

文章编号:0253-9950(2011)05-257-05

污染土壤颗粒中钚的结合形态

曾可¹,金玉仁^{1,*},吴王锁²,韩朝阳¹,王江¹,张瑞荣¹,马特奇¹

1. 西北核技术研究所,陕西 西安 710024;

2. 兰州大学核科学与技术学院放射化学与核化学研究所,甘肃 兰州 730000

摘要:在我国北方某处荒漠土中掺入氧化钚后制备模拟土壤,湿法粒度分级后,利用改进的 Tessier 连续提取法研究各粒级土壤颗粒中钚的结合状态,以评价在假想的污染状况下钚在该类区域土壤中的迁移性。结果表明,钚与土壤的结合主要为有机结合态和残渣态(73%~96%)。各粒级中钚的结合状态与土壤颗粒有机质及伊利石含量呈现良好的线性关系。可交换态钚含量小于 0.8%,表明氧化钚在该类土壤中的迁移性很弱。

关键词:荒漠土;土壤颗粒;钚;结合形态

中图分类号:X830 **文献标志码:**A

Chemical Species of Plutonium in the Contaminated Soil Particles

ZENG Ke¹, JIN Yu-ren^{1,*}, WU Wang-suo², HAN Zhao-yang¹,
WANG Jiang¹, ZHANG Rui-rong¹, Ma Te-qi¹

1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;

2. Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: PuO₂ was mixed with soil samples collected at a desert region in northern China. The mixture was classified with wet classification method and an improved Tessier's sequential extraction method was applied to study the species of Pu in the contaminated soil particles, in order to evaluate the mobility of Pu at this site under supposed conditions. It is found that major part (about 73%-96%) of Pu is bounded to organic materials and existed as residual forms. There was a obvious linear relationship between the percentage of Pu species and the amount of organic material or illite. Less than 0.8% of Pu exists in exchangeable form. The results show that Pu is difficult to migrate in such area.

Key words: desert soil; particles; Pu; chemical species

钚为仅次于钋的第二号极毒性元素。环境土壤中钚的主要来源为核武器试验、核事故和乏燃料处理厂的泄漏等。总钚含量常用于评估土壤中钚的生物效应,很多国家为污染调查、治理设计的

指导方针、目标也以此为依据。总钚含量,尽管能反映因人类核活动过程造成的土壤污染中钚的来源,受污染程度,但很难真实地评价钚的迁移程度和生物效应。如核试验时,高温条件下释放出大

收稿日期:2010-11-29;修订日期:2011-01-20

作者简介:曾可(1981—),男,四川泸州人,硕士,工程师,从事放射化学分析工作

* 通讯联系人:金玉仁,研究员,E-mail:jinyuren@sohu.com

量的铀钍污染物,其中不可溶的氧化铀、铀钍化合物占主导地位,可迁移的铀含量极少^[1]。因此,更为合理的评价方法为研究土壤中铀的存在形态,以评价铀的潜在威胁。

环境土壤中铀的质量含量极低,因此即使采用放射性测量的方式也很难测得铀在土壤中确切的化学形态,相比之下研究铀与土壤的结合形态显得更为简单实用。研究铀与土壤结合形态的常用方法有 3 种:相关性分析^[2]、仪器分析^[3-4]、提取分析法^[5-8]。提取分析法中的连续提取法相比其他方法更为简便,因此被广泛采用。其原理为考虑到铀与土壤结合的紧密程度及潜在的生物效应等,假设铀与土壤中特定的几类化合物结合(尽管到目前为止铀与土壤化合物结合的机理尚不清楚),单一结合形态中的铀可通过特定的提取试剂将某一类化合物溶解而被释放出来。常见的 5 种结合形态为:可交换态,碳酸盐结合态,与氢氧化物-氧化物、主要为铁锰氧化物结合态,与有机物结合态和残渣态。其中可交换态中的铀易被雨水淋洗,具有很强的迁移性。碳酸盐结合态中的铀易被生物吸收,具有很强的生物活性。铁锰氧化物结合态及残渣态中的铀在自然条件下属于非生物活性。而有机组分中绝大部分为如腐殖质的大分子化合物,很难被降解,因此有机结合态中的铀也可认为是非生物活性的。

