract: Isotopic tracer techniques were applied to study adsorption of zirconium-95 in different soils including paddy soil on powdery loam, red-yellow earth, paddy soil on blue purple clay and sea clay. The results showed that after zirconium-95 entered into the flood soil, the metal was quickly adsorbed by soil particles and reached the adsorption equilibrium. The saturate degrees of adsorption rate were different with various soils studied. Thus, the rank of the ability of zirconium-95 adsorbed, was found to be: sea clay, paddy soil on blue purple clay, paddy soil on powdery loam, red-yellow earth. The sorption isotherms of zirconium were determined in the present investigation.

Keywords: Zirconium-95; soil; adsorption; multi-step sorption

随着对环境问题认识与研究的深入, 人们发现由于自然界与人类社会诸多因素的变化, 环境质量呈现偏离稳态的“扰动”现象, 即所谓的“瞬态污染”(transient pollution)^[1]。突发性环境污染事故是其中最为剧烈的一种。这种突发性环境污染事故作为威胁人类健康、破坏生态环境的重要因素, 其危害制约着生态平衡及经济、社会的发展, 已成为全世界极为关注的问题之一。放射性污染是其中的一种重要表现形式。核试验的放射性沉降物和核燃料废物的 ⁹⁰Sr、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、¹³¹I 等放射性核素, 便是一些可能对环境产生危害的关键核素^[2-5]。

⁹⁵Zr 是核电站反应堆的主要裂变产物之一, 裂变产额高达 6.2%, 且具有高能 γ 辐射, 其对公众产生的内、外照射的危害已引起人们的高度重视^[6]。⁹⁵Zr 进入土壤后能迅速被土壤吸持和固定, 吸附量沿土壤的纵深垂直分布递减, 污染农业环境。本文研究了

⁹⁵Zr 在 4 种土壤中的吸附规律, 为探明水-土壤体系中 ⁹⁵Zr 的行为和制定有关安全标准提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试核素

⁹⁵ZrO₂ 由中国原子能研究院同位素所提供, 为粉末状固体, 放射性比活度为 $2.284 \times 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ (2000.6.20, 下同), 放化纯度大于 95%, 使用前用氢氟酸^[7]将其转化为 $1.233 \times 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 ⁹⁵ZrF₄ 溶液。除去过量的氢氟酸, 实验时再稀释到合适的比活度。

1.2 供试土壤

选用浙江省有代表性的 4 种土样: 小粉土 (取自浙江杭州华家池)、黄红壤和青紫泥 (取自浙江秦山) 以及海泥 (取自浙江宁波象山港)。土壤经风干、粉碎后过 30 目筛。土壤主要理化参数如表 1 所示。

1.3 供试器材

BH1244 型微机-多道一体化能谱仪 (北京核仪器厂生产), 80-2 型离心机, 10 mL 玻璃离心管, 25

收稿日期: 2000-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (批准号: 39970147)

作者简介: 赵希岳 (1965-), 男, 浙江大学原子核农业科学研究所博士研究生。

表 1 供试土壤的理化参数					
Table 1 Physical and chemical parameters of the soils studied					
编号	土壤	pH(水浸)	有机质/g·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	粘粒/%
1	小粉土	6.0	19.0	0.5	12.5
2	黄红壤	5.5	15.4	12.1	18.3
3	青紫泥	6.4	31.5	2.4	23.5
4	海泥	8.5	8.0	8.7	13.9

mL 三角玻璃瓶,振荡器(Edison U. S. A.)等。

1.4 试验设计

1.4.1 ⁹⁵Zr 在不同质量土壤中的吸附

在 84 只 10 mL 玻璃离心管中各加入 ⁹⁵ZrF₄ 水溶液 5.00 mL (比活度为 750 Bq·mL⁻¹),然后分别加入 500、300、100、50、20、10、0 mg 上述 4 种土壤(每种土壤 3 个重复)。使土壤处于淹水状态并摇匀,静置 0.5 h 后在 80-2 型离心机上以 2 000 r·min⁻¹ 转速离心 10 min,吸取上清液置于 20 mL 容量的塑料瓶中,再从中吸取 1.00 mL(3 个重复)置于前述塑料瓶中。在 BH1244 型微机-多道一体化能谱仪上作活度测定。

