



CN9900369

CNIC-01238

CSNAS-0120

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

^{60}Co 在土壤、矿物质中的吸附及
在菜豆-土壤系统中的迁移

STUDY ON ADSORPTION OF ^{60}Co IN SOILS
AND MINERALS AND TRANSPORTATION
OF ^{60}Co IN BEAN-SOIL SYSTEM

(In Chinese)



R

30-12

中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press



冯永红：理学硕士。1994年毕业于山东大学生物系，1995年获浙江农业大学原子核农业科学研究所生物物理专业硕士学位。

FENG Yonghong: A master of science. Graduated from Biology Department of Shangdong University in 1994 and received MS degree in biophysics at Institute of Nuclear-Agricultural Sciences, Zhejiang Agricultural University in 1995.

CNIC-01238

CSNAS-0120

^{60}Co 在土壤、矿物质中的吸附及 在菜豆-土壤系统中的迁移

冯永红 陈传群 王寿祥 张永熙 孙志明

(浙江农业大学原子核农业科学研究所, 杭州)

摘 要

研究了 ^{60}Co 在土壤和矿物质中的吸附和解吸,在菜豆-土壤系统中的迁移、消长和分布。结果表明:(1)土壤、矿物质对 ^{60}Co 吸附迅速,不易解吸。吸附率和分配系数大小排列顺序相同,为:硅藻土、青紫泥、黄红壤、高岭土、珍珠岩、粉泥土;解吸因数的大小排列顺序为:黄红壤、粉泥土、高岭土、珍珠岩、青紫泥、硅藻土。 ^{60}Co 在土壤、矿物质中的动态变化可用封闭二分室进行描述。(2) ^{60}Co 引入菜豆-土壤系统后,菜豆根部 ^{60}Co 的浓度是茎叶部 ^{60}Co 浓度的10.4~23.3倍,是可食豆荚的30多倍;土壤中 ^{60}Co 浓度由表层至底层呈显著单项指数负相关,其半残留深度为2 cm,90%以上集中在表层6 cm之内。 ^{60}Co 在菜豆-土壤系统中的行为规律可用开放二分室模型描述。

Study on Adsorption of ^{60}Co in Soils and Minerals and Transportation of ^{60}Co in Bean-soil System

(*In Chinese*)

FENG Yonghong CHEN Chuanqun WANG Shouxiang
ZHANG Yongxi SUN Zhiming

(Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang Agricultural
University, Hangzhou)

ABSTRACT

The adsorption and desorption of ^{60}Co in soils and minerals, and the transportation, accumulation, distribution in bean-soil system are studied. The results are as follows: (1) ^{60}Co was adsorped rapidly and desorped difficultly by soils and minerals. The order of the saturated adsorption rate and K_d (distribution coefficient) of ^{60}Co at the balance value was: kieselguhr > paddy soil (loamy clay) > yellowish red soil > kaoline > perlite > silt-loamy soil. The order of D_f (desorption factor) value was: yellowish red soil > silt-loamy soil > kaoline > perlite > paddy soil (loamy clay) > kieselguhr. The dynamic behavior of ^{60}Co in the soils and minerals could be described as a closed two-compartment model. (2) After ^{60}Co was introduced to the bean-soil system, the concentration of ^{60}Co in the root is about 10.4 ~ 23.3 times of that in the stalk, and 30 times of that in the bean pod. The negative correlation between the concentration of ^{60}Co in the soil and depth was detected, over 90 per cent of ^{60}Co was retained within 6 centimeters of the surface layer, the half residual depth was 2 centimeters. An opened two-compartment model was applied to describe the behavior of ^{60}Co in the bean-soil system.

前言

核电的迅速发展,势必产生潜在的环境问题。1986年前苏联的切尔诺贝利核电站事故,造成大量放射性核素进入环境,其污染物遍布北半球的广大地区,我国北京也检测到污染物的存在。切尔诺贝利核电站事故对生态环境的危害之大,令世人震惊。此外,核电站运行及其工艺过程、乏燃料处理、废物处置等均可能造成潜在的放射性污染。

^{60}Co 是压水堆核电站主要的放射性液态流出物。目前关于 ^{60}Co 在陆生、水生生态系中行为的研究,国外大多趋向于定性描述和数学分析研究相结合;国内多偏向于对 ^{60}Co 在海洋生态系中的行为研究,而关于 ^{60}Co 在土壤、植物、动物和淡水生态系迁移行为方面所做的研究极少,研究的广度也不够,且都是静态的,很少通过建立数学模型来描述放射性钴在生态系中的动态行为规律。

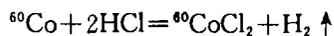
本研究较为系统地探索了 ^{60}Co 在浙江省有代表性的3种土壤和3种矿物质中的吸附、解吸和在菜豆-土壤系统中的迁移、消长和分布,并运用示踪动力学的分室模型建立了其行为规律的数学模型,为了解和预测放射性钴(^{60}Co)对生态环境的影响程度和制订核事故的应急措施提供科学资料和理论依据,并可为制订适合我国国情的有关法规、准则或标准提供部分科学资料。

1 材料与方法

1.1 土壤、矿物质对 ^{60}Co 的吸附和解吸

1.1.1 ^{60}Co 示踪剂的转化与配制

中国原子能科学研究院提供的 ^{60}Co 为铝壳包装的 $\phi 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 钴粒(点源),出厂时(1996-10-29)比活度为 $3.19 \times 10^7\text{ Bq/mg}$,使用前转化为 $^{60}\text{CoCl}_2$ 。其方法是:加入适量稀盐酸,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中恒温加热,待其溶解后转移至 100 ml 容量瓶中,用蒸馏水定容;使用时再稀释成适当比活度的母液。其反应式如下:



