

Pu 同位素在土壤侵蚀示踪中的应用*

徐仪红 潘少明[†]

(南京大学地理与海洋科学学院, 海岸与海岛开发教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要 ^{137}Cs 示踪技术目前在土壤侵蚀研究中应用最为广泛, 但是随着环境中 ^{137}Cs 的衰变, 寻找可以替代的放射性核素具有十分重要的意义。人造放射性核素 Pu 同位素与 ^{137}Cs 来源相同, 但半衰期更长, 且更容易被土壤中的细颗粒物吸附。特别是随着测量技术的发展, 电感耦合等离子体质谱技术 (ICP-MS) 以及加速器质谱技术 (AMS) 等的应用, 使得 Pu 同位素的测量较 ^{137}Cs 更高效、灵敏。因而 Pu 同位素成为可以替代 ^{137}Cs 进行土壤侵蚀示踪的理想元素。本文从 Pu 的来源及分布、Pu 在土壤中的吸附和固定、Pu 同位素的测量方法三个方面分析 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的基础, 并对 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的基本原理和应用现状加以简述, 探讨了今后 Pu 同位素在土壤侵蚀示踪应用中的主要研究方向。

关键词 Pu 同位素; 土壤侵蚀; 示踪技术

中图分类号 S124⁺.2; P595; S157.1

文献标识码 A

土壤侵蚀是地球表面物质迁移的重要形式, 也是关系到人类生存和社会可持续发展的重大环境问题。了解土壤颗粒的迁移过程和侵蚀机理是进行土壤侵蚀治理的基础。自从 20 世纪 60 年代初 Menzel^[1] 研究了土壤侵蚀与大气沉降的放射性核素的运移关系以来, 放射性核素示踪技术由于在精度、量化、实用度等方面的优势, 在土壤侵蚀研究中被广泛采用和接受。目前应用于土壤侵蚀研究的放射性核素主要有核爆炸产物 ^{137}Cs , 天然放射性核素 ^{210}Pb 和 ^7Be , 其中 ^{137}Cs 法应用最为广泛且发展较为完善^[2-4]。但是由于 ^{137}Cs 的半衰期仅为 30.2 a, 迄今为止, 环境中的 ^{137}Cs 总量已衰变掉 60%, 随着时间的推移, 其作为示踪元素的灵敏度将受到影响。因此, 寻找一种可以替代 ^{137}Cs 作为示踪物质的放射性核素十分有意义。Pu 同位素 (^{239}Pu 、 ^{240}Pu) 与 ^{137}Cs 来源相同, 但半衰期更长, 且更容易被土壤中细颗粒物吸附。因此 Pu 同位素成为可以替代 ^{137}Cs 进行土壤侵蚀示踪的理想元素。但是早期的探测技术对环境中 Pu 同位素的测量灵敏度较低, 限制了 Pu 同位素作为示踪元素的发展。近年来, 质谱技术的快速发展使得 Pu 的测量越来越灵敏、高效, 这也为 Pu 同位素作为一种新的放射性示踪元素应用到土壤侵蚀示踪当中提供了有力的技术支撑。

因此, Pu 同位素在土壤侵蚀中的应用颇具前景。

本文从 Pu 的来源及分布、Pu 在土壤中的吸附和固定、Pu 同位素的测量方法三个方面分析了 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的基础, 简述了 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的基本原理和应用现状, 最后探讨了今后 Pu 同位素在土壤侵蚀示踪应用中的主要研究方向。

1 Pu 的来源及分布

环境中人们已发现的钚同位素有二十种, 其中在自然界中天然存在的只有两种, 一种是从氟碳铈镧矿中找到的微量钚-244 (^{244}Pu), 它的半衰期长达 8.26×10^7 a, 是已知寿命最长也最稳定的钚同位素; 另一种是从含铀矿物中找到的钚-239 (^{239}Pu), 是铀-238 (^{238}U) 吸收自然界里的中子形成的, 其他钚同位素都是通过人工核反应合成的。

^{239}Pu 是最重要的钚同位素, 半衰期为 24 110 a, 是核武器的装料和反应堆的核燃料。自然界中天然存在的 ^{239}Pu 极少, 但是它可以通过反应堆中产生的慢中子轰击 ^{238}U 人工大量生产。在产生 ^{239}Pu 的过程中, 同时也可裂变产生 ^{240}Pu (半衰期为 6 561 a) 等其他同位素, 但主要为 $^{239, 240}\text{Pu}$ ^[5]。由于制作工艺

* 国家自然科学基金项目“广西北部湾钚同位素的主要来源与迁移途径研究”(编号:41166002)资助

[†] 通讯作者:潘少明(1957—),男,教授,博士生导师。E-mail: span@nju.edu.cn

作者简介:徐仪红(1982—),女,安徽潜山人,博士研究生,主要研究方向为放射性核素应用。E-mail: xuyihong1123@yahoo.com.cn

收稿日期:2011-10-11;收到修改稿日期:2012-02-23

和设计上的差异,不同级别核反应得到的 ^{240}Pu 含量不同,即具有不同的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值:核武器级钚的 ^{240}Pu 含量较低,得到的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值 ≤ 0.05 ^[6];而反应堆来源的钚具有较高的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值,约为 $0.23 \sim 0.67$ ^[7];大气核试验沉降的钚的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值约为 0.18 ^[8]。因此,可以利用 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值来区分土壤中钚的不同来源。