1.4.2 ⁹⁵Zr 在土壤中的吸附的平衡过程

在 108 只 10 mL 玻璃离心管中各加入 ⁹⁵ZrF₄ 水溶液 5.00 mL(比活度为 750 Bq·mL⁻¹),然后分别加入 100 mg 上述 4 种土壤(每种土壤 3 个重复)。摇匀后分别静置 0.5 h、1 h、2 h、8 h、24 h、72 h、120 h、192 h 和 336 h 取样。对所取样品进行离心、吸取上清液和活度测定,方法步骤同 1.4.1。

1.4.3 ⁹⁵Zr 在土壤中的吸附等温线

在 72 只 10 mL 玻璃离心管中分别加入比活度为 60、120、180、240、300、360 Bq·mL⁻¹ 的 ⁹⁵ZrF₄ 水溶液 5.00 mL(每种比活度各 12 只),然后再分别加入 100 mg 上述 4 种土壤(每种土壤 3 个重复)。摇匀后静置 12 h(温度为 25℃±1℃),测定土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附量。对样品的离心、吸取上清液和活度测定,方法步骤同 1.4.1。

1.4.4 ⁹⁵Zr 在土壤中的多步吸附

在 12 只 25 mL 玻璃三角瓶中加入 ⁹⁵ZrF₄ 水溶液各 5.00 mL (比活度 750 Bq·mL⁻¹),然后分别加入 100 mg 上述 4 种土壤(每种土壤 3 个重复)。此时土壤

处于淹水状态。在振荡器上振荡 8 h,然后转入 10 mL 玻璃离心管。离心、吸取上清液、活度测定,方法步骤同 1.4.1。重新加入上述 ⁹⁵ZrF₄ 水溶液 5.00 mL,摇匀后倒回原玻璃三角瓶中。此过程重复 6 次。

2 结果与讨论

2.1 ⁹⁵Zr 在不同质量土壤中的吸附

从表 2 可以看出:(1)在同样的 ⁹⁵Zr 比活度情况下,海泥的吸附率最强,其吸附率大小顺序为:海泥>青紫泥>小粉土>黄红壤。(2)随着土壤量的增加,土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附率也相应增加。在 500 mg(固液比 1:10)土壤量时,海泥对 ⁹⁵Zr 的吸附率高达 96.9%,青紫泥、小粉土和黄红壤的吸附率也分别达到了 90.8%、87.2%和 83.6%。表明这 4 种土壤对水体中的 ⁹⁵Zr 具有较强的吸附作用,且吸附速度较快。

2.2 ⁹⁵Zr 在土壤中的吸附平衡过程

随着时间的延长,土壤中 ⁹⁵Zr 的吸附率不断增加,经过一定时间后,达到吸附平衡,试验结果见表 3。

结果显示:(1)在土壤与水的质量比为一定时,土壤中 ⁹⁵Zr 的吸附率随着时间的延长而增加,并达一饱和值,这表明已达吸附平衡。4 种土壤的吸附率各不相同,其数值的大小与土壤的种类和性质有关^[8]。在土/水质量比为 0.02 的实验条件下,经过 336 h 的静置吸附,海泥对 ⁹⁵Zr 的吸附率达 98.0%,青紫泥为 93.1%,小粉土为 91.7%,黄红壤为 87.4%;(2)土壤对 ⁹⁵Zr 具有很强的吸附作用,在处理 0.5 h,海泥就吸附了水体中 71.2%的 ⁹⁵Zr,青紫泥吸附了 55.6%,黄红壤吸附了 42.6%,小粉土吸附了 48.7%;经 1 h

表 2 土壤用量对 ⁹⁵Zr 吸附率的影响(%)

Table 2 Effects of soils amount used on adsorption rate of ⁹⁵Zr(%)

土壤种类	土壤量/mg					
	500	300	100	50	20	10
小粉土	87.2	78.4	48.7	32.7	23.7	18.2
黄红壤	83.6	74.2	42.6	30.1	19.8	15.7
青紫泥	90.8	88.1	55.6	43.5	31.7	23.8
海泥	96.9	90.5	71.2	52.8	39.3	29.6

表 3 土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附平衡过程(%)

Table 3 Balance process of adsorption of soil on ⁹⁵Zr (%)

土壤	处理时间/h									
	0	0.50	1	2	8	24	72	120	192	336
小粉土	0	48.7	55.4	62.6	70.3	76.8	85.3	91.0	91.5	91.7
黄红壤	0	42.6	50.1	57.8	65.6	72.1	79.0	86.5	87.3	87.4
青紫泥	0	55.6	62.3	70.7	78.5	84.3	91.3	92.6	92.9	93.1
海泥	0	71.2	79.9	87.6	95.9	96.9	97.4	97.7	97.9	98.0

