

^{95}Zr 在土壤中的淋溶和迁移分布

邵敏¹, 赵希岳², 蔡志强², 李定龙¹, 冯俊生¹, 王寿祥³

(1.江苏工业学院环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2.江苏工业学院化学化工学院, 江苏 常州 213164; 3.浙江大学原子核农业科学研究所, 杭州 310029)

摘要:采用模拟土柱法研究了 ^{95}Zr 在2种淹水土壤(小粉土、红黄壤)中的淋溶和垂直迁移。结果表明:(1)淋溶后收集到的全部淋溶液中 ^{95}Zr 的含量较少,小粉土淋溶液中 ^{95}Zr 为总活度的3.05%,黄红壤淋溶液中 ^{95}Zr 为总活度的3.00%;(2)滞留于土壤中的 ^{95}Zr 绝大部分分布在土壤表层0~1.0 cm范围内,小粉土中有67.80%~80.18%的 ^{95}Zr 滞留于0~1.0 cm土层范围内,黄红壤中有74.05%~86.95%的 ^{95}Zr 滞留于0~1.0 cm土层范围内;(3)土壤中 ^{95}Zr 比活度与距土壤表层深度分布呈单项指数规律。

关键词: ^{95}Zr ;淋溶;迁移与分布;放射生态学

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)05-0895-04

Leaching and Vertical Transference of Zirconium-95 in Soils

SHAO Min¹, ZHAO Xi-yue², CAI Zhi-qiang², LI Ding-long¹, FENG Jun-sheng¹, WANG Shou-xiang³

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. School of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 3. Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The leaching characteristics and vertical transference of radioactive nuclide zirconium-95 in two representational soils (paddy soil, yellow-red earth) were studied with soil-pole simulation installation. The results showed that: (1) The specific activity of zirconium-95 in collected leachate was low after passing through soil column. The amount of zirconium-95 in leachate of paddy soil was 3.05%, and yellow-red earth was 3.00%. (2) In paddy soil and yellow-red earth, 67.80%~80.18% and 74.05%~86.95% radioactivity of zirconium-95 was concentrated in the 0~1.0 cm upper layer soils respectively, which illustrated that most of zirconium-95 remained in the surface soils. (3) The specific activity of zirconium-95 in soil present was an individual exponential declining with depth of soil.

Keywords: ^{95}Zr ; leaching; transference and distribution; radioecology

核电在我国近期内将有较快的发展, ^{95}Zr 是压水堆核电站的主要放射性液态流出物。土壤是环境链中基础的一环,它自然成为研究放射性污染物在环境中行为的重要对象。有关放射性污染物,比如 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等在土壤中的行为特性前人已做了较多的研究^[1-4],有关 ^{95}Zr 的研究报道则主要集中在核事故后的环境监测和评价^[5-6]。

本试验在实验室内采用PVC(polyvinyl chloride, 聚氯乙烯)管土柱法,运用模拟污染物示踪技术研究 ^{95}Zr 在土壤中的垂直迁移和在土壤-淋溶水系统中的消长与分配,为评价其对农业生态环境的影响提供

基础资料,为制定有关安全标准提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试核素

$^{95}\text{ZrO}_2$ 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 $1.142\times 10^8 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (2001.03.19),放化纯度大于95%,使用前用氢氟酸^[7]将其转化为 $6.165\times 10^6 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $^{95}\text{ZrF}_4$ 溶液供试验用。

1.1.2 供试土壤

选用浙江省有代表性的2种土壤:小粉土(取自浙江大学华家池校区实验农场)、黄红壤(取自浙江秦山核电厂下风向6 km范围)。土壤经风干、粉碎后30目过筛。其主要理化参数参见文献[8]。

1.1.3 试验正己烷装置

采用室内柱状淋溶试验正己烷方法。试验正己烷

收稿日期:2009-09-28

基金项目:国家自然科学基金项目(39970147);江苏省环境保护厅项目(2003076)

