

^{99}Tc 在土壤中的吸附行为研究*

夏德迎

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

武部慎一 妹尾宗明

(日本原子力研究所东海研究所环境安全研究部)

在有氧条件下,用静态实验法研究了放射性核素 ^{99}Tc 在各种土壤中的吸附行为,并研究了土壤的特性和土壤平衡水的 pH 和 Eh 值。选择活性炭和还原铁粉作添加剂,与砂土混合作为人工土壤,研究放射性核素 ^{99}Tc 在人工土壤中的吸附行为。结果表明, ^{99}Tc 在天然土壤(格列土除外)中的吸附比很低,人工土壤中的吸附比很高,并且随着添加剂的质量分数和接触时间的增大而增大。对核素吸附的物理化学过程和可能的吸附机理也进行了讨论。

关键词 ^{99}Tc 土壤 吸附 静态实验 吸附比

随着核试验以及核技术在工业和医学等方面的应用,具有长半衰期($T_{1/2}=2.15\times 10^5\text{a}$)的放射性核素 ^{99}Tc ,由于不容易被放射性废物处置设施以及周围地质介质所阻滞而进入生物圈。因此,研究 ^{99}Tc 在地质介质中的迁移行为已引起人们的广泛重视。锝一般以 TcO_4^- 形式存在于环境中,在岩石和土壤中吸附比很低^[1],并且由于 TcO_4^- 有较强的氧化还原性,使吸附比受 pH、Eh 等影响较大^[2]。文献[3—5]对锝在矿物和人工材料上的吸附行为和机理进行了研究,并探讨了岩石和土壤中矿物成分在吸附过程中的作用。研究表明,活性炭、还原铁粉、含锝矿物、含铁矿物等对锝有较高的吸附能力。放射性废物经地质处置后,锝可进入地表环境,特别是浅地层地区的有机沉积层。因此,研究锝在有机土壤、沉积物、泥炭等介质中的吸附行为是很有意义的。本文旨在用静态实验法研究在有氧条件下,放射性核素 ^{99}Tc 在日本各种天然土壤和人工土壤中的吸附行为。

1 实验部分

1.1 土壤样品

1.1.1 天然土壤 主要选自日本北部地区,包括下北地区不同地层的样品,东北地区样品,格

* 本工作在日本原子力研究所完成,日本科技厅(STA)交流项目

收稿日期:1994-12-18 收到修改稿日期:1995-10-16

列土 (gley soil), 日本原子力研究所东海研究所砂土 (简称为原研砂) 等。它们分别属于砂、岩、凝灰土和格列土 (腐殖酸类物质含量高) 等。主要成分为石英, 其它矿物仅占很小一部分^[6]。将天然土壤晒干, 筛分, 取粒径 $\leq 2000\mu\text{m}$ 的土壤作实验样品。将这些样品在烘箱 110°C 中烘烤 24h, 测量原始土壤的含水率。格列土用原始土壤作实验样品。

1.1.2 人工土壤 还原铁粉为和光纯药工业株式会社产品, 粒径 $\leq 149\mu\text{m}$, 密封保存。活性炭为鹤见活性炭株式会社生产, 粒径 $\leq 1.64\mu\text{m}$, 由椰壳作原料生产而得。这两种原料以不同的质量分数 (0.1%、5%、10%、20%、100%) 加入原研砂中, 充分混合, 制成人工土壤。

1.2 实验方法

称取 4g 土壤样品 (干重), 与 40ml ⁹⁹Tc 示踪液混合在 50ml 离心管中, 在 25°C 恒温水浴振荡器中振荡 (频率为 1Hz)。所用 ⁹⁹TcO₄⁻ 的初始浓度为 $4.0 \times 10^{-7}\text{mol/l}$ 。接触一定时间后, 离心分离 (3000r/min) 20min, 取 1ml 上层清液, 加入 3ml 去离子水和 12ml 闪烁液, 在 2500TR 型 PACKARD 液闪计数器 (检测限: 约 0.37Bq/ml) 上测量并计算上层清液的放射性浓度, 同时测量和计算镅的初始放射性浓度和样品本底。