后均超过了 50% ,分别达到 79. 9% 、62. 3% 、50. 1% 和 55. 4% 。

2. 3 ⁹⁵Zr 在土壤中的吸附等温线

以 lg *Q* 对 lg *At* 作图即得 ⁹⁵Zr 的吸附等温线。其中 *Q* 为单位质量土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附量, *At* 为吸附平衡时溶液中的 ⁹⁵Zr 的比活度。图 1 显示,在试验的浓度范围内,4 种土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附服从 Freundlich 吸附等温式^[5]。

2. 4 ⁹⁵Zr 在土壤中的多步吸附

从表 4 可以看出,随着吸附次数的增加,土壤中 ⁹⁵Zr 的吸附率呈缓慢增加,变化范围较小,海泥、青紫泥、黄红壤和小粉土的变化范围分别为 96. 0%—98. 2%、89. 3%—93. 5%、86. 2%—88. 0% 和 86. 4%—92. 0%。表明一次吸附已接近吸附饱和。

图 1 ⁹⁵Zr 在土壤中的吸附等温线

Figure 1 The sorption isotherms of ⁹⁵Zr in soils

3 结论

(1) 4 种土壤对水溶液中的 ⁹⁵Zr 吸附很强,且很快,吸附率随着时间延长而增加,不同的土壤有不同的吸附率。4 种土壤中海泥对 ⁹⁵Zr 的吸附能力最强,其吸附率达到 98% 。

(2) 随着土壤量的增加,土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附率也相应增加。

表 4 ⁹⁵Zr 在土壤中的多步吸附(%)

Table 4 Multi - step sorption of ⁹⁵Zr in soils(%)

土壤	吸附次数 Sorption step					
	1	2	3	4	5	6
小粉土	86. 4	88. 7	89. 4	91. 8	91. 6	92. 0
黄红壤	86. 2	86. 0	87. 1	87. 5	87. 8	88. 0
青紫泥	89. 3	92. 1	92. 9	92. 7	93. 2	93. 5
海泥	96. 4	96. 0	97. 4	96. 6	97. 5	98. 2

(3) 在试验的浓度范围内,4 种土壤对 ⁹⁵Zr 的吸附服从 Freundlich 吸附等温式^[5]。

(4) 随着吸附次数的增加,土壤对水体中 ⁹⁵Zr 的吸附率变化不大。

参考文献:

[1] Beck MB. Transient pollutionevents; cuite risks to the aqantic environ ment[J]. *Wat Sci & Tech*, 1996, **33**(2): 1 - 15.

[2] 徐寅良,等. ¹³⁷Cs 在水 - 吸附剂体系中的行为[J]. 核农学报, 2000, **14**(4): 234 - 240.

[3] 陈传群,等. ¹³⁴Cs 在水 - 土体系中的行为[J]. 浙江农业大学学报, 1991, **17**(4): 347 - 354.

[4] 张永熙,等. ⁸⁹Sr 在土壤中吸附的研究[J]. 浙江农业大学学报, 1990, **16**(4):412 - 416.

[5] 叶明吕,等. 放射性核素 ¹³⁷Cs 在石湖峪和阳坊花岗岩上的吸附与迁移特性的研究[J]. 核技术, 1996, **19**(3): 176 - 181.

[6] F Ward Whicker, Vincent Schultz, Radioecology: Nuclear Energy and the Environment, Volume I, CRC Press, Inc. 1982, 155.

[7] 陈寿椿. 重要无机化学反应(第三版)[M]. 上海 :上海科学技术出版社, 1994. 1 018 - 1 036.

[8] 库兹涅佐夫. 蔡著先译. 水质放射性污染净化原理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 236 - 239.

[9] Rhodes D W. *Soil Sci, Soc Am*, 1957, **21**(4): 389 - 390.

[10] Galeriu D, Niculac C, Mateescu Gh. Radioecological model for radio caesum in shallow Lakes[J]. *Radiation Protection DAsimctry*, 1997, **73** (1 - 4): 177 - 180.

[11] Kirehner G. Applicability of compartamental models for simulating the transport to radionuelides in soil[J]. *Journal of Environmental RA dioactivitym*, 1998, (3): 339 - 352.