作者简介:邵敏(1976—),女,江苏徐州人,硕士,讲师,主要从事环境污染防治和环境评价方面的研究。

E-mail: hj_shao@em.jpu.edu.cn

装置主体如图 1 所示。淋溶柱采用 PVC 管(长 25 cm、直径 4 cm、管壁厚 1 mm)制成,上端敞口,下端封口并开孔,填料后按顺序将其安放并固定于特制的架子上,每个圆管下面放一塑料杯承接淋溶水样。

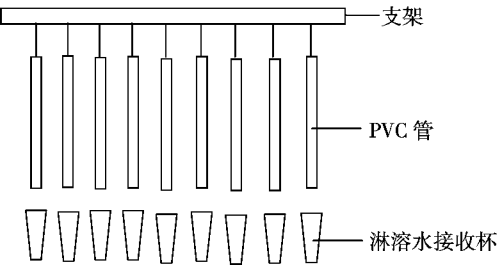


图 1 淋溶装置示意图
Figure 1 Sketch map of leaching installation

1.2 试验方法

在 54 只上述 PVC 管中分别装入小粉土、黄红壤各 200 g(小粉土、黄红壤各 27 只;每种土壤 3 个重复),土柱长约 17.5 cm。装土后用适量蒸馏水灌水沥滤、压实,并观察和控制各装置的淋溶速率。由于土壤物理性质的差异,淋溶速率只控制在每种土壤大致相同,并分别测定各土柱的淋溶速率。静置 24 h 后,在处于淹水(水深约 5 cm)状态下的 PVC 管中小心一次性各灌入 ⁹⁵Zr 水溶液 4.0 mL,比活度为 337.85 Bq·mL⁻¹,用玻璃棒谨慎搅匀。淋溶水按下述时间间隔收取:0.5、1、4、12、24、72、120、168 和 216 h;在整个试验期间适时加水,以保持土柱处于淹水状态和淋溶的连续性。

试验于 2001 年 4 月上旬在室内进行;试验期间室温为 11~20 ℃。

1.3 采样

最后一次收集淋溶水后,称取总的淋溶水量。再将淋溶柱置于室外晒干(风干),沿纵向以 0.5、0.5、0.5、0.5、0.5、3、3、3、3、3 cm 分 10 段横向切割,然后置于 80 ℃下烘干至恒重。

1.4 测量方法

从收集的淋溶水中吸取 10.0 mL(每个样品取 3 个重复)、切割下的土壤经研碎后称取 5.0 g 置于测样杯

中,所有样品均在 BH1224 型微机多道一体化能谱仪上按文献[9]中的测量方法,测其放射性活度,测量结果经探测效率、衰变等校正后换算成样品的比活度,测量的相对标准偏差控制在 5%以内。

2 结果与讨论

2.1 淋溶水中 ⁹⁵Zr 的含量及变化动态

2 种土壤淋溶水中 ⁹⁵Zr 的比活度动态见表 1,结果显示淋溶水中 ⁹⁵Zr 的含量较少,在淋溶 4 至 168 h 内,小粉土中 ⁹⁵Zr 含量略高于黄红壤;全部淋溶水中 ⁹⁵Zr 的含量占原始引入量的比率为:小粉土中 ⁹⁵Zr 为 3.05%,黄红壤中 ⁹⁵Zr 为 3.00%。从动态变化看,小粉土和黄红壤的淋溶水中 ⁹⁵Zr 的比活度开始时呈增加趋势,至 120 h 左右时达最大值后又逐渐降低。