国内外对于各类铀污染及全球沉降土壤中铀的结合形态已有广泛研究^[9],结果表明,铀与土壤的结合形态主要与其来源(初期形态)有关,并受土壤理化性质影响。由于铀较难在土壤中迁移,所研究的对象一般是浅地表一定深度内的土壤,很多区域对浅地表下的分层土壤也进行了研究,而对不同粒度土壤颗粒中铀的结合形态鲜有报道。

本工作拟结合湿法粒度分级和改进的 Tessier 连续提取法研究我国北方某漠土区域内不同粒径土壤颗粒中铀的结合形态,为假定的该类污染土壤中铀的迁移性提供参考。

1 试剂与仪器

HCl、HNO₃、MgCl₂等,市售分析纯。

Ⅲ系列四极杆型 ICP-MS,美国 Thermo Electron 公司,配有 MCN-50 微量雾化器(美国 GE 公司);Terra 型便携式 X 射线衍射仪,美国伊洛斯公司;KQ-250DE 型超声波清洗器,河南兄弟仪器设备有限公司。

2 样品采集及粒度分级

模拟土壤样品,通过湿法筛分及重力沉降的方式,对土壤颗粒进行分级,得到各粒级的土壤颗粒以备研究。对各粒级土壤颗粒理化性质进行测量。

2.1 模拟土壤样品制备

土壤于 2003 年 6 月取自我国北方某荒漠土区域,质地为砂壤(表 1),取样深度 30 cm。样品在密封条件下掺入 PuO₂,而后混匀。

2.2 土壤粒度分级及表征

2.2.1 >0.05 mm 样品分级 称取约 2 kg 样品(精确到 0.01 g)置于 5 L 烧杯中,加入 3 L 去离子水浸泡。悬液在玻棒间歇搅拌下用超声波清洗器在 250 W 下处理 60 min,漂浮物丢弃。而后,悬液在水相中,用分样筛筛分出 <0.05 mm、0.05~0.10 mm、0.1~0.2 mm、0.2~0.50 mm、0.50~1 mm、1~2 mm、>2 mm 七个粒级的样品(单次筛分样品量 <200 g)。50 °C 下烘干,称重。

表 1 土壤质地
Table 1 Soil-texture

基本粒级 (Elementary grade)	粒径(Diameter)/ mm	质量百分含量 (Content)/%
石砾(Rock)	>20	0.0
	10~20	3.4
	5~10	14.3
	2~5	4.4
砂砾(Gravel)	1~2	12.7
	0.5~1	12.4
	0.2~0.5	14.0
	0.1~0.2	17.2
粉粒(Powdery)	0.05~0.1	4.1
	0.015~0.05	7.2
	0.01~0.015	1.2
	0.005~0.01	2.4
黏粒(Clay)	0.002~0.005	1.9
	<0.002	4.7

2.2.2 <0.05 mm 粒级的样品分级 称取约 300 g 已筛分出的小于 0.05 mm 的样品于 5 L 烧杯中,加入 2 L 去离子水,配制成土壤悬液,搅拌条件下用超声波清洗器在 250 W 下处理 60 min,静置 12 h,待悬液澄清后弃去上清液。重复上述洗盐操作 4 次(烧杯内悬液若静置 12 h 后仍未澄清,可停止洗盐操作)。参考森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定(LY/T 1225-1999)^[10],利用重力沉降的方式将处理后的悬液样品分为 <0.002 mm、0.002~0.005 mm、0.005~0.01 mm、0.01~0.015 mm、0.015~0.05 mm 5 个粒级的子样品。

