

影响,半衰期是有较大变化的,消失规律也可能按二级、半级、零级和 Michaelis-Menton 动力学规律消失。

正因为上述这些原因,按一级反应动力学得到的计算值与实际值会有误差。如果能对某种农药在某种土壤中的行为进行反复研究,测得比较准确的半衰期,并确定符合一级反应动力学,那末这种计算值对实际值的误差就会减少很多,从而使预测预报工作做得更好。

主要参考文献

- [1] *Organic Pesticides in the Environment*, Ed. Robert Gould, P.122-131, American Chem. Soc. Pub., Washington D. C. 1966.
- [2] Pesticides, 3rd International Congress of Pesticide Chemistry, Helsinki, 1974, West Germany, Stuttgart Thieme, 1975.
- [3] Robert L. Metcalf, *Advances in Environment Science*, Vol. 5, Ed. by J. N. Pitts and R. L. Metcalf, John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
- [4] 后藤真康,农业および园艺,1973年1号,編集发行人及川伍三治,想即出版社,株式会社养贤堂(东京都文京区).
- [5] 金沢纯,农业および园艺,1971年11.12号.
- [6] Dominique Ambrosi, P. C. Kearney & J. A. Macchia. *J. Agr. Food Chem.*, **25** (2), 342 (1977).
- [7] 川原哲城,植物防疫,1973年 **27**(10),402-406,发行人远藤武雄,日本植物防疫协会编
- [8] 高瀬巖,植物防疫,1976年, **30** (8), 302-306.
- [9] 楸塚昭三,植物防疫,1973年, **27**(10), 407-413.

天然放射性元素在腐植酸原料中的分布和变化

马玉琴 袁群茂 杨磊 于明珠
路敦柱 刘正梅 史洪林 梁金虎

(中国科学院生物物理研究所)

一、概 况

腐植酸类肥料是一种功效多、肥效高的天然有机化肥,现已在全国各地普遍推广使用。这种肥料是由腐植酸含量较高的泥炭、褐煤和风化煤等为原料制成的,也有的不经化学加工就直接上地的。腐植酸是在成煤和煤类风化过程中逐渐形成的,它的主要成分为羟基芳香族羧酸的复杂混合物。是一种具有亲水性的胶体物质,有较大的吸附表面和较强的离子交换性能^[1]。

腐植酸原料中的铀、钍和镭是天然放射性元素,主要是以络合物形式存在;而⁴⁰K、⁸⁷Rb和²¹⁰Pb等化学性质活泼的元素也常被腐植酸

胶粒吸附沉淀,因此增加了腐肥的放射性含量。据报导^[2,3]大多数煤、石油、油页岩工业矿床都含有铀,美国某些劣质煤中铀含量为0.005—0.1%,瑞典泥炭中铀达到900ppm,苏联泥炭中铀为 $9.0 \times 10^{-4}\%$ 。虽然早在本世纪初就发现煤中有天然放射性元素的富集,但直到最近才注意到由用煤所带来的污染。在有些情况下,由烧煤和石油电厂所释放到大气中的放射性灰尘,其所占最大允许浓度的份额要比核反应堆还大^[4]。英国每克煤含²²⁶Ra $0.05—0.3 \times 10^{-12}$ 居里,所以认为烧煤是氡污染的主要来源。因此,研究天然放射性元素在腐肥及其原料中的分布和变化规律,掌握其放射水平和涨落趋势是腐肥应用中要解

决的一个实际问题。从 1975—1978 年我们对我国主要腐肥原料中的天然放射性进行调查,开展了一些研究工作。本文主要讨论几种常用原料的放射性水平和含量。

二、天然放射性元素的分布

一切有生命的和无生命的物质中,都存在着天然放射性元素,而且在宇宙中放射性同位素的分布是不变的。大多数地区天然放射性的水平都在一个相当窄的范围内变化,但在某些区域由于存在着异常高浓度的放射性矿床,致使其放射性水平比一般正常水平要高的多。我国几种常见的腐植酸原料的放射性水平也服从类似的变化规律,见表 1。由图 1 可见,四个地区腐肥的放射性水平大致在同一数量级范围内波动,无明显地区差异。

表 1 腐肥原料的放射性强度

种 类	总 α 放射性 ($\times 10^{-12}$ 居里/ 克·干)	总 β 放射性 ($\times 10^{-11}$ 居里/ 克·干)
煤 矸 石	10.77	7.37
风 化 煤	5.68	6.00
油 页 岩	7.60	7.16
泥 炭	3.35	3.00
褐 煤	2.77	2.76
磷 肥	14.12	16.62