分析其原因,由于 ⁹⁵Zr 系由土表水引入,随着淋溶,⁹⁵Zr 很快被土壤吸附并随着吸附量的增大达到饱和值,致使淋溶水中 ⁹⁵Zr 的量增加并达到一最大值。由于 ⁹⁵Zr 系一次性引入,随着模拟灌溉淋溶的持续,土表水中 ⁹⁵Zr 的量也逐渐降低,故淋溶水中 ⁹⁵Zr 的量也呈下降趋势。此外,2 种土壤中小粉土的吸附率稍小于黄红壤的吸附率,故小粉土的淋溶水中 ⁹⁵Zr 的量略大于黄红壤的淋溶水中 ⁹⁵Zr 的量。表明淋溶水中 ⁹⁵Zr 含量的大小与土壤的物理性质、吸附特性有直接的关系。随着总的淋溶水量的增加,被淋溶下的 ⁹⁵Zr 的总量变化不明显,表明 ⁹⁵Zr 一旦被土壤吸附,则不易被解吸^[10-12]。

2.2 ⁹⁵Zr 在土壤中的含量及垂直分布

从表 2、表 3 结果可见,经淋溶后,整个土壤柱内均含有 ⁹⁵Zr,表明经水淋溶后,⁹⁵Zr 能够随水流向下层迁移;但它们在土壤柱内的分布并不是均匀的,绝大部分滞留于表层土中。小粉土中有 67.80%~80.18%的 ⁹⁵Zr 滞留于 0~1.0 cm 土层范围内,黄红壤中有 74.05%~86.95%的 ⁹⁵Zr 滞留于 0~1.0 cm 土层范围内。表明黄红壤对 ⁹⁵Zr 的吸附能力略强于小粉土对 ⁹⁵Zr 的吸附能力,因而小粉土中的 ⁹⁵Zr 向深层迁移稍多,滞留于表层中的量相对较少。

表 1 淋溶水中 ⁹⁵Zr 比活度的变化动态(蒸馏水淋溶)(Bq·mL⁻¹)
Table 1 The distribution of ⁹⁵Zr in leaching water (leached by distilled water)(Bq·mL⁻¹)

土壤 soil	处理时间 treatment of time								
	0.50 h	1 h	4 h	12 h	24 h	72 h	120 h	168 h	216 h
小粉土 ^① silt-loamy soil	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.06	0.07	0.03	0.01
黄红壤 ^② yellowish red soil	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.02	0.01

注:①淋溶速率=(5.01±0.71)mL·h⁻¹,②淋溶速率=(4.42±0.55)mL·h⁻¹。

表 2 ^{95}Zr 在小粉土中的垂直分布($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 2 The vertical distribution of ^{95}Zr in silt-loamy soil($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$)

处理时间 time	土壤深度 depth of soil									
	0~0.5 cm	0.5~1.0 cm	1.0~1.5 cm	1.5~2.0 cm	2.0~2.5 cm	2.5~5.5 cm	5.5~8.5 cm	8.5~11.5 cm	11.5~14.5 cm	14.5~17.5 cm
0.5 h	798.45	192.52	51.32	39.40	23.70	12.74	5.67	0.00	0.00	0.00
1 h	740.40	198.65	56.36	40.18	23.95	28.96	12.27	8.72	0.00	0.00
4 h	731.31	233.94	51.67	42.94	25.27	22.20	12.02	10.24	2.04	0.48
12 h	739.68	289.84	57.70	48.79	27.85	19.46	11.69	5.35	1.58	1.15
24 h	724.47	271.69	56.21	44.04	30.17	19.65	8.92	6.98	2.88	2.75
72 h	715.87	288.81	71.91	34.89	27.16	16.84	7.17	6.96	3.42	2.60
120 h	715.20	368.35	68.03	41.15	16.53	15.25	7.61	6.54	3.38	2.49
168 h	705.88	307.45	72.82	54.88	28.09	20.46	15.25	8.12	3.65	2.67
216 h	708.05	208.14	71.01	49.15	36.92	27.75	24.42	13.8	3.96	2.36

表 3 ^{95}Zr 在黄红壤中的垂直分布($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 3 The vertical distribution of ^{95}Zr in yellowish red soil($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$)

