

中国黄土地区土壤中天然放射性元素的生物地球化学

张钟先 涂杰峰

(福建省农业科学院, 福州 350003)

田均良 刘普灵 郝玉怀 李雅琦

(中国科学院西北水土保持研究所, 712100)

摘 要

本文叙述了我国黄土地区主要类型土壤中天然放射性元素的含量水平、迁移积聚和剖面分布情况。研究结果表明,本地区土壤放射性元素的含量、比值和离散程度均接近其黄土母质,但各土类间仍表现出一定的分异:森林灰褐土>塬土>黑垆土≥灰钙土>黄绵土>风砂土。在弱碱性的土壤环境里,以 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 存在的铀比较活跃。碳酸盐能促使铀的淋滤,而有机质的存在却有利于铀的积聚。钍和镭集中积蓄在富含粘粒的土层中,但在林地土壤中钍有淋滤的迹象。从各核素的剖面分布看,土壤在发育过程中放射性元素的生物积聚作用超过其淋溶作用。在土地不同利用情况下,物质的人为搬运更加剧了土壤放射性元素含量和分布的分异。

关键词 天然放射性元素,土壤,地球化学

土壤中天然放射性元素主要来自铀、钍衰变系。衰变系内相应衰变元素都以恒定的速度积累和衰减,形成了动态平衡链。而且它们的生物地球化学特性差异悬殊,在成土过程中的行为亦各不相同。因此,经过漫长的自然历程后,这些元素在土壤中显示出各自独特的相互比值和分布模式。如果掌握了各元素的行为规律,就可利用它们作为一种天然的“示踪剂”来追寻土壤发生层中物质迁移、淀积以及生物循环等成土过程的历史信息。因此,研究天然放射性元素在土壤中的行为将成为土壤发生学和土壤地球化学的一项重要内容。

一、基本情况与调研方法

西北黄土地区地处内陆,西北部寒冷而干旱,往东南渐趋温湿。在荒漠草原、干草原和森林草原三个生物气候带下,依次形成了灰钙土、黑垆土和褐土三种自然土壤。由于黄土高原强烈的土壤侵蚀和长期的农业生产活动,又分别形成了初育的黄绵土和耕种性垆土^[2]。

1987—1988年在上述地区选取典型土壤剖面64个,按发生层取样。土样经风干、粉

碎后拌匀取样、灰化。用 FJ-2603 型弱放射性测量装置测定总 α 、 β 放射性。 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 含量用匈牙利 EMG 公司的 NTA-1024 型多道 γ -能谱仪测定, 能谱解析按逐道最小二乘法解谱程序在微机上进行^[3,4]。 ^{238}U 用中子活化分析法测量^[5]。其测量精度是: ^{238}U —5.3%; ^{232}Th —6.8%; ^{226}Ra —6.0%; ^{40}K —1.1%; 总 α 、 β 放射性分别为 13% 和 4%。

二、结果与讨论

(一) 各类型土壤中放射性元素的含量水平

本地区土壤主要发育在黄土风化壳上。黄土母质的地球化学特性和成土环境决定了土壤放射性元素的含量水平^[1]。从图 1 中看出, 土壤中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 含量和总 β 放射性

