

^{95}Zr 在水—土体系中的消长动态研究*

史建君¹ 陈 晖² 刘立丽¹

(1 浙江大学原子核农业科学研究所(华家池校区)农业部核农学重点开放试验室, 杭州 310029;

2 浙江工程学院信息电子学院, 杭州 310033)

摘 要 采用同位素示踪技术进行了 ^{95}Zr 在六种水—土体系中的消长动态研究,并应用非线性回归方法确定了各体系的拟合方程。结果显示:1. 水体中的 ^{95}Zr 比活度起初随时间呈快速下降,而后逐渐趋缓,不同水—土体系中的下降速率各不相同,表明底泥对 ^{95}Zr 有强烈的吸附作用,其吸附强弱顺序为:泮畎红壤>海盐红壤>青紫泥>小粉土>海泥>黄沙;2. 底泥中 ^{95}Zr 的比活度随时间呈同步增加,并在经历一段时间后达到一平衡值,不同底质土壤达到平衡的时间各不相同,其平衡时间的大小顺序为:海盐红壤(13.10d)<泮畎红壤(15.53d)<黄沙(15.64d)<青紫泥(17.85d)<小粉土(20.65d)<海泥(21.46d);3. 对各体系的消长动态拟合方程进行方差分析(测定系数 r^2 、置信区间),表明各回归方程较好地反应了 ^{95}Zr 在水体和底质土壤中的行为过程。

关键词 ^{95}Zr , 水—土体系, 消长动态, 非线性回归, 置信区间, 置信水平, 放射生态学
中图分类号 X591

核电已是当今世界三大能源之一,我国的核电发展正方兴未艾,为了实现核电的持续发展和保持高质量环境的完美统一,研究核电站放射性污染物在环境中的行为特性是一个现实而迫切的研究课题。有关核污染物 ^{89}Sr 、 ^{134}Cs 、 ^{60}Co 等在土壤中的行为特性前人已作了大量的研究工作。Yasuda H 等用统计分析方法研究了土壤特性对土壤吸附 Co、Sr、Cs 等多种核素的影响^[1]; Bunzl K 研究了土壤中的放射性铯随时间的迁移^[2]; 张永熙、王寿祥等研究了 ^{89}Sr 在 3 种土壤中的吸附规律和分配系数^[3]以及在土壤中的淋溶和迁移^[4]; 陈传群等研究了 ^{134}Cs 在水—土体系中的吸附、淋溶和迁移的变化规律^[5]。为了探索 ^{95}Zr 在土壤中的行为规律,我们曾对 ^{95}Zr 在土壤中的淋溶特性进行了探讨^[6],表明土壤对 ^{95}Zr 具有较强的吸附作用,本试验运用 ^{95}Zr 模拟污染物研究其在 6 种水—土体系中消长动态,并运用非线性拟合方法建立其数学模型,为其进入水系后的安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究选用五种土样和一种黄沙:小粉土(取自浙江杭州华家池)、海盐红壤和青紫泥(取自浙江秦

* 国家自然科学基金项目(批准号:39970147)资助

收稿日期:2001-03-14;收到修改稿日期:2001-12-30

山)、泮畝红壤(取自浙江大学实验茶场)、海泥(取自浙江宁波象山港)和黄沙。土壤粉碎后 30 目过筛。土壤主要理化参数见表 1。

表 1 供试土壤的理化参数

Table 1 Physico-chemical parameters of the soils studied

土壤类型 Soil type	pH (H ₂ O)	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (mol(+) kg ⁻¹)	粘粒(< 0.001mm) Clay (%)
小粉土	6.0	19.0	0.05	12.5
海盐红壤	5.5	15.4	1.21	18.3
泮畝红壤	4.7	3.1	0.94	12.5
青紫泥	6.4	31.5	0.24	23.5
海泥	8.5	8.0	0.87	13.9

1.2 同位素

⁹⁵ZrO₂ 由中国原子能研究院同位素所提供, 黑色粉末状固体, 比活度为 2.284×10^8 Bq g⁻¹, 放化纯度大于 95%, 使用前用氢氟酸^[7] 将其转化为 1.233×10^7 Bq mL⁻¹ 的 ZrF₄ 溶液。吸取 ⁹⁵ZrF₄ 溶液 0.1 ml 稀释至 356 ml, 得比活度为 3 463 Bq mL⁻¹ 的 ⁹⁵Zr 水溶液。