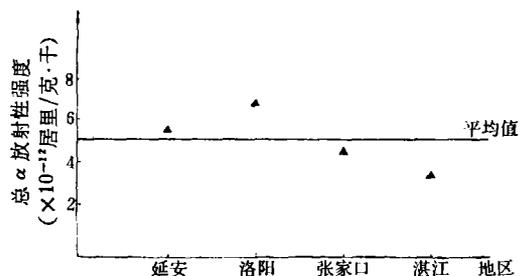


图 1 四个地区腐肥原料总 α 放射性强度的比较

应该指出,腐肥的放射性强度略高于土壤,其中 α 放射性强度相当于土壤值的 1—4 倍, β 放射性强度则相近。这就说明腐肥原料中有较高的天然放射性元素存在,见表 2。

表 2 腐肥原料和土壤总放射性的比值

地 区	总 α 比值 = $\frac{\text{腐肥原料}}{\text{土壤}}$	总 β 比值 = $\frac{\text{腐肥原料}}{\text{土壤}}$
河北	1.48	1.28
山西	3.04	1.10
北京	3.90	1.90
广东	1.02	1.10

三、天然放射性元素的含量

天然放射性元素主要系指铀、钍、钷。除此而外尚有 ^{40}K 、 ^{87}Rb 和 ^{210}Pb 等。

1. 铀

腐肥原料中铀的分布是和它的物化特性紧密相联系的。铀的六价化合物易溶于水,且易生成络合物。由于岩石的风化及雨水冲刷的结果,铀逐渐在沉积物中聚积;同时经过地下水的淋滤和抽提,造成铀在煤和油页岩中的沉积。1956 年 Breger 指出了高丰度的铀与高含量的腐植酸之间的关系,并用以下方式说明铀在腐肥中富集的机理^[5]:

第一,受有机还原介质影响,铀从可溶的铀酰离子 (UO_2^{2+}) 还原为不溶性的四价铀 (U^{4+}) 而沉淀下来。

第二,借助于腐植酸胶体微粒的吸附作用,形成铀的表面聚集。

第三,当铀酰离子与煤接触时就和腐植酸分子形成稳定的络合物。

根据 Breger 的分析,以离子交换形式存在的铀仅占煤中铀含量的 1.2%,大部分铀估计是以有机络合物形式存在。表 3^[6]介绍了各类岩石铀含量,泥炭和油页岩中铀的含量较高。

我们采用乙醚萃取—荧光比色法^[7]对腐肥原料中铀含量进行了测定。分析结果表明:延安、洛阳、张家口和湛江四个地区的腐肥原料,都含有天然铀,检出率为 100%,平均值为 $3.36 \times 10^{-4}\%$,其水平和表 3 文献相符,见表 4。其中以风化煤和油页岩稍高,泥炭较低。但都低于磷肥铀含量,相差大约 10

表3 铀含量文献值^[6]

种 类	铀含量(%)
地壳	3×10^{-4}
岩浆岩	$3.0 \times 10^{-7} - 1.8 \times 10^{-4}$
沉积岩:	
粘土和页岩	3.2×10^{-4}
俄罗斯陆台粘土	4.1×10^{-4}
北美陆台粘土	3.2×10^{-4}
黑色油页岩	100×10^{-4}
泥 炭	9.0×10^{-4}

表4 几种腐肥原料中铀含量

种 类	铀($\times 10^{-4}\%$)	
	极限值	平均值
油页岩	1.3—10.4	5.85
风化煤	1.5—7.4	4.24
褐 煤	0.6—3.3	1.95
泥 炭	1.3—1.6	1.43
磷 肥	0.13—170	34.5

倍。

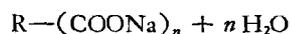
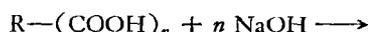
随着腐植酸含量的升高，铀的富集能力也相应增大。以风化煤为例，它含有原生腐植酸和再生腐植酸，含量达到30—60%，故铀含量也较高；象腐胺、腐钠这样的成品，肥铀含量分别可达到 $11.7 \times 10^{-4}\%$ 和 $15.0 \times$

$10^{-4}\%$ ，约比原料高4—5倍，接近磷肥的铀水平。掌握这一规律将有助于合理使用腐肥。

2. 镭

天然放射性元素镭 Ra，是铀和钍的子体。腐肥原料的镭主要来自铀、钍的 α -衰变。此外，原料煤的组份中通常含有4—5%的 Ca、Mg 氧化物，见表5。这样化学性质和 Ca、Mg 十分相似的 Ra，在成煤过程中也以微量形式转化迁移，形成在煤中的富积状态。