2.2.3 土壤颗粒理化参数测量 各粒级土壤颗粒采用以下方式测量基本理化参数: XRD 分析土壤矿物及铁锰等金属氧化物含量(由于锰不是主要金属元素,仅分析氧化铁含量)。土壤有机质含量(SOM)采用重铬酸钾氧化稀释热法(F-HZ-DZ-TR-0047)测量。碳酸盐含量采用气量法(GB7870—87)测量。采用标准电位法(F-HZ-DZ-TR-0026)对土壤 pH 进行测量。

3 连续提取流程及钷含量分析

各粒级的样品经连续提取流程后,得到的提取液经放化流程,利用 ICP-MS 测量得到土壤中各粒级钷的结合形态含量。

3.1 连续提取流程

精确称量 < 2 mm 某粒级风干样品 1.500 g 于 250 mL 锥形瓶中,连续提取流程基于 Tessier 等人 1979 年提出的方法。

可交换态(F1): 常温下(25 °C)加入 15 mL 1 mol/L MgCl₂(pH=7)溶液于盛放样品的锥形瓶中,振荡(120 r/min, 后同)1 h。悬液转入 50 mL 塑料离心管,4 350 r/min 下离心 30 min。固相用 10 mL 去离子水洗 2 遍,合并上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后转入 50 mL 容量瓶中定容。

碳酸盐结合态(F2): 离心管中的残渣用 15 mL 1 mol/L 乙酸钠(乙酸调 pH=5.0±0.1)分 3 次转移到 250 mL 锥形瓶中,常温下振荡 5 h。离心,清洗,过滤,定容步骤同上。

铁锰氧化物结合态(F3): 离心管中的残渣用 20 mL 0.04 mol/L 的盐酸羟氨($\phi=25\%$ 的乙酸做底液),分 3 次转移到锥形瓶中,(96±3) °C 的温度下振荡 6 h。离心,清洗,过滤,定容步骤同上。

有机物结合态(F4): 离心管中的残渣用 6 mL 0.02 mol/L 的 HNO₃ 和 10 mL 30% H₂O₂(硝酸调 pH=2.0)分 3 次移至 250 mL 锥形瓶内,(85±2) °C 恒温下间歇振荡 2 h; 取出后冷却,再次加入 6 mL 30% H₂O₂(HNO₃调 pH=2.0),(85±2) °C 恒温下间歇振荡 3 h; 冷却后,加入 10 mL 3.2 mol/L 乙酸氨(20% HNO₃ 做底液)和 8 mL H₂O, 25 °C 振荡 30 min。离心,清洗,过滤,定容步骤同上。

残渣态(F5): 15 mL 去离子水分 3 次将锥形瓶及离心管中的残渣转移至 F4 烧杯中,电热板上蒸至近干。加入 10 mL HF、5 mL 浓 HNO₃、2 mL HClO₄ 蒸至近干,再次加入一次上述试剂蒸至近干。后加入 5 mL 浓 HNO₃、2 mL HClO₄ 蒸

至近干,加入约 10 mL 2% HNO₃ 溶解。过滤,定容步骤同上。

3.2 钷含量分析

3.2.1 放化流程 于 50 mL 容量瓶中取 1 mL 某结合形态的提取液至 50 mL F4 烧杯中,加入 10 pg ²⁴²Pu 指示剂,加入 H₂O₂ (30%, 分析纯) 2 mL 及硝酸 3 mL (65%, 分析纯),电热板加热至 H₂O₂ 无气泡产生,室温冷却,静置 20 min。上 Dowex1×4 树脂柱,10 mL 8 mol/L HNO₃ 淋洗,后用 15 mL 0.1 mol/L HNO₃-0.01 mol/L HF 解析液解析至 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中。解吸液 180 °C 下缓慢蒸至近干,用约 1 mL 2% HNO₃ 溶解稀释后转入 2 mL 离心管备 ICP-MS 测量。

