

^{95}Zr 在土壤中的淋溶与垂直迁移

刘立丽, 史建君, 赵希岳, 张永熙(浙江大学原子核农业科学研究所, 农业部核农学重点开放试验室, 杭州 310029, E-mail: jjsjshi@zju.edu.cn)

摘要:采用土柱法研究了 ^{95}Zr 在浙江省有代表性的 3 种土壤(小粉土、红黄壤和海泥)中的淋溶和垂直迁移及盐度对其行为的影响。结果显示:①淋溶后收集到的全部淋溶水中 ^{95}Zr 的含量较少,250 ml、500 ml 和 750 ml 3 种不同淋溶水量下,小粉土约占原始引入量的 5.33%~7.68%,海泥为 0.77%~1.32%,红黄壤几乎为 0;且随着总的淋溶水量的增加,被淋溶下的 ^{95}Zr 的总量变化不明显,表明 ^{95}Zr 一旦被土壤吸附,则不易被解吸;②滞留于土壤中的 ^{95}Zr 绝大部分分布在土壤表层,小粉土约有 45.99%~50.02%的 ^{95}Zr 滞留于 0~0.4cm 土层范围内,红黄壤和海泥则分别为 96.02%~97.16%和 95.94%~98.01%;③随淋溶水盐度的增加,表层土(0~0.2cm)中 ^{95}Zr 的量明显提高,表明水体盐度增加有助于提高土壤对 ^{95}Zr 的吸附率。

关键词: ^{95}Zr ;土壤;淋溶;垂直迁移;盐度

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)06-04-0095

Leaching and Vertical Transport of Zirconium 95 in Soils

Liu Lili, Shi Jianjun, Zhao Xiyue, Zhang Yongxi (Key Lab. of Nuclear Agricultural Science, the Ministry of Agriculture, Institute of Nuclear Agricultural Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China E-mail: jjsjshi@zju.edu.cn)

Abstract: The leaching and vertical transport of Zirconium-95 in three representational soils (paddy soil, red-yellow earth and sea mud) in Zhejiang province and the influence of salinity on the activities of Zirconium-95 in sea mud were studied with soil-pole installation. The results show that: ① The content of Zirconium-95 in collected leachate was low after passing through soil column with 250 ml, 500 ml, 750 ml leaching amount. The amount of Zirconium-95 in collected leachate of paddy soil, sea mud and red-yellow earth was about 5.33%~7.68%, 0.77%~1.32% and almost 0 of labelled amount respectively. And with increasing the total amount of leaching water, the content of Zirconium-95 in collected leachate varied indistinctively, which indicated that once Zirconium-95 was absorbed by soils, it was very difficult to desorb. ② In paddy soil, red-yellow earth and sea mud, 45.99%~50.02%, 96.02%~97.16% and 95.94%~98.01% radioactivity of Zirconium-95 was concentrated in the 0.4cm upper layer soils respectively, which illustrated that most of Zirconium-95 remained in the surface soils. ③ With the increase of salinity in leaching water, the amount of Zirconium-95 in surface soils (0~0.2cm) presented obviously increased, which demonstrated that increasing salinity could raise the adsorption rate of Zirconium-95 in soils.

Key words: ^{95}Zr ; soils; leaching; vertical transport; salinity

^{95}Zr 是核电站反应堆的主要裂变产物之一,是压水堆核电站的主要放射性液态流出物。土壤是环境链中最基础的一环,它自然成为研究核污染物在环境中行为的重要对象^[1]。有关核污染物(比如 ^{89}Sr 、 ^{134}Cs 等)在土壤中的行为特性前人已作了较多的研究^[2,3],但有关 ^{95}Zr 在土壤中的行为特性研究尚未见报道,有关 ^{95}Zr 的研究报道主要集中在核事故后的环境监测和评价^[4-7]。本文根据我国的具体情况,选用秦山核电站附

近地区的 3 种土壤:小粉土、红黄壤(作物生态系的初始而基础的一环)和海泥(海洋生态系中最基础的环节之一)作为供试土壤,采用土柱法研究了 ^{95}Zr 在土壤中的垂直迁移,在土壤-淋溶水系统中的消长与分配及海水盐度对 ^{95}Zr 在海泥中行为的影响。为进一步探明 ^{95}Zr

基金项目:国家自然科学基金项目(39970147)

作者简介:刘立丽(1977~),女,硕士研究生,主要从事核电站放射性排放物的放射生态学研究。

收稿日期:2001-01-12

在农业生态环境和海洋生态系中的行为规律提供基础资料,为制定有关安全标准和污染治理提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

选用浙江省有代表性的 3 种土壤:小粉土(取自浙江杭州华家池)、红黄壤(取自浙江秦山)、海泥(取自浙江宁波象山港)。土壤经风干、粉碎后 30 目过筛。土壤的主要理化参数见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Main physiochemical characteristics of soils tested