处理时间 time	土壤深度 depth of soil									
	0~0.5 cm	0.5~1.0 cm	1.0~1.5 cm	1.5~2.0 cm	2.0~2.5 cm	2.5~5.5 cm	5.5~8.5 cm	8.5~11.5 cm	11.5~14.5 cm	14.5~17.5 cm
0.5 h	875.58	125.08	19.71	9.28	7.24	7.29	4.27	0.00	0.00	0.00
1 h	864.97	274.86	32.63	18.64	10.41	11.08	5.32	1.51	0.43	0.00
4 h	865.21	217.19	47.86	28.84	20.85	15.55	11.54	8.24	4.51	1.91
12 h	858.03	278.87	38.14	30.21	21.62	18.00	10.48	9.32	2.61	1.16
24 h	829.18	224.52	64.84	49.14	29.69	31.74	24.95	6.08	2.65	1.87
72 h	870.60	304.54	32.25	9.32	7.28	7.52	4.68	4.31	2.08	1.76
120 h	843.17	210.97	47.85	25.6	8.67	5.41	3.85	2.21	1.03	0.89
168 h	659.34	510.69	39.70	26.06	16.01	16.19	8.72	5.22	3.07	2.19
216 h	874.85	194.26	54.97	45.39	26.31	22.82	11.91	7.49	2.41	2.60

^{95}Zr 在潮湿土壤中的行为,很大程度上取决于土壤的水分状况。在淋溶情况下,其总的水流方向向下,于是 ^{95}Zr 在 PVC 管中的迁移可视为由上向下流动的水流引起 ^{95}Zr 向下移动和 ^{95}Zr 在土壤中因浓度不均匀引起的扩散(总趋势亦是引起 ^{95}Zr 向下移动)两过程所引起。由于土壤对 ^{95}Zr 的吸附较强,前一过程只能引起极少量的 ^{95}Zr 的移动;第二个过程主要表现在 ^{95}Zr 在土壤液中的扩散及被土壤颗粒吸附和解吸所控制的扩散,这也是一个较慢的过程。因此,总的说,淋溶水中 ^{95}Zr 的量是极少的^[13]。

由于供试土壤对 ^{95}Zr 的吸附能力较强,势必降低 ^{95}Zr 在土壤中的迁移率和淋溶水中的含量,从而使 ^{95}Zr 量随着土壤深度的增加而降低。对表 2、表 3 的数据进行指数回归分析,结果列于表 4、表 5。回归曲线分二个区段模拟,第一区段为 0~2.5 cm 土层,在此区段土壤中的放射性比活度呈快速下降趋势;第二区段为 2.5~17.5 cm 土层,在此区段土壤中的放射性比活度下降趋势就较为平缓。衰减速率常数的大小也反映

出下降速度的快慢。

由表 4、表 5 结果可见,从动态变化看,随着时间的增加,黄红壤中 ^{95}Zr 的下降速率常数大于小粉土中 ^{95}Zr 的下降速率常数,说明黄红壤中 ^{95}Zr 量的下降快于小粉土。这是由于土壤对 ^{95}Zr 的吸附能力与土壤的 pH 值、有机质、阳离子交换量、粘粒含量及土壤中的电荷等诸多因素有关。土壤 pH 值(pH 值增加,吸附量增加)、土壤电荷(土壤吸附离子的多少决定于所带电荷的数量)、有机质含量(高的有机质含量有利于土壤吸附离子)、CEC 和土壤颗粒表面积(粘粒含量高,土壤表面积大)越大,对 ^{95}Zr 的吸附能力就越强,其中相当一部分因素又是相互影响的,这些因素综合作用的结果决定了土壤对 ^{95}Zr 的吸附能力的强弱。黄红壤属粘性土壤,具有较高的 CEC 和土壤颗粒表面积,因而土壤电荷也较小粉土高,决定了它们对 ^{95}Zr 有较强的吸附能力,而小粉土的吸附能力相对较弱。随着淋溶试验时间的延长, ^{95}Zr 在土壤中的垂直分布的变化不明显,表明 ^{95}Zr 一旦被土壤吸附,则不易被解吸^[14-16]。