1.1.2 供试土壤

选用了浙江省有代表性的3种土样:粉泥土(取自浙江杭州华家池)、黄红壤和青紫泥(均取自浙江秦山)。土壤主要理化参数如表1所示。

表1 供试土壤的理化参数

Table 1 Physical and chemical properties of the soils

土 样 Soil	有机质 Organic mineral %	pH (水浸) Water solution pH	pH (盐浸) Salt solution pH	交换性总酸 Exchangeable acid meq/100 g	粘粒 Adhesive particulate %
粉泥土 Silt-loamy soil	1.90	6.0	5.5	0.05	12.5
黄红壤 Yellowish red soil	1.54	5.5	4.9	1.21	18.3
青紫泥 Paddy soil (Loamy clay)	3.15	6.4	6.3	0.24	23.5

1.1.3 供试矿物质

选用了珍珠岩、硅藻土和高岭土。

珍珠岩是火山喷出的酸性玻璃质岩石，是含水硅酸盐；它的化学成分主要为 SiO_2 ，其质量分数一般为 68%~74%，其它为 Al_2O_3 (11%~15%)、 CaO (0.5%~2.5%) 和 H_2O (\approx 6%) 等。供试珍珠岩为褐色，由永康县科委提供，实际名为枯脂岩（属珍珠岩）。

硅藻土是由硅藻的遗体和少量放射虫类的硅质遗体及海绵骨针等所组成的一种生物沉积岩。其孔隙度高达 61%~92%，因而渗透率和吸附性很强。其主要化学成分为 SiO_2 ，质量分数一般都在 86%~94% 之间，其它含 Al_2O_3 (\approx 6%)， SO_3 ， Fe_2O_3 ， CaO ， K_2O ， TiO_2 等。供试的硅藻土由美国进口分装（白色，化学纯）。

高岭土所含主要成分为高岭石，它是一种土壤胶体物质，化学分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，层电荷约为零，阳离子代换量为 1~10 meq/100 g，表面积 10~20 m^2/g ^[1]。

土壤和矿物质经粉碎、磨细后筛选 100 目的粒度。

1.1.4 吸附试验方法

在 6 个 10 ml 玻璃离心管中各加入 5.00 ml 的 ^{60}Co 水液（比活度为 651.1 Bq/ml），每管分别加入上述 3 种土壤及 3 种矿物质样品 0.50 g，密封静置。此时土壤、矿物质处于淹水状态。取样时间分别是 ^{60}Co 引入后 5 min，15 min，30 min，60 min，2 h，8 h，24 h，3 d，8 d。每次取每种土壤、矿物质样 3 个。

所取样品首先在 80—2 型离心机上以 2000 r/min 离心 10 min，将上清液转入塑料瓶中，从中吸取 0.50 ml（3 个重复）于测样皿中，烘干。在 G-M 计数器上作活度测定。

1.1.5 解吸试验方法

将吸附试验中已吸附了 ^{60}Co 核素的最后一次土壤、矿物质样品，倒扣在衬以滤纸的小烧杯内，以去除其中残存的水液。取 10 ml 水将离心管中土壤、矿物质（已清除残存 ^{60}Co 的水液）转至 25 ml 三角瓶中，并清洗干净。然后在 Edison (U. S. A.) 振荡器上以 100 r/min 振荡 2 h；再将三角瓶中的解吸液倒入原离心管中，在 2000 r/min 条件下离心 15 min；过滤后，从中吸取 1.00 ml（3 个重复）于测样皿中。烘干后，在 G—M 计数器上测解吸液中的 ^{60}Co 活度。

1.2 ^{60}Co 在菜豆-土壤系统中的迁移、消长和分布

1.2.1 材料准备

盆栽菜豆的陶瓷盆钵尺寸 $\phi 20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ ，每只盆钵装入风干的杭州华家池粉泥土 5.00 kg，其理化参数见表 1。装土时每盆拌入 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 2 g KH_2PO_4 。盆钵分成 7 组，每组 2 个重复。试验用的 $^{60}\text{CoCl}_2$ 是转化好的母液 (3.25×10^5 Bq/ml, 1996-10-29)。

1.2.2 ^{60}Co 的引入

每盆栽菜豆 2 株，于始花期一次性引入 $^{60}\text{CoCl}_2$ 水液。方法是：将上述母液 1.00 ml 用水稀释成 100 ml，均匀浇灌于盆土表面，再各用 100 ml 水清洗 4 次，也浇灌于盆土表面。

1.2.3 样品采制与测量

取样分别于 ^{60}Co 引入后 1, 3, 5, 8, 11, 15, 20 d 进行。取样时，每次取 1 组。先用半筒式取土器沿盆钵径向取分布均匀的 3 个土柱，然后将土柱约每 2 cm 横向均等分割，计 7 段。菜豆连根拔起，清水洗净。

所取菜豆样品分根、茎叶、豆荚(可食时采取),作适当处理后于 550 ℃马弗炉中灰化 8 h,取适量灰样于有机塑料指形管中(3个重复)。土样烘干研碎后过筛(粒径<0.6 mm),再从中称取 1.00 g(3个重复)于有机塑料指形管中。

所有样品均在 FJ-2003A 型计数器上作活度测定,测定的相对标准差约 5%。

2 结果分析与讨论

2.1 土壤、矿物质对⁶⁰Co 的吸附和解吸

2.1.1 吸附试验

土壤和矿物质中⁶⁰Co 随时间变化测定结果如表 2 所示。表 3 为相应的吸附率值。吸附率表示土壤和矿物质中⁶⁰Co 吸附量与⁶⁰Co 引入总量之比。

表 2 土壤和矿物质(干样)中⁶⁰Co 含量的变化/Bq·g⁻¹

Table 2 Concentrations of ⁶⁰Co in soils and minerals as a function of time, Bq/g dry sample

时间 Time h	粉泥土 Silt-loamy soil	黄红壤 Yellowish red soil	青紫泥 Paddy soil (Loamy clay)	珍珠岩 Perlite	硅藻土 Kieselguhr	高岭土 Kaoline
0.083	3732.3	5092.6	4910.9	4491.9	5716.8	3471.9
0.25	3875.4	5209.6	5161.4	4626.3	5876.1	3588.4
0.5	3917.9	5258.6	5297.9	4663.2	5932.6	3878.6
1	4156.1	5273.0	5546.3	4686.3	5992.6	3982.8
2	4154.6	5275.1	5666.0	4780.0	6191.9	4235.8
8	4228.9	5293.7	5830.9	4849.5	6253.0	4771.2
24	4338.2	5305.8	6033.0	4924.8	6338.9	5131.6
72	4498.1	5296.1	6126.7	4966.7	6302.5	5232.3
192	4467.4	5287.5	6093.0	4986.7	6321.1	5441.4