土壤类别	pH 值 (水浸,水土比=5/1)	有机质 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CEC ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	粘粒 (%)
小粉土	6.0	19.0	0.05	12.5
红黄壤	5.5	15.4	1.21	18.3
海泥	8.5	8.0	0.87	13.9

1.2 同位素

$^{95}\text{ZrO}_2$ 由中国原子能科学研究院同位素所提供,为粉末状固体,放射性比活度为 $2.284 \times 10^8 \text{ Bq/g}$ (2000-06-20),放化纯度大于 95%,使用前用氢氟酸^[8]将其转化为 $1.233 \times 10^7 \text{ Bq/ml}$ 的 $^{95}\text{ZrF}_4$ 溶液,实验时再稀释到合适的比活度。

1.3 淋溶装置

淋溶装置如图 1 所示,淋溶柱由 0.5 mm 厚的透明塑料制成,上端圆柱尺寸为 $\phi 6.4 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$,下端为圆锥体,锥体高度为 6.5 cm,在锥体底部钻一 $\phi 1.5 \text{ cm}$ 的圆孔,内衬 160 目绢筛一层,然后装入 150 g(由预备试验确定)洗净过筛(30 目)后的细沙,沙层正好填满圆锥体。

1.4 试验方法

在 18 只淋溶柱中分别装入小粉土、红黄壤各 200 g(每种土壤进行 3 种淋溶水量处理,每种处理 3 个重复),装土后用适量蒸馏水灌水沥滤;在另 27 只淋溶柱中各装入海泥 40 g(由预备试验根据淋溶速度确定),并分别用适量蒸馏水(盐度为 0)、盐度为 14‰ 和 28‰ 的海水各灌水沥滤 9 只(每种淋溶水进行 3 种淋溶水量处理,每种处理 3 个重复),静置 24 h 后,在各淋溶柱中分别加入 ^{95}Zr 水溶液 50 ml(比活度为 49.35 Bq/ml)。在淋溶试验期间不断加水,以保持土芯处于淹水状态和淋溶的连续性,总的淋溶水量分 250 ml、500 ml 和 750 ml 3 种,并分别测定各土柱的淋溶速率。

1.5 采样

淋溶水按每淋溶 50 ml 水收取一个样品。淋溶结束后,将淋溶柱置于室外晒干(风干),剪开淋溶柱推出土

柱,置于 60°C 下烘至恒重。小粉土、红黄壤土柱沿纵向依次分割(用称重法分割)为 5 个 2 mm 段、2 个 5 mm 段、1 个 10 mm 段,剩余部分作为一段。海泥分 4 个 2 mm 段,剩余部分作为一段。土柱分段操作方法如下:首先称出整个土柱的重量 $W(\text{g})$,量出土柱的高度 $H(\text{mm})$,计算出每 mm 土柱的重量为 W/H ,然后用刀片沿横断面将土逐层刮下,收集刮下的土壤称重,当其重量为 $2W/H$ 时,则刮下的土壤为一个 2 mm 段。5 mm、10 mm 段操作方法同上。

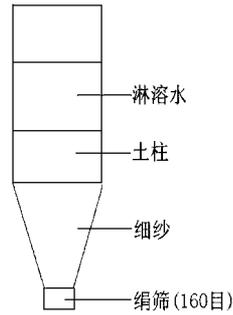


图 1 淋溶装置示意图

Fig. 1 Sketch map of leaching installation

1.6 放射性活度测量

从收取的淋溶水中吸取 10 ml(每个样品取 3 个重复),切割下的土壤研碎后称取 5.0 g 置于测样杯中用 BH1224 型微机-多道一体化能谱仪测其放射性活度,测量的标准误差控制在 5% 以内,测量结果经死时间、衰变等校正后换算成样品的比活度。

2 结果与讨论

2.1 淋溶水中 ^{95}Zr 的含量及变化动态

3 种土壤淋溶水中 ^{95}Zr 的比活度动态见表 2。结果显示淋溶水中 ^{95}Zr 的含量较少,3 种土壤中小粉土最高,红黄壤最低;全部淋溶水中 ^{95}Zr 的量占原始引入量的比率为:小粉土 5.33% ~ 7.68%,海泥 0.77% ~ 1.32%,红黄壤几乎为 0。从动态变化看,小粉土和海泥的淋溶水中 ^{95}Zr 的比活度开始时呈增加趋势,至第 3 次收取水样时达最大值后又逐渐降低,红黄壤几乎一直为 0。分析其原因,由于 ^{95}Zr 系由土表水引入,随着淋溶 ^{95}Zr 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 ^{95}Zr 的量增加并达到一最大值。由于 ^{95}Zr 系一次性引入,随着模拟灌溉淋溶的持续,土表中 ^{95}Zr 的量也逐渐降低,故淋溶水中 ^{95}Zr 的量也呈下降趋势。此外,3 种土壤中因小粉土的吸附率最低,故淋溶水中 ^{95}Zr 的量最大,表明淋溶水中 ^{95}Zr 量的大小与土壤的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一旦被土壤淋溶水盐度对淋溶收集水中⁹⁵Zr的量有一定的影响(见表3)。