表 4 ⁹⁵Zr 在小粉土中垂直分布的回归方程
Table 4 The regressive equation for vertical distribution
of ⁹⁵Zr in silt-loamy soil

处理 时间 time	土壤层 soil layer(0~2.5 cm)		土壤层 soil layer(2.5~17.5 cm)	
	回归方程 regression equation	R ²	回归方程 regression equation	R ²
0.5 h	y=1 249.2e ^{-0.862 1x}	0.916 2	y=1 639.4e ^{-0.809 6x}	1.000 0
1 h	y=1 209.7e ^{-0.846 1x}	0.933 1	y=973.2e ^{-0.600 1x}	0.941 7
4 h	y=1 242.1e ^{-0.842 6x}	0.919 2	y=9 244.5e ^{-0.944 2x}	0.910 1
12 h	y=1 354.5e ^{-0.834 1x}	0.923 3	y=2 136.8e ^{-0.765 9x}	0.971 8
24 h	y=1 255.5e ^{-0.817 7x}	0.912 0	y=360.2e ^{-0.906 3x}	0.940 8
72 h	y=1 437.8e ^{-0.865 7x}	0.949 6	y=213.8e ^{-0.447 7x}	0.939 3
120 h	y=1 925.2e ^{-0.972 7x}	0.971 4	y=200.6e ^{-0.443 6x}	0.969 8
168 h	y=1 386.6e ^{-0.817 1x}	0.954 5	y=617.1e ^{-0.550 3x}	0.976 1
216 h	y=244.7e ^{-0.700 2x}	0.952 3	y=244.7e ^{-0.700 2x}	0.952 3

表 5 ⁹⁵Zr 在黄红壤中垂直分布的回归方程
Table 5 The regressive equation for vertical distribution
of ⁹⁵Zr in yellowish red soil

处理 时间 time	土壤层 soil layer(0~2.5 cm)		土壤层 soil layer(2.5~17.5 cm)	
	回归方程 regression equation	R ²	回归方程 regression equation	R ²
0.5 h	y=1 662.3e ^{-1.219 2x}	0.908 8	y=180.5e ^{-0.534 9x}	1.000 0
1 h	y=2 177.0e ^{-1.153 1x}	0.939 3	y=9 568.3e ^{-1.100 7x}	0.986 6
4 h	y=1 515.2e ^{-0.947 0x}	0.921 8	y=385.3e ^{-0.507 2x}	0.951 9
12 h	y=1 598.9e ^{-0.958 5x}	0.889 6	y=1 359.9e ^{-0.687 4x}	0.930 8
24 h	y=1 302.3e ^{-0.817 9x}	0.924 9	y=4 190.0e ^{-0.790 6x}	0.949 6
72 h	y=2 841.8e ^{-1.305 5x}	0.942 7	y=69.1e ^{-0.371 5x}	0.948 5
120 h	y=2 102.7e ^{-1.126 4x}	0.981 5	y=109.0e ^{-0.492 8x}	0.967 7
168 h	y=2 021.9e ^{-1.041 1x}	0.891 0	y=310.3e ^{-0.504 5x}	0.990 8
216 h	y=1 294.3e ^{-0.846 2x}	0.905 6	y=768.4e ^{-0.594 2x}	0.932 5

3 结论

(1)进入淹水土壤表层的⁹⁵Zr 将发生向下迁移;淋溶水中⁹⁵Zr 含量的大小与土壤的吸附特性有直接的关系。供试的 2 种土壤对⁹⁵Zr 均有较强的吸附能力,故淋溶水中⁹⁵Zr 的含量较少。