3.2.2 钷含量分析 用 ICP-MS 分析钷含量。

4 结果与讨论

钷在各粒级土壤颗粒中的结合形态数据及土壤理化参数列于表 2。

4.1 各粒级土壤可交换态钷的含量

各粒级钷的可交换态(F1)百分含量小于 0.8%,且随土壤颗粒 pH 变化无明显规律(表 2)。>0.05 mm 土壤颗粒随粒径减小可交换态中的钷含量有所增加,这是由于随土壤粒径减小土壤比表面积增大,阳离子交换点增多的原因。可交换态钷含量低的原因,土壤为强碱性土(pH=8.77),钷易在土壤矿物及有机质上吸附;土壤中的钷主要以氧化物形式存在,造成可迁移的钷含量极低。还可以解释为土壤本身含水率极低(实测为 1.8%~2.3%),干燥条件下钷与土壤中的金属氧化物及矿物组分结合加剧,且随时间推移,以离子状态存在的钷在土壤中越稳定,如俄罗斯 Mayak 乏燃料处理厂的高放废液,与土壤接触 2 160 h 后,相比接触初期,可交换态钷百分含量由 2.5% 降低为仪器检测限下^[1]。

4.2 各粒级土壤碳酸盐结合态钷的含量

各粒级碳酸盐结合态(F2)中钷的百分含量为 0.3%~5.0%,且与各粒级中碳酸盐含量(表 2)无显著相关性,原因可能是,钷在碳酸盐结合态中仅与土壤表层的碳酸盐、氧化矿物等非专属性地键合;而常用的提取试剂如乙酸-乙酸氨(钠)会部分溶解碳酸盐,甚至部分溶解氢氧化铁、铝等,导致碳酸盐结合态提取时提取试剂浓度迅速降低,在碳酸盐结合态的钷提取不完全的同时,部分铁锰氧化物结合态的钷溶解^[9]。

表 2 钚在各粒级土壤颗粒中的结合形态及土壤理化参数

Table 2 Chemical species of plutonium and physical and chemical properties of soil particles

粒径 (Diameter)/ mm	$w(F1)/$ %	pH	$w(F2)/$ %	$w(CaCO_3)/$ %	$w(F3)/$ %	$w(Fe_2O_3)/$ %	$w(F4)/$ %	$\rho(SOM)/$ ($g \cdot kg^{-1}$)	$w(F5)/$ %	伊利石质量分数 (Mass percent of illite)/%
1~2	0.1	8.80	0.3	30.5	23.7	8.7	40.0	1.5	34.9	26.5
0.5~1	0.1	8.77	3.1	18.7	24.9	8.7	52.4	2.7	19.4	29.2
0.2~0.5	0.4	8.79	0.9	19.9	16.6	10.3	57.7	4.7	24.4	31.6
0.1~0.2	0.5	8.77	1.1	18.7	5.2	10.7	65.5	5.8	27.7	37.5
0.05~0.1	0.8	8.78	1.3	15.2	15.1	10.4	37.5	5.9	45.3	60.3
0.015~0.05	0.4	8.75	0.3	16.7	15.6	10.6	42.4	1.7	43.8	40.2
0.01~0.015	0.3	8.77	0.3	18.6	16.5	11.2	38.3	2.2	44.6	45.5
0.005~0.01	0.4	8.77	0.5	19.2	10.9	10.6	43.4	2.2	44.7	37.7
0.002~0.005	0.2	8.74	0.3	23.2	10.0	11.5	44.1	1.5	45.3	39.6
<0.002	0.3	8.74	5.0	15.1	11.4	12.4	38.2	2.9	45.2	51.5

注(Note): $w(F1)$ — $w(F5)$ 分别表示前述流程中定义的钚结合形态百分含量, $\rho(SOM)$ 为土壤有机质含量, g/kg ($w(F1)$ — $w(F5)$) refer to the operationally defined fractions, $\rho(SOM)$ refer to the amount of organic in soil, g/kg