现阶段,环境中存在的 ^{239}Pu 与 ^{240}Pu 主要来源于1945年至1980年间的大气核试验。全球大气核试验的历史可大致分为两个阶段:1952年至1958年,主要是美国在太平洋试验场(Pacific Proving Ground, PPG)进行的核试验;1961年至1962年,主要是前苏联在北冰洋及西伯利亚地区进行的一系列大规模核试验,其中1958年至1961年美国与前苏联实行“暂停核试验宣言(moratorium)”,是暂停核试验阶段。1963年8月,美、苏、英签订《部分禁止核试验条约》,结束了大规模的大气核武器试验。1970年代,中法两国进行了少量核试验。据研究^[9],1945年至1980年间,在全世界进行的543次大气核试验中,总共大约有6 t的Pu释放到环境中,使得Pu的污染几乎遍布全球。此外,1986年切尔诺贝利核泄漏事故产生的Pu大气沉降在欧洲许多地方及西伯利亚地区被观测到^[10-11]。大气核试验产生的放射性核素主要通过以下三种途径沉降到地表:比较大的颗粒($50 \sim 100 \mu\text{m}$)很快沉降在试验区附近,在爆炸中心和下风向区形成污染带;粒径在 $1 \sim$

$10 \mu\text{m}$ 的放射性颗粒可能会停留在大气的对流层内达数小时至几个月,然后沉降在与爆炸点处于同一纬度的区域,称为区域沉降;而小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒大部分直接进入大气平流层并随大气环流流动,经过几年或几十年的时间,通过混合和扩散作用沉降到地球表面,影响到世界各个国家和地区,这种方式称为全球沉降。

由于各年份进行的核试验的次数和爆炸当量的不均一,使得Pu的全球沉降量的分布随时间变化而变化^[12]。图1^[13]所示的是1957年至2005年间日本东京(1957年至1979年)和筑波地区(1980年至2005年)监测到的 $^{239,240}\text{Pu}$ 和 ^{137}Cs 年度大气沉降量,从图中可以看出, $^{239,240}\text{Pu}$ 与 ^{137}Cs 大气沉降量随时间变化的趋势保持了很好的一致性,其最大沉降年份均为1963年,并且主要沉降年份较集中于1960年至1980年间,与全球大气核试验的历史阶段相一致。Pu的全球沉降的空间分布主要取决于各区域雨季的气象条件及其所在的纬度位置。就全球范围而言,Pu沉降量随降雨量的增加而增加,在北纬 50° 以内随纬度的增加而增加,在北半球温带地区沉降量最大,赤道附近最小^[7, 14-15]。但在纬度变化不大,气象条件均一的地区,钚的空间分布是均匀的。如Lee等^[16]测得韩国土壤中 $^{239,240}\text{Pu}$ 和 ^{137}Cs 平均蓄积量分别约为 $10.3 \pm 3.5 \text{ Bq m}^{-2}$ 和 $472 \pm 177 \text{ Bq m}^{-2}$,与北温带($N 30^\circ \sim 50^\circ$)其他地区的研究结果报道相一致。区域沉降产生的Pu直接

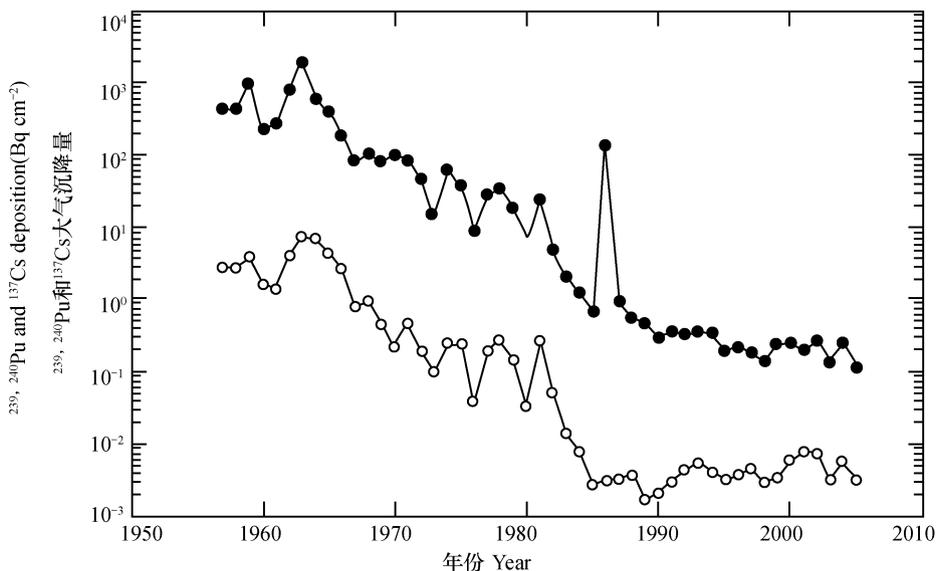


图1 1957年至2005年日本东京和筑波地区监测到的 $^{239,240}\text{Pu}$ (空心点)和 ^{137}Cs (实心点)年度大气沉降量^[13]

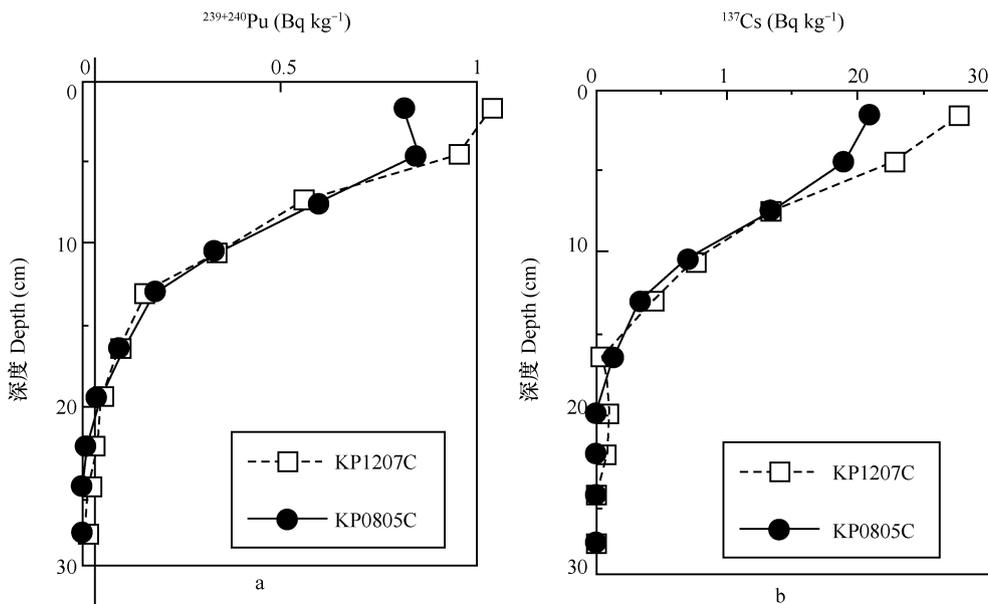
Fig. 1 Annual ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ deposition observed at Tokyo and Tsukuba during the period 1957 ~ 2005. Vacuum dots and Solid dots stand for $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs , respectively^[13]