表 3 ⁶⁰Co 在土壤和矿物质中吸附率随时间的变化/%

Table 3 Adsorption rate of ⁶⁰Co in soils and minerals as a function of time

时间 Time h	粉泥土 Silt-loamy soil	黄红壤 Yellowish red soil	青紫泥 Paddy soil (Loamy clay)	珍珠岩 Perlite	硅藻土 Kieselguhr	高岭土 Kaoline
0.083	57.3	78.2	75.4	69.0	87.8	53.3
0.25	59.5	80.0	79.3	71.1	90.3	55.1
0.5	60.2	80.8	81.4	71.6	91.1	59.6
1	63.8	81.0	85.2	72.0	92.0	61.2
2	63.8	81.0	87.0	73.4	95.1	65.1
8	65.0	81.3	89.6	74.5	96.0	73.3
24	66.6	81.5	92.7	75.6	97.4	78.8
72	69.1	81.3	94.1	76.3	96.8	80.4
192	68.6	81.2	93.6	76.6	97.1	83.6

由表 2、表 3 可见,土壤、矿物质对⁶⁰Co 有较强的吸附能力。⁶⁰Co 溶液接触到土壤和矿物质后,迅速被吸附,5 min 后硅藻土的吸附率就达 87.8%,高岭土吸附率最小也达 53.3%。然后吸附率逐渐增大,约 8 h 后所有供试土壤和矿物质均达一饱和值,处于吸附平衡。这个饱和值的大小与土壤、矿物质的种类和性质有关,大小排列顺序为:硅藻土、青紫泥、黄

红壤、高岭土、珍珠岩、粉泥土。

3种土壤对 ^{60}Co 吸附都比较强,其中青紫泥最强,黄红壤次之,粉泥土最弱;在第192小时,青紫泥、黄红壤、粉泥土中 ^{60}Co 吸附率分别为93.6%、81.2%和68.6%。

3种矿物质中,硅藻土的吸附率最高,平衡时为97.1%;其次是高岭土,虽然它的初始吸附率不如珍珠岩,但吸附容量明显大于珍珠岩,达到平衡时吸附率为83.6%,比珍珠岩的76.6%高。

比较这6种土壤、矿物质对 ^{60}Co 的吸附率,很难确切地作出结论。这是因这所研究的矿物质大都包含在土壤成分内,且土壤成分复杂,影响吸附因素众多,难以简单地与矿物质作比较。

2.1.2 土壤、矿物质对 ^{60}Co 吸附的动力学模型

^{60}Co 在土壤-水或矿物质-水中的吸附与解吸为二分室问题。由于 ^{60}Co 是过渡金属元素,且吸附试验在密封的离心管中进行, ^{60}Co 不会因挥发、流失等向系统外迁移,所以这是一个封闭的二分室; ^{60}Co 在溶液中以 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 存在,其在系统各分室中的迁移和输运满足一级速率过程。当 ^{60}Co 一次性引入水相,引入量为 q_0 时(见图1),则水中 ^{60}Co 的量(q_1)、土壤/矿物质中 ^{60}Co 的量(q_2)随时间的变化率,满足下式:

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dt} &= k_{21}q_2 - k_{12}q_1 \\ \frac{dq_2}{dt} &= k_{12}q_1 - k_{21}q_2\end{aligned}$$

上式中 q_1, q_2 分别为某时刻一、二分室中 ^{60}Co 的量(g); k_{12}, k_{21} 为 ^{60}Co 由水向土壤、矿物质转移和由土壤、矿物质向水转移的速率系数(或转移系数),它们表示单位时间内 ^{60}Co 在二相间转移的几率(h^{-1})。在给定系统中,它们可视为常数,故常称为速率常数。初始条件为: $t=0, q_{1,0}=q_0, q_{2,0}=0$ 以及 $q_1+q_2=q_0=\text{常数}$ 。

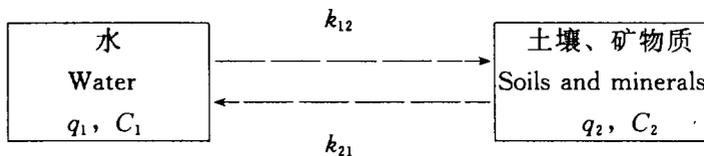


图1 封闭二分室

Fig. 1 A closed two-compartment model

溶液质量 m_1 和土壤、矿物质质量 m_2 均为常数。故由(1)式可得到土壤、矿物质中 ^{60}Co 浓度 C_2 对时间 t 的变化率为:

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{12}C_1 \frac{m_1}{m_2} - k_{21}C_2$$

式中: $C_1=q_1/m_1; C_2=q_2/m_2$

由上式可解得:

$$C_2 = \frac{k_{12}C_{1,0}m_1}{(k_{12} + k_{21})m_2} \{1 - \exp[-(k_{12} + k_{21})t]\}$$