1.3 测量仪器及测量方法

γ 射线测量采用 BH1224 型微机-多道一体化能谱仪(北京核仪器厂生产)。配置倒置的 φ70 mm NaI 闪烁探头, 安装在铅屏蔽室中。测样器皿采用自备的 φ75 mm × 110 mm 的塑料杯, 将其置于倒置的闪烁探头上面, 并用定位装置固定测量位置, 以保证所有样品测量几何位置的一致性。探头工作电压 623 V, 阈值 0.28。选取一个谱峰(240~300 道)进行计数测量, 测量结果经探测效率、死时间、衰变等校正后换算成样品的放射性比活度。

1.4 实验方法

在 24 只 φ75 mm × 110 mm 的塑料杯中分别加入小粉土、泮畝红壤、海盐红壤、青紫泥、海泥和黄沙各 20 g(海泥装 9 个杯, 其余土壤 3 个重复), 然后在装有 5 种不同土壤的 15 只杯中各加入蒸馏水 155 ml, 在装有海泥的 6 个杯中各加入盐度为 14‰ 和 28‰ 的海水 155 ml(每种海水 3 个重复), 在装有黄沙的 3 个杯中加入盐度为 14‰ 的海水各 155 ml, 静置 24 小时后在每个杯中加入比活度为 3 463 Bq mL⁻¹ 的 ⁹⁵Zr 水溶液 5 ml, 用玻璃棒谨慎搅匀。于 ⁹⁵Zr 引入后 6h、12h、24h、3d、5d、8d、12d、20d 采水样, 每次从各杯中吸取水样 5 ml, 并在采样后用称重法加水至 160 ml, 使总的水量在试验过程中基本保持不变。所采水样在 BH1224 型微机-多道一体化能谱仪上进行放射性活度测量, 测量误差控制在 5% 以内。并采用非线性回归分析方法^[8] 进行 ⁹⁵Zr 消长动态的曲线拟合。

2 结果与分析

2.1 ⁹⁵Zr 在水体中的消长动态

由表 2 可见, 水体中的 ⁹⁵Zr 比活度起初随时间呈快速下降, 而后逐渐减缓, 且在不同水-土体系中的下降速率各不相同, 表明底泥对 ⁹⁵Zr 有强烈的吸附作用。结果显示: 泮畝红壤对 ⁹⁵Zr 的吸附能力最强, 于 ⁹⁵Zr 引入后 24h 水体中的放射性比活度即下降至原始活度的 22.0%, 其余土壤的吸附能力强弱依次为: 海盐红壤 > 青紫泥 > 小粉土 > 海泥 > 黄沙。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

表 2 水体中⁹⁵Zr 比活度的变化动态
Table 2 Dynamic change of ⁹⁵Zr specific activity in water

水土系统 Water-soil type	时间 Time (d)								
	0	0.25	0.5	1	3	5	8	12	20
小粉土	108.16	94.02	81.98	63.02	33.52	18.66	12.70	6.99	0.91
泮畈红壤	108.16	51.28	34.21	23.75	9.75	4.25	2.05	0.89	0.85
海盐红壤	108.16	62.88	51.51	36.10	5.34	3.08	1.83	0.96	0.45
青紫泥	108.16	89.50	67.34	49.02	19.11	8.96	5.10	2.51	0.73
海泥(0%)	108.16	92.11	82.27	67.78	39.86	22.97	11.50	4.93	1.37
海泥(14%)	108.16	93.39	80.42	64.63	38.45	17.58	2.95	0.59	0.41
海泥(28%)	108.16	87.49	84.10	64.67	38.12	27.20	10.80	1.42	0.67
黄沙(14%)	108.16	96.55	91.70	68.40	19.82	9.92	4.28	1.58	0.32