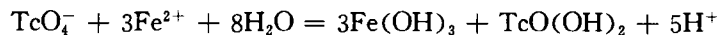
用 pH-Eh 计测量固液比为 0.1g/ml 的土壤-去离子水体系中随时间而变化的 pH、Eh 值及吸附前后的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 镅在天然土壤中的吸附行为

天然土壤的吸附比 R_d 列入表 1。由表 1 可见, 尽管接触时间长达 48d, 在原研砂、下北砂、下北凝灰砂、下北凝灰岩、东北砂岩中没有观察到吸附现象; 在下北粘土和黑土 (KUROBOKU soil) 中观察到有少量的镅被吸附; 格列土的 R_d 值较大, 且随着接触时间增长而增大。天然土壤-去离子水体系的 Eh 和 pH 值随时间的变化列入表 2。由表 2 看出, pH 和 Eh 值随时间没有明显变化。下北粘土和黑土的 pH 值分别在 5.6-6.8 和 6.6-6.7, 格列土的 pH 均为 2.9, 其它几种土壤的 pH 值在 6.5-7.8。对于 Eh 值, 除格列土在 400mV 左右外, 其它土壤在 200-350mV。25 $^\circ\text{C}$ 时镅的 Eh-pH 图示于附图。由附图可见, 在有氧条件下, Tc 大多数以 TcO₄⁻ 存在于水溶液中。

对于下北粘土和黑土, 少量的吸附可以归咎于它们稍低的 pH 值和含量相对稍高的 Fe (I) 和 Fe (II)。pH 值低, 有利于镅以 Tc (IV) 存在于水溶液或固相中; 铁矿物中铁含量稍高, 根据以下反应, Fe (II) 可将 TcO₄⁻ 还原:



因此, TcO(OH)₂ 与氢氧化铁形成共沉淀^[1,2], 使少量镅吸附在下北粘土和黑土上。

表 1 ⁹⁹Tc 在天然土壤中的吸附比

接触时间/d	ml/g							
	原研砂	下北砂	下北粘土	下北凝灰砂	下北凝灰岩	东北砂岩	黑土	格列土
1	0	0	0.84	0	0	0	0.16	3.61
3	0	0	0.84	0	0	0	0.09	18.78
11	0	0	0.92	0	0	0	0.07	626.50
30	0	0	0.97	0	0	0	0.13	$>3 \times 10^3$
48	0	0	0.85	0	0	0	0.08	$>3 \times 10^3$

注: 在本实验中, 当 R_d 大于 $3 \times 10^3\text{ml/g}$ 时 (即吸附率大于 99.7%), 认为所给出的 R_d 值不精确, 以 $>3 \times 10^3\text{ml/g}$ 表示, 下同。