从对流层扩散至地表,使得土壤中 Pu 的浓度与降雨量的关系不复存在。切尔诺贝利核泄漏事故产生的核素沉降在欧洲一些地区极不均匀,但这对于 Pu 沉降的全球分布模式的影响并不大。因此,总体而言,Pu 的全球分布虽与纬度变化及某地的降雨量相关,但在区域上,其沉降是均匀分布的,Pu 的这种空间分布与 ^{137}Cs 基本一致。

2 Pu 在土壤中的吸附固定

研究表明,陆地环境中的 Pu 绝大部分都是蓄积于土壤中,仅有不足 0.1% 的 Pu 存在于植物或农作物中^[17]。Green 等^[18]测得英格兰西北部牧草中的 ^{239}Pu 与土壤中的 ^{239}Pu 的比值仅为 4×10^{-3} 。可见,土壤对于 Pu 的吸附是强烈的。Pu 同位素被土壤中的细颗粒物质和有机质吸附后,以氧化物的形态存在于其中,并且几乎不会因为降雨而有任何的滤透损失^[12]。Pu 在土壤剖面中分布的一般规律是:大部分 Pu 都是集中分布于土壤表层 10 cm 以

内,小部分会垂直向下移动渗透(即使在干旱地区也不例外),并且以指数方式随深度递减(如图 2a^[19]所示)。在土壤表层未受任何扰动的情況下,Pu 同位素在土壤剖面中的蓄积峰值一般直接出现在表层,反之,若是土壤表层受到沙尘暴、雨水等的作用,则 Pu 同位素在土壤剖面中的蓄积峰值会出现在土壤剖面的次表层或更深处^[20-21]。从图 2^[19]中可以看出,Pu 在土壤剖面中的分布规律与 ^{137}Cs 非常相似。Duffa 和 Renaud^[17]研究发现,在森林土壤剖面中,70% 的 Pu 集中于表层 5 cm 以内,Pu 随深度向下移动的速率约为 $0.1 \sim 0.8 \text{ cm a}^{-1}$ 。Lee 等^[22]研究发现,耕地剖面中的 $^{239,240}\text{Pu}$ 和 ^{137}Cs 的浓度明显低于未扰动土壤剖面中的核素浓度,且在 8 ~ 10 cm 深度以下保持不变,认为这是由于耕种过程中的翻动混合了土壤,且由于 $^{239,240}\text{Pu}$ 和 ^{137}Cs 的主要沉降年份集中在 1960 年至 1980 年间,其对应应在土壤剖面中的蓄积也主要集中在 10 cm 深度以内,从而影响了整个剖面中核素的分布。



注:KP1207C 和 KP0805C 代表在美国堪萨斯地区孔扎(Konza)草原上采集的两个未扰动土壤剖面的编号

Note: KP1207C and KP0805C are the codes of the two undisturbed soil profiles collected from the Konza Prairie in Kansas, USA

图 2 $^{239+240}\text{Pu}$ 与 ^{137}Cs 在未扰动土壤剖面中的垂直分布比较^[19]

Fig. 2 Vertical distribution of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs in the undisturbed soil profiles^[19]

2.1 土壤有机质对 Pu 的吸附固定

Pu 同位素之所以大量积聚在表层土壤中,主要是由于土壤有机质对 Pu 的强烈吸附和固化作用。农耕地、森林土壤中 Pu 的含量较普通砂质土壤丰

富^[23-24],火山灰土中 Pu 的含量较花岗岩质土壤丰富^[25],均是由于前者的有机质含量较后者丰富。有机质含量较低是导致黄土中 Pu 同位素向下迁移的一个重要原因^[23]。土壤中的 Pu 之所以被强烈地固

化在土壤有机层,主要是由土壤有机质中富含的腐殖酸和富里酸以及 Pu 自身在土壤中的氧化态形式决定的。Pu 离子在水溶液中有从 III 价至 VI 价 4 种氧化态形式,这些离子的稳定程度受到 pH 和配位体的影响,在酸性溶液中 III 价和 IV 价以 Pu^{3+} 和 Pu^{4+} 的离子形态存在, V 价和 VI 价以 PuO^{2+} 和 PuO^{22+} 的铀酰离子存在^[26]。在天然条件下,土壤中的 III、IV、V 和 VI 价的 Pu 离子可能共同存在。因此,一方面,这些 Pu 离子能够与土壤有机质中的腐殖酸、富里酸等形成的有机配体发生络合反应形成难溶的化合物从而使得 Pu 固定在土壤中;另一方面,高价态的 Pu 离子(V 和 VI 价)还能与有机质发生还原反应,使得 V 和 VI 价的 Pu 降到低价态。而 Nelson 等^[27]的研究表明, III 价和 IV 价的 Pu 离子较 V 价和 VI 价的 Pu 离子对颗粒物的亲合力强。土壤中低价态的 Pu 相对更稳定,移动性较弱。而 Lee 等^[25]研究表明在有机质内部,腐殖酸部分 Pu 的浓度大于富里酸部分,说明腐殖酸对 Pu 的吸附作用更强。