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。红壤属粘性土壤, 具有较高的 CEC 和土壤颗粒表面积, 因而土壤电荷也较其余几种土壤高, 决定了它们对⁹⁵Zr 有较强的吸附能力。而黄沙颗粒表面积较小, 使得其对⁹⁵Zr 的吸附能力相对较弱。海水盐度对海泥吸附⁹⁵Zr 的影响不明显。分析表 2 数据的动态变化, 下降过程分为二个区段: 第一区段出现在 0~1 d, 在此区段水体中的⁹⁵Zr 呈快速下降; 第二区段为 3~20 d, 该区段的下降速率较为缓慢。采用分段拟合的方法^[12], 先对第二区段进行指数拟合, 得一局部拟合曲线, 然后用第一区段的实验值减去相应时间的拟合值, 对其残值进行第二次指数拟合, 将二条拟合曲线相加即得复合指数回归方程。并对回归方程进行方差分析, 计算在 95% 置信水平下的置信区间及测定系数 r^2 ^[13], 结果列于表 3。

表 3 水体中⁹⁵Zr 比活度的消长动态回归方程

Table 3 Regression equation of the dynamics of accumulation and disappearance of ⁹⁵Zr specific activity in water

水土系统 Water-soil type	回归方程式 Regression equation	置信水平 Confidence level	置信区间 Confidence interval	测定系数 r^2 Determine coefficient
小粉土	$C_w = 61.92\exp(-0.2041t) + 46.24\exp(-1.2649t)$	95%	$C_w \pm 3.62$	0.9983
泮畈红壤	$C_w = 8.55\exp(-0.1368t) + 99.61\exp(-2.0474t)$	95%	$C_w \pm 15.08$	0.9604
海盐红壤	$C_w = 6.51\exp(-0.1418t) + 101.65\exp(-1.3365t)$	95%	$C_w \pm 13.54$	0.9722
青紫泥	$C_w = 25.42\exp(-0.1833t) + 82.74\exp(-1.1140t)$	95%	$C_w \pm 3.64$	0.9983
海泥(0%)	$C_w = 61.45\exp(-0.1963t) + 46.71\exp(-1.0354t)$	95%	$C_w \pm 3.72$	0.9976
海泥(14%)	$C_w = 47.42\exp(-0.2728t) + 60.74\exp(-0.7844t)$	95%	$C_w \pm 9.86$	0.9883
海泥(28%)	$C_w = 74.51\exp(-0.2558t) + 33.65\exp(-1.5492t)$	95%	$C_w \pm 7.52$	0.9928
黄沙(14%)	$C_w = 31.32\exp(-0.2290t) + 76.84\exp(-0.5308t)$	95%	$C_w \pm 10.52$	0.9885

分析表 3 回归方程式中的快速下降指数项,其下降速率常数的大小反应了底泥对⁹⁵Zr 吸附作用的强弱,其大小顺序为:泮畷红壤(2.0474 d⁻¹) > 海盐红壤(1.3365 d⁻¹) > 青紫泥(1.1140 d⁻¹) > 小粉土(1.2649 d⁻¹) > 海泥(1.0354 d⁻¹) > 黄沙(0.5308 d⁻¹),与前述的定性分析结果相一致。从各回归方程式的测定系数 r^2 (其值均大于 0.96)、与实验值的标准误差 σ 值(其值均小于 7.54, 仅占起始比活度的 7.00%),表明表 3 中的回归方程较好地反应了水体中的⁹⁵Zr 被底质土壤吸附而随时间下降的动态过程。

2.2 ⁹⁵Zr 在底泥中的消长动态

底泥中⁹⁵Zr 的变化动态见表 4。其比活度随时间呈同步增加,并在经历一段时间后达到一平衡值,不同底质土壤达到平衡的时间各不相同,从表 4 数据观察,二种红壤达平衡值的时间较快,青紫泥和黄沙次之,小粉土和海泥较慢。对表 4 数据进行非线性拟合(方法同 2.1),结果列于表 5。