表2 ⁹⁵Zr在淋溶水中的分布(蒸馏水淋溶)/Bq·ml⁻¹

Table 2 The distribution of ⁹⁵Zr in leaching water (leached by distilled water)

淋溶水量 / ml	土壤种类	取样次数(每次收取 50 ml 淋溶水)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ~ 15
250	小粉土 ¹⁾	0	0.25	2.01	0.36	0.16						
	红黄壤 ²⁾	0	0	0	0	0						
	海泥 ³⁾	0.01	0.13	0.27	0.06	0.04						
500	小粉土	0	0.09	1.85	0.29	0.08	0.09	0.07	0.07	0.03	0.06	
	红黄壤	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	
	海泥	0	0.13	0.21	0.02	0.01	0	0.01	0	0	0	
750	小粉土	0	0.11	2.64	0.33	0.08	0.1	0.09	0.08	0.05	0	0
	红黄壤	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
	海泥	0	0.2	0.35	0.06	0.02	0	0.01	0	0	0	0

1) 淋溶速率 = 48.87 ± 4.77 ml·h⁻¹ 2) 淋溶速率 = 12.7 ± 0.69 ml·h⁻¹ 3) 淋溶速率 = 0.95 ± 0.03 ml·h⁻¹

表3 ⁹⁵Zr在淋溶水中的分布(供试土壤为海泥)/Bq·ml⁻¹

Table 3 The distribution of ⁹⁵Zr in leaching water (soil tested was sea mud)

淋溶水量 / ml	淋溶水 盐度 / %	取样次数(每次收取 50 ml 淋溶水)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ~ 15
250	0 ¹⁾	0.01	0.13	0.27	0.06	0.04						
	14 ²⁾	0	0	0	0	0						
	28 ³⁾	0	0	0	0	0						
500	0	0	0.13	0.21	0.02	0.01	0	0.01	0	0	0	
	14	0	0.25	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	
	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
750	0	0	0.2	0.35	0.06	0.02	0	0.01	0	0	0	0
	14	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	28	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0

1) 淋溶速率 = 0.95 ± 0.03 ml·h⁻¹ 2) 淋溶速率 = 30.95 ± 1.81 ml·h⁻¹ 3) 淋溶速率 = 33.74 ± 2.19 ml·h⁻¹

2.2 ⁹⁵Zr在土壤中含量及垂直分布

从表4结果可见,经淋溶后,⁹⁵Zr在土壤柱的各层均有分布,表明经水淋溶后,⁹⁵Zr有随水流向下层迁移的趋势,但绝大部分滞留于表层土中,经250 ml、500 ml和750 ml蒸馏水淋溶后,小粉土约有45.99%~50.02%的⁹⁵Zr滞留于0~0.4 cm土层范围内,红黄壤和海泥则分别为96.02%~97.16%和95.94%~98.01%。表明红黄壤和海泥对⁹⁵Zr的吸附能力较强。小粉土对⁹⁵Zr的吸附能力相对较弱,因而⁹⁵Zr向深层迁移较多,滞留于表层中的量相对较少。从动态变化看,随土层深度的增加,海泥中⁹⁵Zr的量下降最快,红黄壤次之,小粉土最慢。表明海泥对⁹⁵Zr的吸附能力略强于红黄壤。土壤对⁹⁵Zr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⁹⁵Zr的吸附能力就越强^[9-11],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⁹⁵Zr的吸附能力的强弱。红黄壤和海泥属粘性土壤,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⁹⁵Zr有较强的吸附能力,而小粉土的吸附能力相对较弱;海泥的pH值较红黄壤大得多,而其他几项理化指标又较红黄壤小,综合比较的结果这2种土壤的吸附能力相当,可能由于pH值的原因导致了海泥对⁹⁵Zr的吸附能力略强于红黄壤。其结论与试验结果基本一致。淋溶水量的多少(在实验的范围内)对⁹⁵Zr在土壤中的垂直分布的影响不明显,表明⁹⁵Zr一旦被土壤吸附,则不易被解吸。

盐度对⁹⁵Zr在土壤中垂直分布影响的结果见表5, 经250 ml 500 ml 和750 ml 淋溶水淋溶后,淡水(盐度为0)淋溶的约有95.94%~98.01%的⁹⁵Zr滞留于0~0.4 cm 范围内,14‰和28‰ 2种海水淋溶的则分别为