式中: $C_{1,0} = q_{1,0}/m_1$ 。

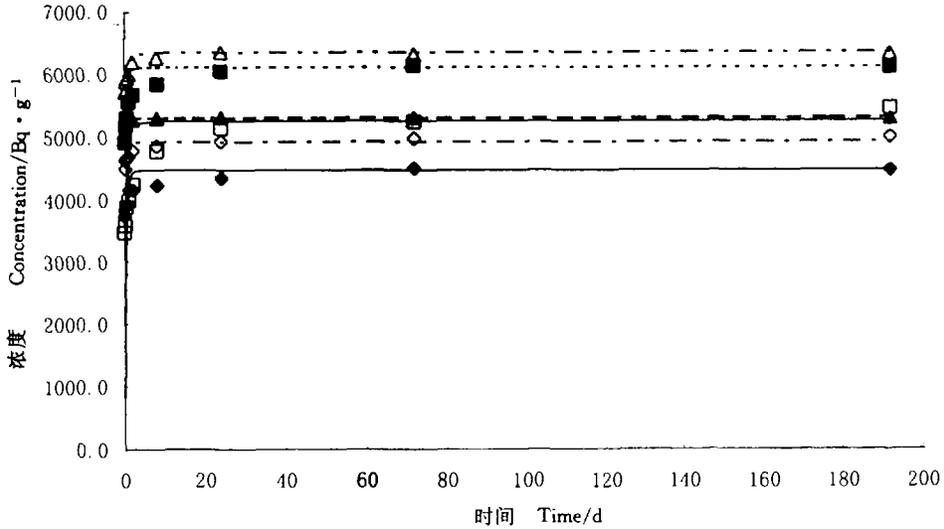


图2 每种土壤、矿物质中⁶⁰Co浓度随时间的变化

Fig. 2 Concentration of ⁶⁰Co in each of soils and minerals as a function of time

- ◆ ——— 粉泥土 silt-loamy soil
- ▲ - - - - 黄红壤 yellowish red soil
- - - - - 青紫泥 paddy soil (loamy clay)
- ◇ - - - - 珍珠岩 perlite
- △ - - - - 硅藻土 kieselguhr
- ——— 高岭土 kaoline

注: 图中黑色标记点均为试验数据点; 光滑曲线为理论曲线。

表4 ⁶⁰Co在土壤和矿物质中的迁移动力学方程及速率常数

Table 4 Equation and rate constant of ⁶⁰Co transport in soils and minerals

土壤、矿物质 Soils and minerals	动力学方程式 Equation	k_{12} 值 k_{12} value	k_{21} 值 k_{21} value	相关系数 r^2
粉泥土 Silt-loamy soil	$C_1 = 4467.5 [1 - e^{-(1.672 + 0.765)t}]$	1.672	0.765	0.890
黄红壤 Yellowish red soil	$C_2 = 5293.5 [1 - e^{-(4.840 + 1.113)t}]$	4.840	1.113	0.986
青紫泥 Paddy soil (loamy clay)	$C_3 = 6093.0 [1 - e^{-(2.429 + 0.166)t}]$	2.429	0.166	0.904
珍珠岩 perlite	$C_4 = 4912.3 [1 - e^{-(4.682 + 1.524)t}]$	4.682	1.524	0.770
硅藻土 Kieselguhr	$C_5 = 6333.3 [1 - e^{-(2.509 + 0.070)t}]$	2.509	0.070	0.905
高岭土 Kaoline	$C_6 = 5241.1 [1 - e^{-(2.010 + 0.487)t}]$	2.010	0.487	0.801

根据表 2 的数据,利用最小二乘法在计算机上拟合得出⁶⁰Co 在土壤、矿物质中的浓度随时间变化的数学模式及其有关参数,列于表 4。图 2 为其图示。

由上述数学模式即可得出任一时刻土壤、矿物质及其溶液中⁶⁰Co 的浓度。将此值与实验值相比较,相对平均偏差约在 10%左右。这主要是因为土壤、矿物质的物理化学性质相当复杂,因此⁶⁰Co 引入后土壤和矿物质对其吸附情况也就比较复杂。另外分析测试本身存在着一定误差。

2.1.3 ⁶⁰Co 在各土壤、矿物质中的 K_d (分配系数) 值

本试验是用动态试验方法求出吸附平衡时⁶⁰Co 在各供试土壤、矿物质中的分配系数。它定义为固、液相平衡时的浓度之比。其计算方法为:取 d g 风干土,加入比活度为 A_0 的⁶⁰Co 液 V ml,吸附平衡时土壤或矿物质液中的比活度为 A ,则可以求得:

$$K_d = \frac{(A_0 - A) \cdot V}{A} = \left(\frac{A_0}{A} - 1\right) \cdot \frac{V}{d}$$

实验中, $A_0 = 651.1$ Bq/ml, $V = 5.00$ ml, $d = 0.50$ g,由此可求得⁶⁰Co 在 6 种土壤、矿物质中的分配系数值 K_d ,见表 5。

表 5 ⁶⁰Co 在土壤和矿物质中的分配系数/cm³ · g⁻¹

Table 5 K_d (distribution coefficient) for ⁶⁰Co in soils and minerals

土壤、矿物质 Soils and minerals	粉泥土 Silt-loamy soil	黄红壤 Yellowish red soil	青紫泥 Paddy soil (Loamy clay)	珍珠岩 Perlite	硅藻土 Kieselguhr	高岭土 Kaoline
K_d 值 K_d value	21.96	43.69	150.52	30.73	356.72	42.18

由表 5 可见,6 种土壤、矿物质的 K_d 值相差较大,其大小排列顺序为:硅藻土、青紫泥、黄红壤、高岭土、珍珠岩、粉泥土。这表明,在供试的 6 种土壤和矿物质中,硅藻土和青紫泥对⁶⁰Co 有较强的吸附能力。

2.1.4 关于土壤、矿物质对⁶⁰Co 的吸附机制

从以上试验结果可以看出,不同土壤和矿物质对⁶⁰Co 的吸附能力有较大差别,其对⁶⁰Co 的吸附机制也可能有所不同。

⁶⁰Co 在土壤上的吸附能力受 pH、土壤质地、有机质等多种因素的影响,吸附过程较为复杂。土壤胶体中锰、铁、铝、硅等氧化物及其水合物和土壤有机质是专性吸附的主要载体,它们对金属元素⁶⁰Co 同样具有专性吸附作用^[1]。但因铁锰氧化物在土壤中存在的量少,对⁶⁰Co 在土壤中的吸附不起主要作用^[2]。在相同试验条件下,⁶⁰Co 的吸附主要受土壤 pH 值和交换性总酸的影响,此时发生⁶⁰Co²⁺与 H⁺等阳离子交换吸附。