2.2 黏土矿物对 Pu 的吸附固定

土壤中的黏土矿物也可以吸附 Pu, Kim 等^[28]研究发现土壤中^{239,240}Pu 的含量与黏土含量和有机质含量之间均呈显著的正相关关系(相关系数分别为 0.66, 0.71)。但是 Lee 等^[16]研究认为黏土矿物对 Pu 的吸附能力不如土壤有机质明显,他们还发现^{239,240}Pu 与黏土矿物的结合程度弱于¹³⁷Cs,与有机质的结合程度强于¹³⁷Cs。Zhang 等^[29]借助连续萃取法研究发现有机硫化物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 含量达 70% 且其²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值较高,而铁锰氧化物中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 含量只占 19%,这也间接证明了土壤有机质吸附 Pu 的能力较黏土矿物强。Chawla 等^[30]的研究也得出了类似的结论。不同类型的黏土矿物对 Pu 的吸收不同,根据 Vyas 等^[31]针对不同类型黏土矿物对植物摄取²³⁹Pu 的影响所作的研究中可以推断出蒙脱石对 Pu 的吸附固化作用强于高岭石。此外, Lu 等^[32]研究表明,赤铁矿、针铁矿、蒙脱石和硅石生成的胶体能吸附²³⁹Pu,且其吸附强度按从大到小排序依次为赤铁矿>针铁矿>蒙脱石>硅石。

除了土壤有机质、黏土矿物、胶体等可以吸附 Pu 以外,pH、植物与土壤腐殖层之间的循环作用以及土壤中的生物扰动作用也可能影响 Pu 在土壤中的行为^[16, 25, 28, 33]。

根据以上论述,可以看出 Pu 在土壤剖面中的分布特征与¹³⁷Cs 相似,且由于土壤有机质、黏土矿物、胶体等强烈的吸附作用,Pu 更容易被固定在土

壤中,其在土壤中的移动性较弱。另外,很多研究表明^[25, 28, 34-35],尽管样点的土壤类型不同,土地利用方式和年均降雨存在显著差异,土壤剖面中的 Pu 与¹³⁷Cs 的浓度仍然成显著的线性相关关系,这说明 Pu 在土壤中的赋存状态与¹³⁷Cs 一样稳定,且在土壤中的物理迁移是相似的。因此,Pu 同样可以用作土壤侵蚀示踪剂。

3 Pu 同位素的测量方法

对于土壤中铀同位素的测量,由于铀同位素在土壤中的含量非常低,和¹³⁷Cs 相比,其测试精度要求更高。目前可采用的方法主要有 α 谱仪法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析法和加速器质谱(AMS)分析法。

α 谱仪法是最先发展起来的方法,它主要是根据铀同位素(^{238, 239, 240}Pu)的 α 放射性进行测量。 α 谱仪法首先通过阴离子交换法、萃取法或同位素稀释法等化学处理方法将样品中的 Pu 分离和纯化,运用电沉积或共沉淀制源,然后通过 α 能谱仪测量。 α 谱仪法的分离过程较复杂,且测量周期长,所需样品量大,对于测量长寿命的铀同位素具有很大的局限性:由于²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 的 α 粒子能量仅相差 11Kev, α 谱仪法无法分辨出²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu,不能得到²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值,而只能测得²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的总活度; α 谱仪法探测精度限于 50 μBq ,而且达到此精度所需时间 ≥ 4 周,在测²³⁹Pu 时,精度限于 20fg,比 ICP-MS 和 AMS 技术的灵敏度低两个数量级^[36]。但是对于半衰期较短的²³⁸Pu, α 谱仪法可以直接测量,这也是该方法相对于其他方法的一个独特优点。 α 谱仪法由于对仪器要求低所需成本小而在早期被广泛应用。

随着核素测量技术的发展,质谱学方法的出现弥补了 α 谱仪法的不足,不仅能测得²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值,还缩短了测量周期,提高了探测精度。传统的质谱仪技术主要是 ICP-MS 技术,该技术的主要缺陷在于:在测量环境样品中的铀同位素时,存在着²³⁸UH⁺ 等离子的干扰。但是这种干扰相对于 α 谱仪法测量时存在的能谱干扰和自吸收干扰较简单,其样品的化学制备过程也相对简单^[5]。正因为如此,ICP-MS 技术有着广泛的应用^[10, 20, 37-39]。

AMS 技术是目前测量精度最高的用于测量长寿命同位素(半衰期>5000 a)的质谱技术^[36]。它的实质是将加速器与质谱仪联合改进而形成超灵敏

的质谱技术,其测定采用原子计数原理。该技术方法将样品经化学制备后引入到加速器粒子源,经电离后加速到高能,再应用近代核物理实验中发展起来的电荷剥离技术,射程过滤技术以及 $\Delta E-E$ 探测技术等粒子分离鉴别技术,将所测粒子挑选出来实现对单个原子进行计数^[40]。与 α 谱仪法相比,AMS 技术具有更高的测量精度和更简单的分析程序^[41-42];与 ICP-MS 技术相比,AMS 技术的最大优点是通过加速器将粒子的能量加速到 MeV 级别,并采用气体剥离技术,有效避免了同量异位素带来的本底干扰(如²³⁸UH⁺对²³⁹Pu 的干扰)。此外,AMS 技术可以在更低的限度上探测样品中 Pu 的含量。实际测量中 α 谱方法能达到的探测底线是 0.1 mBq (10^8 个²³⁹Pu),对于平常的 ICP-MS,采用四级分光计,能达到大约 2×10^9 个粒子的量级。将样品电热气化后,能将 ICP-MS 的精度提高到 <0.02 mBq,加上磁分光计的更高分辨度的 ICP-MS 刚刚能够将精度提高到 10^6 量级。而 AMS 的基本探测下限是 10^4 个粒子(例如²⁶Al,³⁶Cl)。对于²³⁹Pu,现在的 AMS 技术的探测下限大约是 10^6 个粒子^[40]。