4.3 各粒级土壤有机物结合态钚的含量

各级土壤颗粒中有机结合态(F4)钚百分含量为37.5%~65.5%(表2)。>0.1 mm颗粒中,随着土壤粒径减小有机结合态中的钚含量增加;0.1~0.2 mm颗粒中有机结合态中的钚高达65.5%,因为随着土壤粒径减小,土壤有机质含量增加的关系,其线性关系示于图1($r^2 = 0.936$)。<0.1 mm土壤颗粒中有机结合态中的钚百分含量迅速降低并趋于稳定。研究锕系元素与有机物作用机理的难点不仅在于各处土壤颗粒有机质含量上的差异,而且在于土壤有机物如腐殖质分子结构的复杂及种类的繁多,因此目前为止钚与土壤有机物结合的机理尚不清楚。一种观点认为是钚在土壤表面与有机大分子(分子量>

10 000的腐殖质)的物理吸附或络合(如溶液状态下,57%的钚是以胶体形式存在的,极易与土壤有机物发生物理吸附及络合)^[12];另一种观点认为在缺氧条件下,土壤中的腐殖质可能会部分地分解氧化钚;最后一种观点认为有机结合态中大部分钚可能为铁锰氧化态提取时提取液中的钚再吸附到土壤矿物上而后被有机结合态提取剂提取(如钚在土壤针铁矿物 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的吸附)。爱尔兰海沉积土壤铁锰氧化物提取时钚的再吸附程度达55%^[11],本工作研究土壤铁锰氧化物结合态提取时再吸附程度实测结果为31%。

4.4 各粒级土壤铁锰氧化物结合态钚的含量

各粒级土壤颗粒中铁锰氧化物结合态(F3)钚百分含量为5.2%~24.9%,有机结合态中钚含量的变化直接影响到钚在铁锰氧化物中的分布,由于随土壤粒径减小其次生矿物组分增加,会导致由伊利石等次生矿物产生的氧化铁、氧化铝含量的增加,理论上铁锰氧化物中的钚含量随土壤颗粒粒径减小应有增加的趋势,而结果并不是这样,表明土壤中有机物对钚结合形态的影响远大于土壤的铁锰等金属氧化物组分对钚结合形态的影响。

4.5 各粒级土壤残渣态钚的含量

各粒级残渣态(F5)中钚的百分含量为19.4%~45.3%。>0.05 mm颗粒残渣态中钚的含量也大致随土壤粒径减小有增加的趋势(1~2 mm粒级除外),该现象直接的原因可能为小粒径的氧化钚,其结晶时形成的晶格结构较完整,其

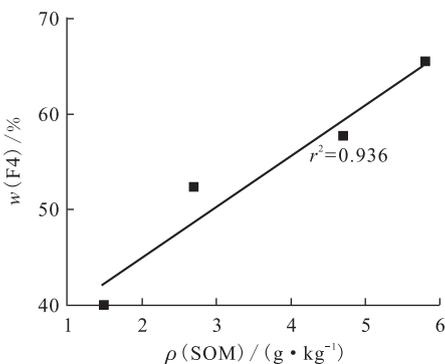


图1 >0.1 mm土壤颗粒中有机结合态钚百分含量和土壤有机质含量的变化
Fig. 1 Percentage of Pu bonded to soil organic materials as a function of the latter content in >0.1 mm particles

一旦形成氧化钚晶格后,不易与土壤中的有机分子及其它矿物组分结合,造成小粒径中残渣态的钚含量较高。另一原因为土壤中次生矿物组分增加(如伊利石含量(w_{Ill})由20.6%增加为60.3%),导致钚与矿物组分结合更紧密,并呈现良好的相关性(图2, $r^2=0.624$)。原因可能为尽管多数情况下认为土壤中的有机配体能络合 ^{137}Cs ,阻止其向土壤深处迁移,但伊利石等土壤矿物的吸附作用才是阻止 ^{137}Cs 停留在浅地表的主要原因^[13]。 $<0.05\text{ mm}$ 颗粒中残渣态钚百分含量一致。