青紫泥含矿物主要为蒙脱石,而黄红壤的矿物以高岭石为主。纯矿物的研究表明,蒙脱石对钴的吸附容量是高岭石的 3 倍^[2,3]。因此青紫泥的分配系数明显高于粉泥土、黄红壤和高岭土,而后三者之间相差较小。

另外,青紫泥为壤质粘土,粘粒含量高,胶粒含量超过 40%,土粒很细,粒间孔隙很

小,土粒比表面大;粉泥土为砂质壤土,含0%~15%粘粒,有一定数量的大孔隙和毛管孔隙,土粒比表面较小;黄红壤为粘质壤土,含15%~25%粘粒,其孔隙大小、土粒比表面处于两者之间^[4]。所以吸附量中:青紫泥>黄红壤>粉泥土。

3种矿物质对⁶⁰Co的吸附机制,根据它们的化学成分和结构特征,可以认为,它们对⁶⁰Co的吸附主要发生在表面,其中包括渗入孔隙被其内表面吸附。3种矿物质对⁶⁰Co的吸附是发生在表面的离子交换吸附^[5]。

硅藻土具有巨大的比表面积,极强的吸附能力;且其铝、铁等金属氧化物含量较高,这些氧化物又可转化成可溶性盐类,这些盐类在水中经水解作用可能会形成混凝作用很强的聚合物,对⁶⁰Co²⁺产生絮凝作用。硅藻土中的SiO₂虽不参与反应,而其孔隙由于氧化物的溶出而大大增加,即相应增加了硅藻土的比表面积,增强了吸附作用^[6]。另外,其吸附速率虽不是最大,但其解吸速率却最小,因此吸附容量最大。

珍珠岩中没有内部气孔(可能有一些微小裂缝),但含有一定的水分,其以分子水和OH⁻形式存在。OH⁻形成时产生的H⁺,大大促进了⁶⁰Co²⁺的离子交换。因此珍珠岩对⁶⁰Co的吸附速率快,解吸速率也快。

高岭土的高岭石在多数情况下以单位层片叠合,其一面是硅氧,另一面是水合氧化物。其表面既有永久电荷又有可变电荷,而对重金属离子的专性吸附主要涉及可变电荷表面^[1]。其吸附⁶⁰Co速率稍慢,解吸也比珍珠岩慢。

2.1.5 土壤、矿物质解吸试验

表6给出了6种土壤、矿物质对⁶⁰Co在同一初始引入量(651.1 Bq/ml,共5 ml)和相同土壤、矿物质的质量下,吸附达到平衡时(8 d后),土壤、矿物质的解吸液浓度、解吸率和解吸因数。此处解吸率定义为解吸液中⁶⁰Co总量与土壤、矿物质吸附⁶⁰Co总量之比;解吸因数定义为其解吸达平衡时,液固相浓度之比。其计算方法为:取 d g已达吸附平衡的干土,其比活度为 A_0 ,加入清水 V ml,解吸平衡时土壤、矿物质液中的比活度为 A ,则解吸率 D_r 和解吸因数 D_f 可以求得:

$$D_r = \frac{A \cdot V}{A_0 \cdot d} \times 100\%$$
$$D_f = \frac{A}{(A_0 \cdot d - A \cdot V)/d}$$

实验中, A_0 为表2所列各土壤、矿物质在吸附192 h(8 d)后的浓度, A 为解吸液浓度,Bq/ml; $d=0.50$ g, $V=10$ ml。

由表6可见,土壤、矿物质的解吸能力大小顺序为:黄红壤、粉泥土、高岭土、珍珠岩、青紫泥、硅藻土。

表6还表明,吸附在土壤、矿物质上的⁶⁰Co极难解吸,其解吸因数的数量级为 10^{-4} 。而吸附在土壤上的⁶⁰Co,除青紫泥外,比吸附在矿物质上的⁶⁰Co较易解吸,这主要是因为它们的吸附方式不同。

表 6 土壤和矿物质解吸状况

Table 6 State of desorption of ^{60}Co in different soils and minerals

土壤、矿物质 Soils and minerals	粉泥土 Silt-loamy soil	黄红壤 Yellowish red soil	青紫泥 Paddy soil (Loamy clay)	珍珠岩 Perlite	硅藻土 Kieselguhr	高岭土 Kaoline
浓度/ $\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ concentration	2.29	3.23	2.26	1.92	2.16	2.54
解吸率/% desorption rate	1.03	1.22	0.74	0.77	0.68	0.94
解吸因数/ $\times 10^{-4}$ desorption factor	5.19	6.19	3.72	3.89	3.45	4.71

2.1.6 关于土壤、矿物质解吸 ^{60}Co 的机制

土壤因其成分复杂,对 ^{60}Co 的吸附既有专性吸附,也有非专性吸附,如交换吸附等作用,相对容易解吸。

^{60}Co 在土壤中解吸能力的强弱主要受pH值影响,这可能是与 H^+ 交换吸附作用的可逆性有关。据 Fassbender 和 Seekamp 研究表明,土壤中水溶态钴的含量明显受土壤pH值的影响,一般随着pH值的提高而下降。就水溶态钴与交换态钴呈极显著正相关而论,酸性土壤中水溶态钴似受吸附解吸平衡的控制^[7]。另外,有一种理论认为土壤中存在“位形效应”。该理论认为土壤带电表面是不规则的,吸附点分立在不规则表面上,“峰”上吸附点吸附的阳离子不稳定,“谷”中吸附的阳离子较稳定,阳离子总是首先占据最稳定吸附点“谷”。这种由于不规则的吸附表面上吸附点排列不同而引起解吸的难易,称为“位形效应”^[1]。 ^{60}Co 解吸滞后可能与该效应有关。

^{60}Co 在土壤中的解吸状况为黄红壤容易解吸,粉泥土次之,青紫泥较难。因黄红壤对 ^{60}Co 的交换吸附较强,所以它相对来说易于解吸。青紫泥以专性吸附为主,所以较难解吸,其解吸因数为 3.72×10^{-4} ,明显小于粉泥土和黄红壤。