通过上述分析可以发现,AMS 测量法无疑是测量 Pu 同位素的最好方法,但是由于该方法的测试成本非常高,限制了该项技术的广泛应用。目前在 AMS 探测技术方面走在世界前列的是澳大利亚国立大学(Australia National University),他们的 AMS 探测技术是基于一个 14UD 的串列静电加速器, PuO^+ 离子在 3.5 MeV 时被注入加速器,在高压下进行剥离,使得 Pu 呈更高的价态,随着接下来的加速,7+ 的 Pu 被磁极选择出来进入气体电离室,气体电离室的能量分辨率 ($\Delta E/E$) 达到了 3%^[36],足够将被测粒子与干扰粒子分开。此外,美国基于劳伦斯利弗莫尔实验室(Lawrence Livermore National Laboratory)的一台加速器的 AMS 分析系统以及瑞士的 AMS 分析系统也具有一定的代表性。不同的 AMS 分析系统仅仅在加速电压、溅射电压等参数值选择上有所不同,测量原理均一致。在实际测量中,可以依照不同的 AMS 系统,参照不同的机器本底进行加速参数的适当调整和背景粒子的甄别。由此可见,Pu 同位素的 AMS 测量技术已经相当成熟,能够提供令人信赖的测量结果^[43-46]。因此,今后研究中可以利用 AMS 测量技术进行土壤中 Pu 同位素含量的分析,从而推动 Pu 同位素在土壤侵蚀示踪中的应用。

4 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的原理及其应用展望

4.1 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的基本原理

Pu 同位素示踪土壤侵蚀的原理与¹³⁷Cs 基本相同。土壤中 Pu 同位素流失的数量与土壤流失数量密切相关,在既没有侵蚀也没有堆积发生的样点测得的 Pu 同位素的面积比活度即为该区域的 Pu 同位素输入的背景值。将野外采集的其他样点土壤剖面中测得的 Pu 同位素的浓度与背景值进行比较,从而确定研究区域土壤侵蚀强度的空间分布及土壤侵蚀速率的大小。若某采样点土壤剖面中 Pu 同位素的面积比活度小于背景值,则说明该样点发生了侵蚀;反之,则说明该样点出现了堆积。土壤剖面中 Pu 同位素的面积比活度与背景值的差值是 20 世纪 40 年代原子弹爆炸以来的总侵蚀或总堆积厚度。以土壤剖面中 Pu 同位素的分布特征以及合适的土壤侵蚀定量计算模型为基础,通过计算土壤样点的土壤损失率或增加率,可研究土壤侵蚀过程。

4.2 应用现状

从笔者查阅的关于应用 Pu 同位素示踪研究土壤侵蚀的文献来看,国内尚未有文献报道此方面的研究,初步的研究成果主要来自于国外文献,其相关研究主要从以下两个方面展开:

一是利用 Pu 同位素与¹³⁷Cs 结合比较计算或者单独利用 Pu 同位素计算坡面或农耕地的土壤侵蚀速率,Schimmack 等^[47-48] 最早尝试探讨了应用²³⁹⁺²⁴⁰Pu 代替¹³⁷Cs 作为侵蚀示踪剂研究切尔诺贝利核事故污染地区(德国慕尼黑的山区)土壤侵蚀问题的可能性;切尔诺贝利核事故污染地区土壤中的¹³⁷Cs 既有来源于全球沉降部分(GF-Cs)也有来自于核事故部分(GH-Cs)。尽管 GH-Cs 可以根据切尔诺贝利事故产生的¹³⁴Cs 以及¹³⁷Cs/¹³⁴Cs 比值计算得出,但是由于¹³⁴Cs 的半衰期只有两年,很快会衰变完,因而随着时间的推移很难分辨出土壤中的 GF-Cs 和 GH-Cs,这使得用¹³⁷Cs 来示踪该地区的土壤侵蚀将不适宜,而大多数欧洲地区土壤中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 仅仅来源于全球沉降,因此可以尝试将其作为¹³⁷Cs 的替代元素来示踪研究土壤侵蚀。他们首先通过对一片坡度为 20°、主要土壤类型为不饱和的饱和和淡色始成土(Dystric Eutrochrept,美国土壤分类法)的坡面土壤中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和 GF-Cs 的活度及空间分布情况进行比较,结果发现:在土壤发生层,²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和 GF-

Cs 的活度并不相关且两者的活度平衡也不同,与区域背景值相比较,区域 GF-Cs 几乎没有净损失而²³⁹⁺²⁴⁰Pu 却拥有很明显的移动速率;此外两种核素的空间分布模式也明显不同,他们推断认为这两种核素或其中一种核素并不适宜用于定量过去的侵蚀问题,而且他们认为在用示踪剂的损失量来校正或检验侵蚀预测模型时,统计的差异性可能不仅源于模型的缺陷也可能来自于示踪技术本身。随后他们正式采用²³⁹⁺²⁴⁰Pu 示踪该研究区域农耕地的土壤侵蚀,先运用 Walling 和 He^[49] 提出的质量平衡模型 2,根据示踪剂的损失率计算土壤侵蚀速率,然后运用迁移模型(修正后的通用土壤流失方程 dUSLE)计算土壤再分配速率,研究发现:通过两种示踪剂(²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和¹³⁷Cs)得到的土壤侵蚀速率和沉积速率之间的差异并不显著,说明两者是性质相似的示踪手段,而且根据²³⁹⁺²⁴⁰Pu 得到的侵蚀和堆积速率的估计误差更小,表明通过²³⁹⁺²⁴⁰Pu 示踪法得到的结果更可靠。近年来,质谱技术特别是 AMS 技术的应用使得 Pu 的测量越来越灵敏、高效,为 Pu 同位素示踪法的应用提供了技术条件。Hoo 等^[50] 于 2009 年借助于 AMS 技术第一次正式单独应用 Pu 同位素定量研究一个排水区的土壤侵蚀问题,根据被测样点不同深度²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的浓度与背景值区域样点的对比,估算土壤表层的侵蚀量,证明了应用 Pu 同位素示踪土壤侵蚀问题的可行性。