(2)进入淹水土壤的⁹⁵Zr,绝大部分滞留于表层土壤中,小粉土中有 67.80%~80.18%的⁹⁵Zr 滞留于 0~1.0 cm 土层范围内,黄红壤中有 74.05%~86.95%的⁹⁵Zr 滞留于 0~1.0 cm 土层范围内。回归分析表明,滞留于土壤中的⁹⁵Zr 的比活度随深度按单项指数规律衰减。

参考文献:

[1] Whicker F W, Schultz V. Radioecology: Nuclear energy and the environment[M]. Volume I, Florida: CRC Press, Inc., 1982: 155.
[2] 王寿祥, 张永熙, 胡秉民, 等. 镉-89 在模拟水稻田的动力学行为[J]. 生态学报, 1994, 14(2): 207-211.
WANG Shou-xiang, ZHANG Yong-xi, HU Bing-min, et al. The kinetic behaviour of ⁸⁹Sr in the simulation paddy[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1994, 14(2): 207-211.
[3] Chao J H, Chiu C Y, Lee H P. Distribution and uptake of ¹³⁷Cs in relation to alkali metals in a perhumid montane forest ecosystem[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, 66(10): 1287-1294.
[4] Wei G X, Wang Y B, Wang Y L. Using ¹³⁷Cs to quantify the redistribution of soil organic carbon and total N affected by intensive soil erosion in the headwaters of the Yangtze River, China[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, 66(12): 2007-2012.
[5] Sergey V F, Rudolf M A, Mikhail I B, et al. An extended critical review of twenty years of countermeasures used in agriculture after the Chernobyl accident[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 383(1-3): 1-24.
[6] 史建君, 李星云. ⁹⁵Zr 在鱼-海水-底泥模拟生态系统中的迁移与分布[J]. 生态学报, 2003, 23(2): 330-335.
SHI Jian-jun, LI Ming-yun. Migration and distribution of ⁹⁵Zr in a sim-

ulated marine fishes sea water sediment ecosystem[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(2): 330-335.
[7] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 第三版. 上海: 上海科学技术出版社, 1994: 1018-1036.
CHEN Shou-chun editor. Important inorganic chemical reactions[M]. 3rd edition. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1994: 1018-1036.
[8] 赵希岳, 史建君, 刘立丽, 等. 放射性核素⁹⁵Zr 在土壤中吸附的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 305-307.
ZHAO Xi-yue, SHI Jian-jun, LIU Li-li, et al. Study on adsorption of radioactive nuclide zirconium-95 in soils[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2001, 20(5): 305-307.
[9] Liu L L, Shi J J, Zhao X Y, et al. Dynamics of transfer and distribution of ⁹⁵Zr in the broadbean soil ecosystem[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2005, 80: 217-223.
[10] 王 云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 74-90.
WANG Yun, WEI Fu-sheng. Soil environment element chemistry[M]. Beijing: Chinese Environment Science Press, 1995: 74-90.
[11] Mosulishvili L M, Shoniya N I, Katamadze N M, et al. Environmental radionuclide distribution in the Republic of Georgia after the chernobyl catastrophe[J]. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 1994, 49: 1, 135-139.
[12] Shi J J, Guo J F, Chen H. Dynamics of ⁹⁵Zr in the rice/water/soil system [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, 56: 735-740.
[13] 熊 毅, 陈家坊. 土壤胶体-第三册: 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
XIONG Yi, CHEN Jia-fang. Soil colloid-volume 3: The property of the soil colloid[M]. Beijing: Science Press, 1990.
[14] Kirchner G. Applicability of compartmental models for simulating the transport to radionuclides in soil[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1998(3): 339-352.
[15] Thiessen K M, Hoffman F O, Rantavaara A, et al. Environmental models undergo international test[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(8): 358A-363A.
[16] Zhao X Y, Cai Z Q, Gong F H, et al. Transference kinetics of ⁶⁰Co in an aquatic-terrestrial ecosystem[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2008, 19(4): 213-217.