矿物质对 ^{60}Co 的吸附以物理吸附为主,但只能与重金属离子如 Cu^{2+} , Zn^{2+} 交换,与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 或 NH_4^+ 则不能交换^[7]。解吸时所用为蒸馏水,其中重金属离子等阳离子含量极微,较难进行阳离子交换反应使 ^{60}Co 进入溶液。硅藻土具有中和作用,调节pH值使溶液趋于中性,且铁、铝等氧化物含量较高,难于解吸。珍珠岩与高岭土之间解吸能力的差异,有待进一步的研究。

2.2 ^{60}Co 在菜豆-土壤系统中的迁移

^{60}Co 以溶液状态引入土壤后,在系统中迅速发生吸附、固定、螯合、迁移等过程,从而引起系统各部分中 ^{60}Co 浓度的变化。

2.2.1 ^{60}Co 在菜豆植株中的吸收和分配

^{60}Co 在菜豆植株中的积累量随时间变化情况如表7所示。

表7中未列豆荚的测量值。在试验期间采摘的豆荚中, ^{60}Co 的浓度为:0.9 Bq/g 鲜样(15 d)、1.06 Bq/g 鲜样(17 d)和0.96 Bq/g 鲜样(20 d)。

钴主要被根吸收。由表7可见, ^{60}Co 随蒸腾流由土壤溶液进入,被动地被根细胞吸收后,首先累积在根部,然后有一部分转运到地上部,在各个部位进行分配。因而植株的不同部位分布的 ^{60}Co 量也就不一样,其浓度大小是根>茎、叶>豆荚。根部(鲜样)最大浓度为

45.26 Bq/g，最小也有 29.72 Bq/g；茎叶部（鲜样）最大浓度为 3.05 Bq/g，最小仅为 1.37 Bq/g；可食豆荚（鲜样）为 1 Bq/g 左右；根部⁶⁰Co 的浓度是茎叶部的 10.4~23.3 倍，是可食豆荚部的 30 多倍。可见为菜豆吸收的⁶⁰Co 大部分集中在根部。这和前人的试验结果是相一致的^[8,9]。

表 7 ⁶⁰Co 在菜豆植株中的消长动态

Table 7 Accumulation and disappearance of ⁶⁰Co in different parts of bean as a function of time

时间 Time d	根 Root (鲜样)		茎叶 Stalk (鲜样)		整株 Plant (鲜样)	
	鲜重 Fresh weight g	浓度 Concentration Bq/g	鲜重 Fresh weight g	浓度 Concentration Bq/g	鲜重 Fresh weight g	浓度 Concentration Bq/g
1	7.95	31.89	89.77	3.05	97.72	5.40
3	8.17	45.01	109.82	2.61	117.99	5.55
5	8.84	45.26	119.47	2.36	128.31	5.32
8	9.10	44.91	131.12	1.94	140.22	4.73
11	11.13	36.10	144.37	1.80	155.50	4.26
15	10.78	31.00	171.32	1.59	203.69 [#]	3.07 [#]
20	11.66	29.72	194.57	1.37	249.17 [#]	2.63 [#]

* 未列可食豆荚测量值； # 包括可食豆荚相应值。

⁶⁰Co 是在菜豆开花初期引入，此时菜豆已基本停止营养生长，开始了生殖生长阶段。因此表 7 的数据也反映了此阶段菜豆吸收⁶⁰Co 的差异。在此阶段前期，菜豆生长旺盛，对营养元素需求增大，⁶⁰Co 有积累在根瘤中的倾向，有人测得根瘤中⁶⁰Co 增加了 6 倍^[10]。试验结果也表明，根中（鲜样）⁶⁰Co 的浓度由引入后 1 天的 31.89 Bq/g，至引入后第 5 天达最大浓度 45.26 Bq/g；但随着时间的延长，⁶⁰Co 在土壤中淋溶迁移，植株生物量急剧增加，菜豆渐入稳定生长阶段，致使⁶⁰Co 在根、茎叶中的浓度降低，到引入后第 20 天时，根中（鲜样）⁶⁰Co 浓度降至 29.72 Bq/g，茎叶中（鲜样）的⁶⁰Co 浓度也由初期的 3.05 Bq/g 稀释至 1.37 Bq/g；在豆荚中⁶⁰Co 的浓度随着菜豆生长而有所富集。整个植株⁶⁰Co 浓度的总趋势是先增后减，且增加得快降低得慢。

2.2.2 ⁶⁰Co 在土壤中的滞留动态及随土壤深度的分布

菜豆-土壤系统中，⁶⁰Co 在盆钵土中的含量随时间变化情况如表 8 所示。

⁶⁰Co 系表面灌溉引入，故首先被土壤表层吸附，由于淋溶等作用，向土壤深层迁移。从表 8 数据可见，虽然⁶⁰Co 在试验用的土壤中随时间不断向下层迁移，但 90% 以上的⁶⁰Co 集中在表层 6 cm。回归分析表明，各时期土壤中⁶⁰Co 滞留浓度与深度关系可用下列回归方程表示：

$$\hat{C} = A e^{-Bz}$$

其中，各层土壤 A, B 值由表 9 给出：

从表 9 可看出，土壤中⁶⁰Co 浓度由表层至底层呈显著单项指数负相关，⁶⁰Co 在粉泥土中的半残留深度约 2 cm。

表 8 ^{60}Co 在土壤中的滞留动态和垂直分布/ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ (干土)

Table 8 Concentration and vertical distribution of ^{60}Co in soil as a function of time/ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ dry soil

天数 Time d	每一层土的滞留浓度 Concentration of each 2 cm						
	0~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~12	12~14
1	206.91	72.93	34.22	5.02	2.71	1.12	0.91
3	189.93	81.33	29.89	11.70	3.54	1.12	1.09
5	179.50	68.27	47.37	14.88	4.16	1.11	1.87
8	158.43	58.79	49.15	21.51	4.90	3.47	4.76
11	116.14	74.65	56.37	27.28	21.34	0.19	2.83
15	112.27	68.54	71.12	24.49	15.26	0.46	1.64
20	98.33	53.99	92.74	22.89	13.25	3.10	1.30