二是 Pu 同位素还可被用来与其他核素结合,推断侵蚀泥沙的来源,描述可能发生的侵蚀过程。如 Michel 等^[51] 结合²³⁸Pu、²³⁹⁺²⁴⁰Pu 和²⁴¹Am 研究了英国 Blelham 湖沉积物中的泥沙来源,将湖底沉积物柱样与湖临岸土壤柱样中的核素浓度(测得土壤柱样中的核素浓度与大气沉降值较一致)对比分析,结果发现湖底沉积物柱样中核素浓度远远高于大气沉降值,表明湖底沉积物中的泥沙很大一部分来源于湖临岸的土壤侵蚀。Pan 等^[46] 借助 AMS 技术利用¹³⁷Cs、²³⁹⁺²⁴⁰Pu 以及²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 的比值研究了中国长江口水下三角洲区域泥沙的来源,研究结果表明,陆源来源是长江口沉积物中泥沙的主要来源。作为利用 Pu 同位素进行示踪研究的尝试,这些初步的研究结果为今后的进一步研究提供了基础。

4.3 应用前景

与¹³⁷Cs 比较,应用 Pu 同位素示踪土壤侵蚀的优点在于:(1)半衰期长,在土壤中停留的时间长达 5000 ~ 10000 a^[52],可以应用于定量更长期的土壤

侵蚀;(2)土壤对其吸附固定作用更强;(3)质谱技术特别是 AMS 技术使得 Pu 的测量更灵敏、更高效。因此,Pu 同位素示踪法在今后土壤侵蚀示踪研究中的应用前景广阔。为了推进 Pu 同位素示踪法在土壤侵蚀研究中的应用,笔者认为当前最需要进行研究的问题主要包括这几个方面:

(1)关于 Pu 同位素的背景值问题。应用于土壤侵蚀研究的 Pu 同位素主要是²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu。作为背景值区域样点的土壤应该在较长时期历史上(如 40 a 以上)没有发生过侵蚀堆积或人类活动的干扰,要获得准确的背景值,所需的样本数量很大。但是早期 α 谱仪法存在不能分辨²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu、分析程序复杂等局限性,限制了各区域 Pu 同位素的背景值的获得,从而阻碍了 Pu 同位素在土壤侵蚀研究中的进一步应用。AMS 技术等的应用将为获得更全面的²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 区域背景值提供技术支持,今后需要加强各地区的背景值研究,建立 Pu 同位素的背景值数据库,为 Pu 同位素示踪法的推广提供基础。此外,需要特别注意的是,虽然理论上 Pu 同位素的空间分布与¹³⁷Cs 一样都主要受纬度和降雨量的影响,在一定区域范围内 Pu 同位素有一定的分布规律,但研究结果表明 Pu 同位素的浓度受多种因素影响。特别是在地貌类型复杂、降水分布时空差异大的区域,对应用核素示踪法研究其土壤侵蚀问题要求很苛刻,需要样点布局稠密。

(2)关于 Pu 同位素在土壤中的地球化学行为的研究。Pu 同位素在土壤中的地球化学行为比¹³⁷Cs 相对复杂,它不仅受土壤的理化性质、土地利用方式、地理区位及气候条件等的影响,还与其自身的特征(如氧化态形式、离子半径等)有密切关系。正确理解 Pu 同位素在土壤中的行为是利用其进行示踪研究的基础,目前对这方面研究较少,不利于 Pu 同位素示踪法的推广应用。

(3)模型问题研究。应用 Pu 同位素示踪法研究土壤侵蚀问题,需要正确确定土壤中 Pu 的输入或输出总量占该地区土壤中 Pu 的基准值的比率与土壤侵蚀量之间的定量关系。但是目前应用 Pu 同位素示踪法估算土壤侵蚀速率只是简单地套用¹³⁷Cs 法中运用到的模型,而事实上,Pu 在土壤中的损失受到的影响因素比¹³⁷Cs 更多,因此需要考虑更多的土壤侵蚀参数,建立适合 Pu 同位素示踪法的土壤侵蚀理论模型。

(4)由于 Pu 同位素法尚处于起步阶段,为保证其应用的科学性,可以将它与其他核素示踪技术

(如¹³⁷Cs 法、²¹⁰Pb 法、⁷Be 法)、遥感技术以及其他传统的研究方法结合使用,一方面可以检验 Pu 同位素示踪法的科学性,推动其发展;另一方面也可以为土壤侵蚀学科提供可靠的技术支撑。