表 4 底泥中⁹⁵Zr 比活度的变化动态

Table 4 Dynamic change of ⁹⁵Zr specific activity in sludge of riverbed

水土系统 Water-soil type	时间 Time (d)								
	0	0.25	0.5	1	3	5	8	12	20
小粉土	0	85.16	157.96	289.16	485.38	595.90	638.88	681.45	728.28
泮畷红壤	0	433.12	556.86	631.97	729.58	771.09	787.69	796.43	796.51
海盐红壤	0	340.14	415.34	525.74	750.91	767.62	776.86	783.37	787.26
青紫泥	0	123.64	278.54	408.29	620.48	696.89	725.52	744.99	758.57
海泥(0‰)	0	102.29	157.99	253.36	434.08	559.31	645.27	694.97	722.24
海泥(14‰)	0	89.87	170.27	276.47	446.89	604.21	716.85	734.94	736.27
海泥(28‰)	0	136.21	141.49	275.89	445.29	523.09	647.55	719.86	725.23
黄沙(14‰)	0	65.39	80.00	243.47	595.34	669.64	712.23	732.82	742.00

设底质土壤中⁹⁵Zr 的比活度变化小于趋势值的 1% 时,即认为已达平衡值。由表 5 回归方程式计算各水—土体系的平衡时间,其平衡时间的大小顺序为:海盐红壤(13.10 d) < 泮畷红壤(15.53 d) < 黄沙(15.64 d) < 青紫泥(17.85 d) < 小粉土(20.65 d) < 海泥(21.46 d),与前述的定性分析结果基本一致。设 $T_{1/2}$ 为底质土壤中⁹⁵Zr 的比活度积累到平衡值的 50% 所需的时间,根据表 5 中的回归方程计算的结果为:泮畷红壤($T_{1/2}=0.36$ d) < 海盐红壤($T_{1/2}=0.56$ d) < 青紫泥($T_{1/2}=0.88$ d) < 小粉土($T_{1/2}=1.60$ d) < 海泥($T_{1/2}=1.80$ d) < 黄沙($T_{1/2}=10.94$ d)。 $T_{1/2}$ 越短表明底质土壤对⁹⁵Zr 的吸附作用越强,此结果与 2.1 的分析结果相一致。从表 5 各回归方程式的测定系数 r^2 (其值均大于 0.957)、与实验值的标准误差 σ 值(其值均小于 57.6, 仅占平衡时比活度 7.17%),表明各回归方程较好地反应了⁹⁵Zr 在底质土壤中的积累过程。

表 5 底泥中⁹⁵Zr 比活度的消长动态回归方程Table 5 Regression equation of accumulation and disappearance of ⁹⁵Zr specific activity in sludge of riverbed

水土系统 Water-soil type	回归方程式 Regression equation	置信水平 Confidence level	置信区间 Confidence interval	测定系数 r^2 Determining coefficient
小粉土	$C_s = 735.59 - 455.46 \exp(-0.1998t) - 280.13 \exp(-1.2689t)$	95%	$C_s \pm 29.52$	0.9975
泮畎红壤	$C_s = 803.32 - 63.76 \exp(-0.1334t) - 739.56 \exp(-2.1050t)$	95%	$C_s \pm 115.12$	0.9577
海盐红壤	$C_s = 790.82 - 48.06 \exp(-0.1378t) - 742.76 \exp(-1.3402t)$	95%	$C_s \pm 105.42$	0.9682
青紫泥	$C_s = 764.42 - 188.60 \exp(-0.1796t) - 575.82 \exp(-1.0855t)$	95%	$C_s \pm 26.68$	0.9982
海泥(0‰)	$C_s = 733.18 - 456.08 \exp(-0.1925t) - 277.10 \exp(-1.0222t)$	95%	$C_s \pm 28.74$	0.9976
海泥(14‰)	$C_s = 739.58 - 358.15 \exp(-0.2701t) - 381.43 \exp(-0.7198t)$	95%	$C_s \pm 74.38$	0.9860
海泥(28‰)	$C_s = 730.89 - 556.18 \exp(-0.2523t) - 174.71 \exp(-1.9338t)$	95%	$C_s \pm 57.42$	0.9904
黄沙(14‰)	$C_s = 745.03 - 233.80 \exp(-0.2256t) - 511.23 \exp(-0.4331t)$	95%	$C_s \pm 101.46$	0.9783