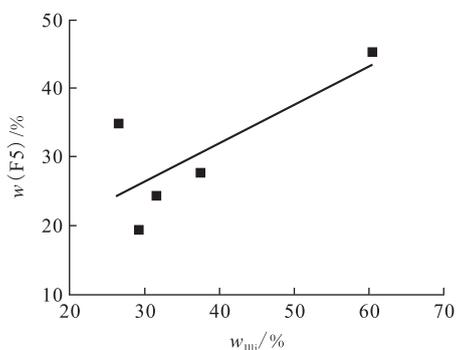


图2 $>0.05\text{ mm}$ 土壤颗粒中残渣态钚百分含量和土壤伊利石含量的变化

Fig.2 Percentage of Pu existing in the residual fraction as a function of illite content in $>0.05\text{ mm}$ particles

5 结论

(1) 假设该类漠土区域出现事故性氧化钚污染,钚较难在该类土壤中迁移。

(2) 各粒级土壤颗粒中的有机质含量及矿物组成对钚在该粒级的结合形态分布有一定影响。

参考文献:

[1] Napolesa H J, Vintro L L. Source-Term Characterisation and Solid Speciation of Plutonium at the Semipalatinsk Kazakhstan[J]. Appl Radiat Isotop, 2004, 61: 325-331.

[2] Jernström J, Eriksson M, Simon R, et al. Characterization and Source Term Assessments of Radioactive Particles From Marshall Islands Using Non-Destructive Analytical Techniques[J]. Spectrochimica Acta, 2006, 61: 971-979.

[3] Aragón A, Espinosa A, de la Cruz B, et al. Characterization of Radioactive Particles From the Palomares Accident[J]. J Environ Radioact, 2008, XX: 1-7.

[4] Torrao G, Carlino R, Hoeffner S L, et al. Characterization of Plutonium Contaminated Soils From the Nevada Test Site in Support of Evaluation of Remediation Technologies [C]. WM'03 Conference, 2003, February 23-27: 1-14.

[5] Samanthar Cook, Andrew Parker. Sequential Extraction and Single-Step Cold-Acid Extraction; A Feasibility Study for Use With Freshwater-Canal Sediments [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, 170: 95-105.

[6] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the Modified BCR Three-Step Sequential Extraction Procedure for the Study of Trace Element Dynamics in Contaminated Soils [J]. Environ Pollut, 2008, 152: 330-341.

[7] Al-Masri M S, Al-Karfan K, Khalili H, et al. Speciation of ^{210}Po and ^{210}Pb in Air Particulates Determined by Sequential Extraction [J]. J Environ Radioact, 2006, 91: 103-112.

[8] 周崇阳,陶祖贻,唐方华.放射性废物泥浆中 ^{90}Sr , ^{137}Cs 和 $^{239,240}\text{Pu}$ 的化学形态分析[J].核化学与放射化学,2001,23(1):35-39.

[9] Rao C R M, Sahuquillo A, Sanchez J F L. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry for Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 189: 291-333.

[10] 张万儒,杨光滢,屠星南,等. LY/T 1225-1999 森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定[S]. 1999.

[11] Schultz M K, Burnett W C, Inn K G W. Evaluation of a Sequential Extraction Method for Determining Actinide Fractionation in Soils and Sediments [J]. J Environ Radioact, 1998, 40: 155-174.

[12] Kalmykov S N, Kriventsov V V, Teterin Y A, et al. Plutonium and Neptunium Speciation Bound to Hydrous Ferric Oxide Colloids [J]. C R Chimie, 2007, 10: 1 060-1 066.

[13] Litaor M I, Ibrahim S A. Plutonium Association With Selected Solid Phase in Soil of Rocky Flats, Colorado, Using Sequential Extraction Technique [J]. J Environ Radioact, 1996, 25: 1 144-1 151.