参考文献

- [1] Menzel R G. Transport of⁹⁰Sr in runoff. *Science*, 1960, 131: 499—500
- [2] 聂国辉, 叶永棋, 叶碎高, 等. 用 Cs-137 示踪法研究浙江天台县典型剖面的土壤侵蚀规律. *土壤*, 2009, 41(2): 303—307. Nie G H, Ye Y Q, Ye S G, et al. Soil erosion law based on Cs-137 tracer method in typical slope, Tiantai County, Zhejiang Province (In Chinese). *Soils*, 2009, 41(2): 303—307
- [3] Fang H J, Yang X M, Zhang X P, et al. Using¹³⁷Cs tracer technique to evaluate erosion and deposition of black soil in northeast China. *Pedosphere*, 2006, 16(2): 201—209
- [4] 张明礼, 杨浩, 徐从安, 等. 沂蒙山区土壤侵蚀的¹³⁷Cs 示踪法初步研究. *土壤学报*, 2010, 47(3): 408—414. Zhang M L, Yang H, Xu C A, et al. A preliminary study on soil erosion in Yimeng mountainous area using ¹³⁷Cs tracer (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3): 408—414
- [5] 刘旭英. 长江口水下三角洲²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的分布特征及环境意义. 南京: 南京大学地理与海洋科学学院, 2009. Liu X Y. Distribution characteristics and environmental significance of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the subaqueous Yangtze Delta (In Chinese). Nanjing: School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, 2009
- [6] Cooper L W, Kelley J M, Bond L A, et al. Sources of transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments. *Marine Chemistry*, 2000, 69: 253—276
- [7] Warneke T, Croudace I W, Warwick P E, et al. A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203: 1 047—1 057
- [8] Kelley J M, Bond L A, Beasley T M. Global distribution of Pu isotopes and²³⁷Np. *Science of the Total Environment*, 1999, 237/238: 483—500
- [9] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation. New York: United Nations, 2000
- [10] Ketterer M E, Hafer K M, Jones V J, et al. Rapid dating of recent sediments in Loch Ness: Inductively coupled plasma mass spectrometric measurements of global fallout plutonium. *Science of the Total Environment*, 2004, 322: 221—229
- [11] Boulyga S F, Zoriy M, Ketterer M E, et al. Depth profiling of Pu, ²⁴¹Am and ¹³⁷Cs in soils from southern Belarus measured by ICP-MS and α and γ spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5: 661—666
- [12] Harley J H. Plutonium in the environment—A review. *J Radiat Res*, 1980, 21: 83—104
- [13] Hirose K, Igarashi Y, Aoyama M. Analysis of the 50-year records of the atmospheric deposition of long-lived radionuclides in Japan. *Applied Radiation and Isotopes* 2008, 66: 1 675—1 678
- [14] Warneke T. High-precision isotope ratio measurements of uranium and plutonium in the environment. United Kingdom: University of Southampton, Faculty of Science, School of Ocean and Earth Science, Southampton Oceanography Centre, PhD Thesis, 2002
- [15] Hardy E P, Krey P W, Volchok H L. Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature*, 1973, 241: 444—445
- [16] Lee M H, Lee C W, Boo B H. Distribution and characteristics of^{239,240}Pu and ¹³⁷Cs in the soil of Korea. *J Environ Radioactivity*, 1997, 37(01): 1—16
- [17] Duffa C, Renaud P. ²³⁸Pu and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu inventory and distribution through the lower Rhone valley terrestrial environment (Southern France). *Science of the Total Environment*, 2005, 348: 164—172
- [18] Green N, Wilkins B T, Davidson M F, et al. The Transfer of plutonium, americium and technetium along the soil-pasture-cow pathway in an area of land reclaimed from the sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1995, 27: 35—47
- [19] Matisoff G, Whiting P J. Measuring soil erosion rates using natural (⁷Be, ²¹⁰Pb) and anthropogenic (¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu) radionuclides//Baskaran M. Handbook of environmental isotope geochemistry, advances in isotope geochemistry, DOI 10.1007/978-3-642-10637-8_25. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011: 591—611
- [20] Zheng J, Yamada M, Wu F, et al. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in soils of Gansu in northwestern China. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, 100: 71—75
- [21] Quang N H, Long N Q, Lieu, D B, et al. ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ⁹⁰Sr and¹³⁷Cs inventories in surface soils of Vietnam. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 75: 329—337
- [22] Lee M H, Lee C W, Hong K H, et al. Depth distribution of ^{239,240}Pu and¹³⁷Cs in soils of South Korea. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996, 204(01): 135—144
- [23] Yamamoto M, Tanii T, Sakanoue M. Characteristics of fallout plutonium in soil. *J Radiat Res*, 1981, 22: 134—142
- [24] Pavlotskaya F I, Goryachenkova T A, Myasoedov B F. Behaviour of transuranium elements in the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 1991, 147(01): 133—140
- [25] Lee M H, Lee C W. Association of fallout-derived¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and ^{239,240}Pu with natural organic substances in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2000, 47: 253—262
- [26] 章英杰, 范显华. Pu 在地质环境中化学行为的研究进展. *核化学与放射化学*, 2006, 28(4): 193—205. Zhang Y J, Fan X H. Progress in the study on Pu chemical behavior under the geological environment (In Chinese). *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2006, 28(4): 193—205
- [27] Nelson D M, Karttunen J O, Mehlhoff P. Influence of colloidal dissolved organic carbon (DOC) on the sorption of plutonium on natural sediments: ANL8185Pt3. USA: Argonne National Lab, 1982