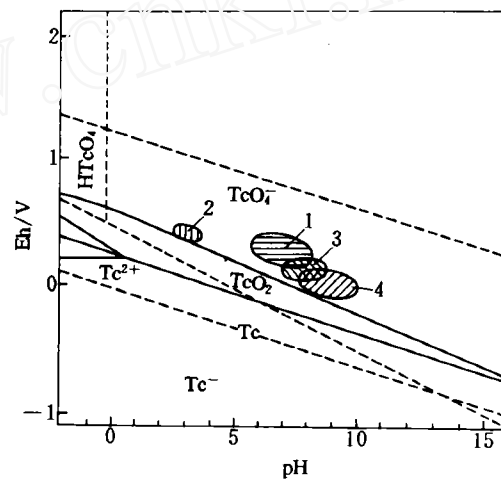
表2 天然土壤-去离子水的 pH 和 Eh 值随时间的变化

时间/d	原研砂	下北砂	下北粘土	下北凝灰砂	下北凝灰岩	东北砂岩	黑土	格列土
pH								
0.5	7.8	6.8	5.8	6.4	6.6	6.5	6.6	2.9
1	7.4	6.3	5.6	6.5	6.4	6.8	6.6	2.9
3	7.5	6.4	5.8	6.2	6.2	6.6	6.7	2.9
8	7.2	6.4	5.4	6.2	6.1	6.8	6.8	2.9
24	7.6	6.5	5.6	6.3	6.6	6.7	6.7	2.9
Eh/mV								
0.5	220	250	320	310	320	300	300	430
1	210	300	320	310	330	300	310	410
3	230	280	340	320	330	330	310	390
8	230	260	340	280	270	300	310	400
24	210	270	360	320	300	330	290	380

格列土的 R_d 值随接触时间增长而增大。这说明, 铊在格列土上的吸附需要一段时间才能达到平衡, 吸附速度较慢。土壤中的极性有机质能够吸附 TcO_4^- 并还原到不可溶解的四价状态(如 $TcO(OH)_2$), 从而阻止铊在此类土壤中的迁移。另外, 格列土从现场采样后放置在实验室一段时间后, 由于硫杆菌引起的生物化学反应可以导致土壤中的 S 和 $S_2O_3^{2-}$ 转化成 SO_4^{2-} [6,7], 这种转变过程使得格列土的 pH 值较低, Eh 值较高。由此可见, 有机质在格列土吸附铊的过程中起主导作用, 并且含量相对稍高的铁组分也有助于铊的吸附。铊在格列土上的吸附行为有助于研究铊在低洼沼泽地区的迁移行为。

2.2 铊在人工土壤中的吸附行为

在与天然土壤相同的实验条件下, 研究了在添加不同质量分数的活性炭或还原铁粉的人工土壤中铊的吸附比, 结果列入表3, Eh 和 pH 值列入表4。对于含有活性炭和原研砂的人工土壤, 其 Eh 值为 180—270mV, pH 值为 7.1—8.2, 说明 pH 值和 Eh 值随时间没有明显变化。由实验还可知, 吸附铊前后的 pH 和 Eh 值也几乎没有变化。尽管由附图可知, 其 pH 和 Eh 值范围不利于铊的吸附, 但 R_d 值很高, 且随着接触时间和添加剂质量分数的增大有增大的趋势。这可能是由于铊在活性炭的较大表面积上发生物理或化学吸附, 吸附速率较快, 吸附量较高的缘故。文献[3]中活性炭原料为杏壳活性炭, 本工作为椰壳活性炭, 这说明活性炭的高吸附能力不受原料的影响。



附图 铊水体系的 Eh-pH 图

- $t=25^{\circ}\text{C}$. 1—除格列土外的其它天然土壤;
2—格列土; 3—含活性炭的人工土壤;
4—含还原铁粉的人工土壤。

表3 ⁹⁹Tc 在人工土壤中的吸附比

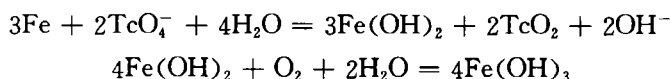
ml/g

t/d	w _C /%					w _{Fe} /%				
	1	5	10	20	100	1	5	10	20	100
1	237	1230	1140	851	1050	43	135	175	269	162
3	238	1120	1210	795	1110	44	138	185	283	170
11	553	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	620	930	2480	>3×10 ³	>3×10 ³
27	443	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³
45	348	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	2390	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³	>3×10 ³

表4 人工土壤-去离子水体系的 pH 值和 Eh 值随时间的变化

t/d	w _C /%					w _{Fe} /%				
	1	5	10	20	100	1	5	10	20	100
pH										
3	7.1	7.0	7.3	7.2	7.3	7.7	7.8	8.0	9.1	10
18	7.2	7.3	7.6	7.5	7.6	7.7	8.2	8.8	9.1	9.8
24	7.3	7.4	7.7	7.6	7.8	7.8	8.3	8.4	9.0	9.8
72	7.6	7.7	7.7	7.6	8.2	7.3	8.1	8.4	8.8	9.5
168	7.9	7.7	7.7	7.6	8.0	8.0	8.2	8.5	8.8	9.4
192	8.6	8.1	8.1	7.4	8.1	7.9	8.2	8.4	8.8	9.6
Eh/mV										
3	220	240	250	260	270	110	140	170	100	90
18	180	190	210	210	220	230	170	100	100	80
24	210	210	230	230	220	220	140	110	70	80
72	180	180	230	230	220	230	160	100	40	30
168	180	180	190	190	220	230	150	20	-20	-10
192						120	160	50	40	20