腐肥原料中镭的测定，我们采用硫酸钡(镭)沉淀法分离，然后在计数器上测其 α -放射性。测量结果表明：油页岩中镭含量达到 $15.7 \times 10^{-10}\%$ ，风化煤为 $8.74 \times 10^{-10}\%$ ，远大于英国煤灰中含 $0.05 - 0.3 \times 10^{-10}\%$ 的检出量。另外，从表6看出，镭在原料中的涨落和总 α 放射性有关。在一般情况下，随着总 α 放射性的升高，Ra 含量也增高。应该指出，根据下述化学反应：



当从煤中用碱浸取制备腐植酸钠成品时，微量的镭($\times 10^{-10}\%$)主要被残渣吸附，难以转入溶液，所以，表6中两种成品腐肥的 Ra 含

表5 风化煤的化学组成

化学组成 含 量	水 份 (%)	腐植酸总量 (%)	游离腐植酸 (%)	CaO (%)	MgO (%)
极 限 值	5—19.8	1.0—66.3	2.4—5.19	痕—8.8	0.4—10.6
平 均 值	12.0	33.4	20.8	3.9	4.8

表6 腐肥原料中 Ra 的含量

种 类		油页岩	风化煤	泥 炭	褐 煤	腐 胺	腐 钠
内 容							
总 α 放射性 $\times 10^{-12}$ 居里/克		10.77	5.68	3.55	2.77	2.09	6.11
Ra $\times 10^{-10}\%$	极 限 值	13.1—18.1	6.51—14.7	2.07—8.95	2.36—7.60	6.4—8.6	~3.60
	平 均 值	15.7	8.74	5.39	5.15	7.52	3.60

表7 钍含量和总α放射性的关系

项 目	原 料			
	油 页 岩	泥 炭	风 化 煤	磷 矿
总α放射性×10 ⁻¹² 居里/干·克	~1.6	~1.6	7.1	8.9
钍(×10 ⁻⁴ %)	11.4	8.6	9.5	34.2

表8 腐肥原料中钍的含量

含 量	原 料				
	煤 矸 石	海 搅 泥	风 化 煤	泥 炭	褐 煤
钍(×10 ⁻⁴ %)	~14.8	~14.7	~8.5	7.8	6.1

量并不高。

3. 钍:

钍的化学性质稳定,它的氧化物及盐都难溶于水,也不易被植物摄入,因此一般生物材料中钍含量极微,影响钍在自然界的转移循环。

我们采用P₃₅₀(甲基磷酸二甲庚脂)萃取-比色法进行钍的分析。由结果看出钍的地区差异性很大,而且和总α放射性变化无明显相关性,钍的含量主要取决于土壤的成份,见表7。

有报导^[7]火成岩中钍的变动范围为8.1—3.30×10⁻⁴%,平均值12.0×10⁻⁴%;沙石岩为6.0×10⁻⁴%,石灰岩仅含1.0×10⁻⁴%,以火成岩和沙石岩含量为高。我们的实验结果证实,一般含有火成岩或沙岩组份的煤,钍含量也相应增高。如煤矸石、海搅泥的钍含量都大于风化煤和泥炭,见表8。

四、结果和讨论

1. 四个地区不同种类的腐植酸原料的放射性分析表明,在腐肥原料中普遍存在着铀、镭和钍的天然放射性元素,其含量相当于各种不同土壤中该种元素的水平,以铀和镭的含量为高。

2. 腐肥原料的总α和总β放射性强度,都高于常用化肥的水平,见表9。从长期大

表9 和常用化肥(以氮肥为主)的放射性比较

种 类	总α放射性 ×10 ⁻¹² 居里/克	总β放射性 ×10 ⁻¹¹ 居里/克
腐肥原料	5.02	4.17
化 肥	0.17	0.29

量施用腐肥考虑应该注意可能造成的天然放射性污染。

3. 受条件限制,未能对腐肥原料中⁴⁰K和⁸⁷Rb进行测定。从国外情况来看^[3],美国由于施用化肥使土壤的⁴⁰K增加1160居里,⁸⁷Rb在腐肥中大约占0.01%,建议进一步考虑腐肥中⁴⁰K和⁸⁷Rb的污染问题。

综上所述,我国几种主要腐肥原料都含有一定量的天然放射性元素。掌握这些放射性元素的含量和变化,可以使我们更合理的使用腐肥,以减少可能由此带来的放射性污染。

参 考 文 献

- [1] 维谢洛夫斯基, B. C., 可燃矿产的化学性质, 卢喜先等译, 科学出版社, 1962年, 122—132页。
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学实验室, 有机地球化学译文集, 1972年, 154—170页。
- [3] Eisenbud, M., *Environmental Radioactivity*, New York and London, 1973, p. 159—204.
- [4] 同[3] p. 159—160.
- [5] 同[2] p. 162.
- [6] 同[2] p. 154.
- [7] 马雷, A. H. 编 放射卫生学 II 环境卫生部分, 吕世忠译, 人民卫生出版社, 1964年, 9—20页。