* 距表土的距离, cm。

表 9 不同时期 ^{60}Co 各层土壤分布状况与时间的相关性

Table 9 Equation parameter of retaining ^{60}Co in the soil as a function of time

采集时间 Time/d	A Bq/g (干土)	B	相关系数 r^2	半残留深度 $X_{1/2}/\text{cm}$
1	284.30	0.485	0.964	1.429
3	297.69	0.467	0.981	1.483
5	279.82	0.435	0.945	1.594
8	188.36	0.330	0.915	2.100
11	299.59	0.431	0.668	1.610
15	305.71	0.433	0.803	1.601
20	237.06	0.369	0.899	1.880

事实上, 钴以 $^{60}\text{CoOH}^+$ 和 Co^{2+} 的形态吸附在土壤颗粒上^[11]。土壤呈酸性, 会促进钴化合物的溶解, 且亲水性基团的小分子腐殖质不易凝聚, 与钴形成可溶性有机螯合物^[7], 而加重了淋溶作用, 导致土壤垂直淋溶迁移。由表 8 数据可以看出, 随时间延长, 表土层中的 ^{60}Co 浓度逐步下降, 第 1 天时还有 206.91 Bq/g , 到第 20 天时仅剩 98.33 Bq/g , 不到其一半。其余各层随时间延长, 不断累积、淋溶, ^{60}Co 含量有所增加, 但总趋势是越往下层浓度越低。最下面一层有些浓度高于上层, 可能是 ^{60}Co 随水向下淋溶迁移时, 因盆钵限制不能顺利迁入外界环境, 造成滞留。

由前面吸附试验可知, 供试土壤(粉泥土)为酸性土壤, 对 ^{60}Co 的吸附能力相对较弱, 解吸能力较强。所以在潮湿状态下, 向下迁移的趋势比较明显。南方大部分地区缺钴与此特性有关^[7]。但由于土壤中的铁锰氧化物、粘粒矿物和有机质的吸附, 降低了 ^{60}Co 在土壤中的移动性^[10]。

2.2.3 菜豆植株对 ^{60}Co 的浓集因数 CF 值

菜豆植株对 ^{60}Co 的浓集因数 CF 值如表 10 所示。这里, CF 定义为菜豆植株中的 ^{60}Co 浓度(参见表 7)与同一时刻土壤中 ^{60}Co 浓度之比。此处土壤中 ^{60}Co 浓度以表 8 中求得的平均浓度计。

由表 10 可看出, 随时间延长, 菜豆植株对 ^{60}Co 的 CF 值呈下降趋势, 这与前面的分析结果是相符的。

表 10 菜豆植株对⁶⁰Co 的 CF 值

Table 10 CF Values of ⁶⁰Co by the bean plant as a function of time

时间 Time/d	1	3	5	8	11	15	20
CF 值 CF value	0.100	0.104	0.101	0.094	0.085	0.063	0.055

2.2.4 ⁶⁰Co 在菜豆-土壤系统中的迁移模型

菜豆对土壤中⁶⁰Co 的吸收与积累量随时间变化规律的数学模式，也可通过示踪动力学分室模型原理得到。

试验系统由菜豆和土壤构成，即可将系统视为二分室系统。但是，前面曾述及，因降雨和浇灌造成⁶⁰Co 淋溶损失，因此我们采用开放二分室模型（见图 3）建立⁶⁰Co 在菜豆-土壤系统中输运、积累和迁移的数学模型。图中 q_1, m_1, C_1 分别表示土壤中⁶⁰Co 的量、土壤的质量及土壤中⁶⁰Co 的浓度， q_2, m_2, C_2 则表示菜豆植株中相应的量； k_{12}, k_{21} 分别表示⁶⁰Co 由土壤向菜豆及由菜豆向土壤迁移的速率，它表示单位时间⁶⁰Co 迁移量的相对份额，量纲为 d^{-1} ， k_1 即表示土壤向外界环境迁移（淋失）⁶⁰Co 的速率。一般将 k_{12}, k_{21}, k_1 视为常数。

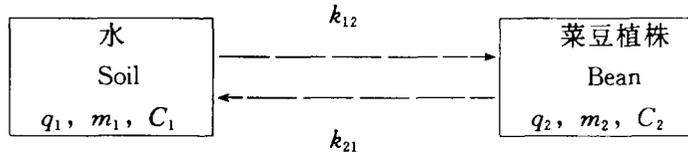


图 3 开放二分室模型

Fig. 3 An open two-compartment model

通常认为，示踪剂⁶⁰Co 在各分室间的转移是按一级速率过程进行的，某一分室中示踪剂量对时间的变化率与该分室中示踪剂量成正比。在此情况下

$$\frac{dq_1}{dt} = k_{21}q_2 - (k_{12} + k_1)q_1$$

$$\frac{dq_2}{dt} = k_{12}q_1 - k_{21}q_2$$

解此微分方程组，得：

$$q_1 = \frac{q_{1,0}(a - k_{21}) + k_{21}q_{2,0}}{a - b}e^{-at} + \frac{q_{1,0}(k_{21} - b) + k_{21}q_{2,0}}{a - b}e^{-bt}$$

$$q_2 = \frac{k_{12}q_{1,0} + q_{2,0}(k_{12} + k_1 - a)}{b - a}e^{-at} + \frac{q_{1,0}(k_{12} + k_1 - b) + k_{12}q_{1,0}}{b - a}e^{-bt}$$

式中：

$$a = \frac{k_{12} + k_{21} + k_1 - \sqrt{(k_{12} + k_{21} + k_1)^2 - 4k_{21}k_1}}{2}$$

$$b = \frac{k_{12} + k_{21} + k_1 + \sqrt{(k_{12} + k_{21} + k_1)^2 - 4k_{21}k_1}}{2}$$