99.57%~99.87%和99.47%~99.77%。用海水淋溶的土柱中表层土(0~0.2 cm)⁹⁵Zr的量明显高于用淡水淋溶的,表明淋溶水盐度增加有助于提高土壤对⁹⁵Zr的吸附能力。

表4 ⁹⁵Zr在土壤中的垂直分布(蒸馏水淋溶)/Bq·g⁻¹

Table 4 The vertical distribution of ⁹⁵Zr in soil column(leached by distilled water)

淋溶水量 / ml	土壤种类	土壤深度/ cm								
		0~0.2	0.2~0.4	0.4~0.6	0.6~0.8	0.8~1.0	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~3.0	3.0~
250	小粉土	83.29	27.98	8.93	7.31	7.15	6.24	6.25	5.32	3.01
	红黄壤	218.57	18.57	4.99	1.98	0.99	0.38	0.12	0.03	0.00
	海泥	205.60	11.23	3.04	1.57	1.71				
500	小粉土	94.02	17.05	9.95	8.42	7.84	7.26	7.23	6.33	3.64
	红黄壤	194.93	41.91	5.19	1.17	0.55	0.20	0.10	0.07	0.01
	海泥	191.47	14.64	2.21	1.16	0.82				
750	小粉土	89.69	15.95	7.46	6.71	6.47	5.78	6.04	5.98	3.08
	红黄壤	219.52	28.60	3.48	1.32	0.64	0.27	0.17	0.08	0.03
	海泥	194.46	14.91	3.89	2.65	2.33				

表5 盐度对⁹⁵Zr在土壤中垂直分布的影响(供试土壤为海泥)/Bq·g⁻¹

Table 5 The effect of salinity on the vertical distribution of ⁹⁵Zr in soil(sea mud)

淋溶水量 / ml	淋溶水盐度 / ‰	土壤深度/ cm				
		0~0.2	0.2~0.4	0.4~0.6	0.6~0.8	0.8~
250	0	205.60	11.23	3.04	1.57	1.71
	14	230.12	3.12	0.09	0.10	0.12
	28	242.68	13.41	1.10	0.17	0.09
500	0	191.47	14.64	2.21	1.16	0.82
	14	196.54	7.32	0.57	0.16	0.15
	28	265.11	20.34	0.72	0.27	0.16
750	0	194.46	14.91	3.89	2.65	2.33
	14	208.66	2.06	0.31	0.41	0.17
	28	254.77	7.38	0.54	0.07	0.00

3 结论

(1) 淋溶水中⁹⁵Zr含量的大小与土壤的吸附特性有直接关系。供试的3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。且⁹⁵Zr一旦被土壤吸附,则不易被解吸。

(2) ⁹⁵Zr有随水流向下层迁移的趋势,但绝大部分滞留于表层土中,除小粉土外,95%以上⁹⁵Zr滞留于0~0.4 cm 的表层土中。海泥对⁹⁵Zr的吸附能力略强于红黄壤,3种土壤中小粉土的吸附能力相对较弱。

(3) 水体盐度增加有助于提高土壤对⁹⁵Zr的吸附率。

参考文献:

- 1 张永熙,王寿祥等.⁸⁹Sr在土壤中吸附的研究.浙江农业大学学报,1990,16(4):412~416.
- 2 陈传群,徐寅良.¹³⁴Cs在水-土体系中的行为.浙江农业大学学报,1991,17(4):347~354.
- 3 王寿祥,张永熙等.⁸⁹Sr在土壤中淋溶和迁移的研究.浙江农业大学学报,1991,17(4):360~364.
- 4 Virchenko E P, Agapkina G I. Radionuclide organic com-

- pounds in soils near the Chernobyl Nuclear Power Station. Pochvovedenie, 1993, 1:13~19.
- 5 Yirchenko Ye P, Agapkina G I. Organic radionuclide compounds in soils surrounding the Chernobyl Nuclear Power Plant, Eurasian Soil Science, 1993, 25:12, 51~59.
- 6 Mosulishvili L M, Shoniya N I et al. Environmental radionuclide distribution in the Republic of Georgia after the Chernobyl catastrophe. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1994, 49:1, 135~139.
- 7 Kruglov S V, Vasil'yeva N A et al. Distribution of radionuclides from Chernobyl fallout with regard to fractions of the soil particle distribution of sod-podzolic soils. Eurasian Soil Science, 1996, 28:7, 26~35.
- 8 陈寿椿主编.重要无机化学反应(第三版).上海:上海科学技术出版社,1994.1018~1036.
- 9 刘静宜,汪安璞等.环境化学.北京:中国环境科学出版社,1987.198~215.
- 10 F Ward whicker, Vincent Schultz. Radioecology: Nuclear Energy and the Environment(Volume I). Florida: CRC Press, Inc. 1982. 168~176.
- 11 于仁主编.土壤化学原理.北京:科学出版社,1987. 162~182.