- [28] Kim C S, Lee M H, Kim C K, et al. ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu concentrations in surface soils of Korea. *J Environ Radioactivity*, 1998, 40 (01): 75—88
- [29] Zhang Y S, Zheng J, Yamada M, et al. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 1 139—1 144
- [30] Chawla F, Steinmann P, Pfeifer H R, et al. Atmospheric deposition and migration of artificial radionuclides in Alpine soils (Val Piora, Switzerland) compared to the distribution of selected major and trace elements. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 3 292—3 302
- [31] Vyas B N, Mistry K B. Influence of clay mineral type and organic matter content on the uptake of ^{239}Pu and ^{241}Am by plants. *Plant and Soil*, 1981, 59: 75—82
- [32] Lu N, Reimus P W, Parke G R, et al. Sorption kinetics and impact of temperature, ionic strength and colloid concentration on the adsorption of plutonium-239 by inorganic colloids. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 713—720
- [33] Matisoff G, Ketterer M E, Rosén K, et al. Downward migration of chernobyl-derived radionuclides in soils in Poland and Sweden. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: 105—115
- [34] Huh C-A, Su C-C. Distribution of fallout radionuclides (^7Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb and $^{239,240}\text{Pu}$) in soils of Taiwan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 77: 87—100
- [35] Everett S E, Tims S G, Hancock G J, et al. Comparison of Pu and ^{137}Cs as tracers of soil and sediment transport in a terrestrial environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, 99: 383—393
- [36] Fifield L K. Accelerator mass spectrometry of the actinides. *Quaternary Geochronology*, 2008, 3: 276—290
- [37] Muramatsua Y, Hamiltonb T, Uchidaa S, et al. Measurement of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS. *The Science of the Total Environment*, 2001, 278: 151—159
- [38] Ketterer M E, Hafer K M, Link C L, et al. Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 241—245
- [39] 金玉仁, 张利兴, 周国庆, 等. 两地土壤中的钚含量及同位素组成分析. *分析化学*, 2004, 32(10): 1 321—1 324. Jin Y R, Zhang L X, Zhou G Q, et al. Determination of the concentration and isotopic composition of plutonium in soil (In Chinese). *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32 (10): 1 321—1 324
- [40] 董微, 郭秋菊. 环境土壤中痕量 Pu 的 AMS 测量. *核科学技术*, 中国科技在线精品论文网络电子期刊, 2007. http://www.paper.edu.cn/paper.php?serial_number=200711-545. Dong W, Guo Q J. The measurement of trace Pu in the environment by AMS (In Chinese). *Nuclear Science and Technology*, China Sciencepaper Online, 2007. http://www.paper.edu.cn/paper.php?serial_number=200711-545
- [41] Fifield L K, Creswell R G, Tada M L di, et al. Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1996, 117: 295—305
- [42] Fifield L K, Clacher A P, Morris K, et al. Accelerator mass spectrometry of the planetary elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, 123: 400—404
- [43] 董微, 杨益隆, 郭秋菊. 用 AMS 法测量新疆和湖北两地土壤样品中的钚. *辐射防护*, 2010, 30(3): 175—180. Dong W, Yang Y L, Guo Q J. Study on plutonium in terrestrial soil samples in China by AMS method (In Chinese). *Radiation Protection*, 2010, 30(3): 175—180
- [44] Tims S G, Hancock G J, Wacker L, et al. Measurement of Pu and Ra isotopes in soils and sediments by AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2004, 223/224: 796—801
- [45] Tims S G, Pan S M, Zhang R, et al. Plutonium AMS measurements in Yangtze River estuary sediment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 268: 1 155—1 158
- [46] Pan S M, Tims S G, Liu X Y, et al. ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ concentrations and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in a sediment core from the sub-aqueous delta of Yangtze River estuary. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102: 930—936
- [47] Schimmack W, Auerswald K, Bunzl K. Can $^{239+240}\text{Pu}$ replace ^{137}Cs as an erosion tracer in agricultural landscapes contaminated with Chernobyl fallout? *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, 53: 41—57
- [48] Schimmack W, Auerswald K, Bunzl K. Estimation of soil erosion and deposition rates at an agricultural site in Bavaria, Germany, as derived from fallout radiocesium and plutonium as tracers. *Naturwissenschaften*, 2002, 89: 43—46
- [49] Walling D E, He Q. Models for converting ^{137}Cs measurements to estimates of soil redistribution rates on cultivated and uncultivated soils (including software for model implementation). A contribution to the IAEA Coordinated Research Programmes on Soil Erosion (D1.50.05) and Sedimentation (F3.10.01), Department of Geography, Exeter, UK, 2001
- [50] Hoo W T, Fifield L K, Tims S G, et al. Using fallout plutonium as a probe for erosion assessment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102: 937—942
- [51] Michel H, Barci-Funela G, Dalmaso J, et al. Plutonium and americium inventories in atmospheric fallout and sediment cores from Blelham Tarn, Cumbria (UK). *Journal of Environmental Radioactivity*, 2002, 59: 127—137
- [52] Froidevaux P, Sieinmn P, Pourcelot L. Long-term and long-range migration of radioactive fallout in a Karst system. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8 479—8 484

APPLICATION OF Pu ISOTOPE AS A TRACER IN SOIL EROSION

Xu Yihong Pan Shaoming[†]

(The MOE Key Laboratory of Coastal and Island Development, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract The ^{137}Cs tracing technology has been used the most extensively in the study on soil erosion, but with the decay of ^{137}Cs in the environment, it is of critical importance to find a replacement for ^{137}Cs . Compared with ^{137}Cs , artificial radioactive species, plutonium isotopes, which originate from the same source, have a longer half-life (24 110 years for ^{239}Pu and 6 561 years for ^{240}Pu), and are more easily to get adsorbed by soil particles. Especially with the development of measuring technology, the technologies of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and accelerator mass spectrometry (AMS) are readily available for application, thus making the determination of Pu isotopes more efficient and more sensitive than that of ^{137}Cs . Consequently, Pu isotopes can be used as ideal replacements of ^{137}Cs as tracer in the study on soil erosion. In this paper analysis was done of the base for Pu isotopes being used as tracer in soil erosion from the three aspects: (1) source and distribution; (2) the adsorption and fixation of Pu in soil; (3) methods for measuring plutonium isotopes; a brief introduction was presented to the basic principles and application of Pu isotopes as tracer in the study on soil erosion; and discussions were conducted on orientation of the study on further application of Pu isotopes as tracer.

Key words Pu isotopes; Soil erosion; Tracing technique