对于含有还原铁粉和原研砂的人工土壤, Eh 值随放置时间增长和添加剂质量分数的增大而减小; 而 pH 值随添加剂质量分数的增大而增大, 与放置时间关系不大, 且吸附后 pH 值稍有升高。R_d 值随着接触时间和添加剂质量百分比增大而增大。还原铁粉有很低的 Eh 值, 可以还原 TcO₄⁻ 形成 Tc(IV), 与氢氧化铁形成共沉淀, 或形成 Tc-Fe 配合物。在溶液中可能发生以下反应:



由此可见, 含有还原铁粉的人工土壤对锝有较高的吸附能力。

3 结 论

静态实验法研究锝在土壤中的吸附行为表明, 除格列士以外, 天然土壤对锝吸附比很低, 而以原研砂与活性炭或还原铁粉混合的人工土壤对锝吸附比很高, 并随接触时间和添加剂质量分数的增大而增大。土壤的性质和土壤-水的 Eh、pH 值对锝的吸附作用有影响。

本工作得到日本原子力研究所的大力支持, 并与日本原子力研究所的向井雅之、田中忠夫先生和中国原子能科学研究所的曾继述先生进行了有益的讨论, 特致谢意。

参 考 文 献

- 1 Wildung RE, Garland TR, McFadden M, et al. Technetium Sorption in Surface Soils. In: Desmet G, Myttenaere C, eds. Technetium in the Environment. Elsevier, London-New York, 1984, 115.
- 2 Lieser KH, Bauscher Ch. Technetium in the Hydrosphere and the Geosphere. *Radiochim Acta*, 1988, 44/45: 125.
- 3 夏德迎, 曾继述. ^{99}Tc 在活性炭上的吸附行为. *原子能科学技术*, 1992, 26(4): 74.
- 4 Bock WD, Bruhl H, Trapp C, et al. Sorption Properties of Natural Sulfides With Respect to Technetium. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1989, 127: 973.
- 5 夏德迎, 曾继述. 放射性铊在含铊矿物上的吸附行为和机理的研究. *核化学与放射化学*, 1993, 15(2): 94.
- 6 Shinichi Takebe, Xia Deying. Studies on Sorption Behaviour of Technetium in Soils: JAERI-Research, 95-024. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 1995.
- 7 Campbell R. Basic Microbiology. In: Translated by Yasuhiko Tezeka. Japan: Baihuukan, 1988, Vol 5: 79.

SORPTION BEHAVIOUR OF RADIOACTIVE TECHNETIUM IN SOILS

Xia Deying

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413)

Shinichi Takebe Muneaki Senoo

(Department of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute)

ABSTRACT

The sorption behaviour of technetium in different soils has been studied by batch experiments under aerobic conditions. The soil samples have been taken to study the characteristics and to derive the pH-Eh values. In addition, the activated carbon and reduced iron powder have been selected as additives to the JAERI sand according to our former research work, so that the technetium sorption behaviour in the artificial soils can be studied under similar conditions. The experimental results show that all these soil samples except for the gley soil have a very small distribution coefficient for Tc, while the artificial soils have a very large distribution coefficient for Tc. Besides, for artificial soils, the distribution coefficient (R_d) values will become larger and larger when more additive is added and more contact time is allowed. The physico-chemical fixation processes and possible sorption modes have been discussed as well.

Key words Soils Sorption behaviour Batch experiment Distribution coefficient