$q_{1,0}, q_{2,0}$ 分别表示 $t=0$ 时相应分室中的示踪剂量, 此处 $q_{2,0}=0$, 于是在注意到 $q_i = m_i C_i$ 之后, 便得到相应分室中 ^{60}Co 浓度随时间变化的表达式:

$$C_1 = \frac{C_{1,0}}{b-a} [(k_{21} - a)e^{-at} + (b - k_{21})e^{-bt}]$$

$$C_2 = \frac{m_1 C_{1,0} k_{12}}{m_2 (b-a)} (e^{-at} - e^{-bt})$$

利用表 7 和表 8 的数据及分室间的质量比与时间关系的数据 (见表 11), $C_{1,0}=65 \text{ Bq/g}$ (干土), 运用最小二乘法, 通过计算机拟合得 C_1, C_2 (Bq/g 样) 的数学表达式:

$$C_1 = 51.18(1.267e^{-0.03t} + 0.003e^{-1.3t})$$

$$C_2 = \frac{0.16m_1}{m_2} (e^{-0.03t} - e^{-1.3t})$$

其中, $k_{12}=0.0032, k_{21}=1.297, k_1=0.03$ 。

图 4 为其图示。

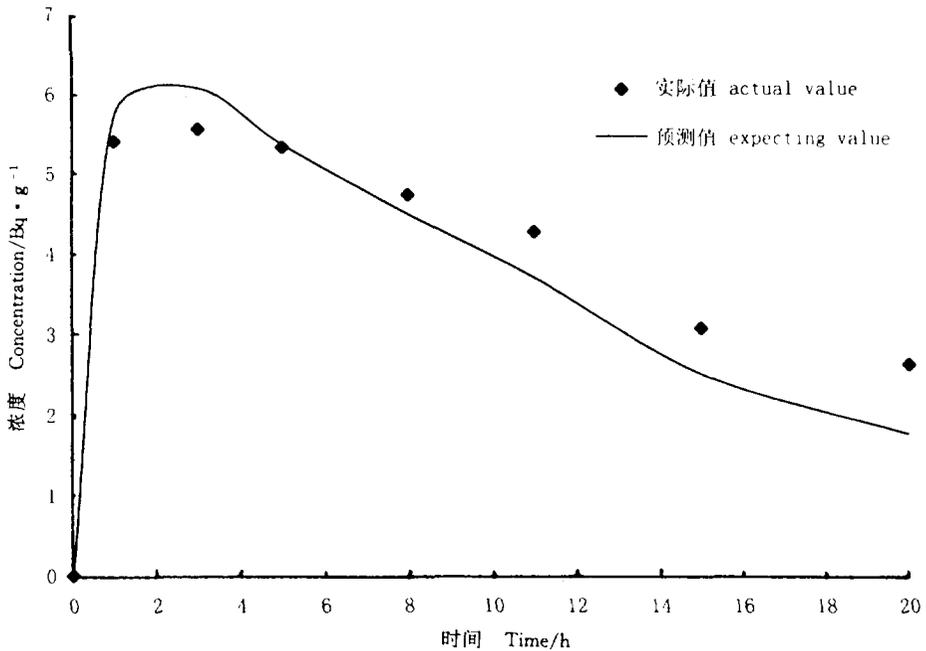


图 4 菜豆植株中 ^{60}Co 含量随时间的变化

Fig. 4 Concentration of ^{60}Co in the bean plant as a function of time

表 11 分室质量比与时间关系

Table 11 Rate of two compartments' mass as a function of time

时间 Time/d	1	3	5	8	11	15	20
m_1/m_2	51.17	42.41	38.97	35.66	32.15	24.55	20.07

由上述各数学模式并结合表 11, 便可得知任一时刻系统两组分中 ^{60}Co 的浓度。此值与实验值比较, 除少数几点处相对平均偏差 30%左右外, 大多在 20%之内。这主要是拟合过程中 m_2 取相近时刻近似平均值, 另外, 分析测量本身存在着一定误差。但总的来说, 示踪动力学的分室模型方法要比过去的分析方法科学得多, 更好地表达了 ^{60}Co 在菜豆-土壤生态系统中的迁移变化规律。

参 考 文 献

- 1 熊毅等. 土壤胶体-第三册: 土壤胶体的性质. 北京: 科学出版社, 1990
- 2 蔡祖聪, 刘铮. 中国主要土壤对钴的吸附特征. 环境科学学报, 1990, 10 (3): 272~279
- 3 Gille G L, et al. The effect of soil pH and ionic saturation of the soil. Soil Science Society of America Proceedings, 1971, 35 (3): 414~416
- 4 南京大学等校合编. 土壤学基础与土壤地理学. 上海: 高等教育出版社, 1980, 28~35
- 5 Gaszczyk R, et al. Sorption of nickel, cobalt, and chromium in mineral soils. Pol. J. Soil Science, 1992, 24 (1): 35~40
- 6 李贞, 何少先. 利用硅藻土处理含镉废水机理的初步研究. 环境科学进展, 1993, 1 (6): 64~67
- 7 王云等. 土壤环境元素化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 74~90
- 8 陈舜华等. 核技术生物学应用. 广州: 中山大学出版社, 1992. 321~322
- 9 徐世明等. ^{60}Co 在小麦、油菜、玉米中的吸收积累和转移规律. 核农学通报, 1996, 17 (6): 283~285
- 10 何念祖等. 植物生长的有益元素. 上海: 上海科学技术出版社, 1993. 212~227
- 11 Spencer W F, et al. Cobalt adsorption and release in cation exchange systems. Journal of Soil Science, 1954, 78 (4): 267~276

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01238 CSNAS-0120: ^{60}Co 在土壤、矿物质中的吸附及在菜豆-土壤系统中的迁移/冯永红等著. —北京: 原子能出版社, 1998. 2

ISBN 7-5022-1795-9

I. 中… II. 冯… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 28924 号

^{60}Co 在土壤、矿物质中的吸附及在菜豆-土壤系统中的迁移

冯永红等著

©原子能出版社, 1997

原子能出版社出版发行

责任编辑: 郭向阳

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1·字数 22 千字

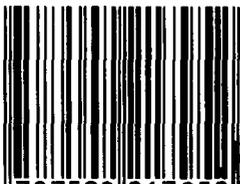
1998 年 2 月北京第一版·1998 年 2 月北京第一次印刷

定价: 5.00 元

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1795-9



9 787502 217952 >