3 结 论

上述实验结果显示: 1. 水体中的⁹⁵Zr 比活度起初随时间呈快速下降, 而后随水体中⁹⁵Zr比活度的降低其下降速率减缓, 且在不同水-土系统中的下降速率各不相同, 表明底泥对⁹⁵Zr 有强烈的吸附作用, 其吸附强弱顺序为: 泮畎红壤> 海盐红壤> 青紫泥> 小粉土> 海泥> 黄沙; 2. 底泥中⁹⁵Zr 的比活度随时间呈同步增加, 并在经历一段时间后达到一平衡值, 不同底质土壤达到平衡的时间也不相同, 其平衡时间的大小顺序为: 海盐红壤(13.10 d)< 泮畎红壤(15.53 d)< 黄沙(15.64 d)< 青紫泥(17.85 d)< 小粉土(20.65 d)< 海泥(21.46 d); 3. 采用非线性回归方法进行⁹⁵Zr 在各水-土体系中的消长动态拟合, 经方差分析(测定系数 r^2 、置信区间), 表明各回归方程较好地反应了⁹⁵Zr 在水体和底质土壤中的消长过程。

参 考 文 献

1. Yasuda H, Uchida S, Muramatsu Y, *et al.* Sorption of manganese, cobalt, zinc, strontium, and cesium onto agricultural soils: statistical analysis on effects of soil properties. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 83: 85~ 96
2. Bunzl K. Changes with time in the migration of radiocaesium in the soil, as observed near Chernobyl and in Germany, 1986~ 1994. *Science of the Total Environment*, 1995, 175(1): 49~ 56
3. 张永熙, 王寿祥, 陈传群, 等. ⁹⁰Sr 在土壤中吸附的研究. *浙江农业大学学报*, 1990, 16(4): 412~ 416
4. 王寿祥, 张永熙, 陈传群, 等. ⁹⁰Sr 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
5. 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
6. 刘立丽, 史建君, 陈晖, 等. 放射性锆在红壤中的淋溶特性研究. *上海交通大学学报*, 2001, 19(2): 117~ 120
7. 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. 1 018~ 1 036
8. 程兴新, 曹敏编著. 统计计算方法. 北京: 北京大学出版社, 1989. 247~ 256
9. 刘静宜, 汪安璞. 环境化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 198~ 215
10. Whicker F W, Schulz V. *Radioecology: Nuclear Energy and the Environment Volume I*. Florida: CRC Press, Inc., 1982. 168~ 176

11. 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 162~ 182
12. Whicker F W, Schultz V. Radioecology: Nuclear Energy and the Environment .Volume II. Florida: CRC Press, Inc. , 1982. 100~ 105
13. 张小蒂编著. 应用回归分析. 杭州: 浙江大学出版社, 1991. 74~ 77

DYNAMICS OF ACCUMULATION AND DISAPPEARANCE OF ZIRCONIUM-95 IN WATER-SOIL SYSTEM

Shi Jian-jun¹ Chen Hui² Liu Li-li¹

(1 Key Lab. of Nuclear Agricultural Science, the Ministry of Agriculture, Institute
of Nuclear Agricultural Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029; 2 College of Informatics and Electronics,
Zhejiang Institute of Science and Technology, Hangzhou 310033)

Summary

The dynamics of accumulation and disappearance of ⁹⁵Zr in six kinds of water-soil systems was studied by using isotope-tracer technology, and the fitting equation was confirmed by application of nonlinear regression method. The results showed. 1. The specific activity of ⁹⁵Zr in water was reduced quickly in the beginning and then tended to slow down gradually. The descend velocity differed from one water-soil system to another. This indicated that the sludge of riverbed had strong capability of adsorption to ⁹⁵Zr which was as follows: panfan red soil > red-yellow earth > blue purple clay > paddy soil > sea mud > sand. 2. The specific activity of ⁹⁵Zr in sludge of riverbed increased synchronously with time and reached a counter-balance after a period of time. The balancing time of different soils differed in the following order: red-yellow earth(13. 10d) < panfan red soil(15. 53d) < sand(15. 64d) < blue purple clay(17. 85d) < paddy soil (20. 65d) < sea mud(21. 46d); 3. The differentiation analysis(the determine coefficient r^2 and confidence interval) of the fitting equation of dynamics of accumulation and disappearance in each system indicated that each regression equation could describe the behavior process of ⁹⁵Zr in water and bottom soils more efficiently.

Key words Zirconium-95, Water-soil system, Dynamics of accumulation and disappearance, Nonlinear regression, Confidence interval, Confidence level, Radioecology