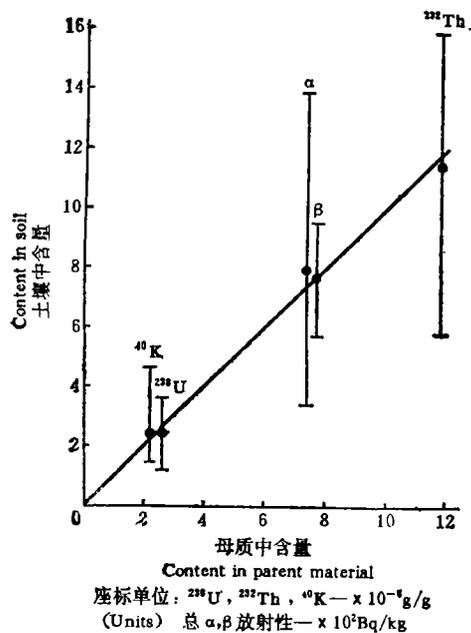


图 1 土壤与母质间放射性元素含量关系

Fig. 1 Relationship of radionuclides content between soils and parent materials

均以 4% 的差值接近其母质水平, 仅总 α 放射性略为偏高。这反映出本地区由于干旱和严重土壤侵蚀, 多数土壤仍处于初育阶段, 基本保持着黄土母质的地球化学特性。但在不同生物气候条件和人为因素的长期影响下, 各类土壤间仍表现出一定程度的分异(表 1)。按其含量可列成以下顺序: 森林灰褐土 > 塬土 > 黑垆土 \geq 灰钙土 > 黄绵土 \gg 风砂土。各亚类土壤间依其质地不同, 放射性元素含量亦有所差别, 其中以广域分布的黄绵土和黑垆土尤为明显。分异程度以 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和总 α 放射性较大, ^{40}K 和总 β 放射性较小。

黄土区土壤的 Th/U 平均值为 4.48, 接近世界值 (2.5—5.0) 的上限并略高于全国平均值 (4.14)^[5]。除因本区土壤的 ^{232}Th 含量高, 还由于其母质在黄土化过程中, 次生碳酸盐化作用使铀元素形成活泼的 $\text{UO}_2\text{K}_2(\text{CO}_3)_2$ 等可溶性络合物迁移。

(二) 放射性元素在土壤中的迁移和淀积

^{232}Th 本区土壤中 ^{232}Th 含量基本上伴随着黄土母质变化, 两者相关系数达 $0.7226^{***}(n=60)$ ¹⁾。各发生层 ^{232}Th 的迁移系数²⁾均稳定在 1.00 ± 0.05 范围内, 只有塬土和森林灰褐土的粘化层略高。因此, 钍在土壤中性态比较稳定, 可作为衡量其他放射性

1) ***极显著相关 $P < 0.001$ 。

2) 元素迁移系数 = $\frac{\text{该层元素含量}}{\text{母质层元素含量}} \times \frac{\text{母质层钍含量}}{\text{该层钍含量}}$ 。

表 1 各类型土壤中天然放射性元素含量

Table 1 Contents of natural radioactive elements in different groups of soils

土类 Soil group	亚类 Soil subgroup	粘粒含量 Clay content (%)	有机质含量 O. M. content (%)	总 α 放射性 α -Radio-activity (Bq/kg)	总 β 放射性 β -radio-activity (Bq/kg)	^{238}U ($\times 10^{-6}$ g/g)	^{232}Th ($\times 10^{-6}$ g/g)	^{226}Ra ($\times 10^{-13}$ g/g)	^{40}K ($\times 10^{-6}$ g/g)	Tb/U
风砂土	风砂土	1.8	0.25	$\frac{336}{-}$	$\frac{570}{-}$	$\frac{1.62}{-}$	$\frac{5.67}{-}$	$\frac{5.01}{-}$	$\frac{1.92}{-}$	3.50
黄 绵 土	绵砂土	8.7	0.27	$\frac{688^{1)}}{0.159}$	$\frac{633}{0.041}$	$\frac{2.27}{0.232}$	$\frac{7.96}{0.204}$	$\frac{8.26}{-}$	$\frac{1.89}{0.197}$	3.51
	黄绵土	9.3	0.58	$\frac{824}{0.192}$	$\frac{740}{0.090}$	$\frac{2.46}{0.188}$	$\frac{10.94}{0.137}$	$\frac{8.51}{-}$	$\frac{2.14}{0.151}$	4.45
	黄垆土	14.3	0.98	$\frac{995}{0.142}$	$\frac{738}{0.027}$	$\frac{2.85}{0.048}$	$\frac{11.84}{0.063}$	$\frac{9.00}{-}$	$\frac{2.28}{0.188}$	4.15
	平均			842	725	2.52	10.76	8.51	2.14	4.27
黑 垆 土	轻黑垆土	8.6	0.58	$\frac{652}{0.242}$	$\frac{664}{0.058}$	$\frac{1.84}{0.130}$	$\frac{8.41}{0.176}$	$\frac{6.13}{-}$	$\frac{2.17}{0.096}$	4.57
	正黑垆土	15.9	0.95	$\frac{955}{0.182}$	$\frac{761}{0.118}$	$\frac{2.33}{0.119}$	$\frac{11.34}{0.054}$	$\frac{8.79}{-}$	$\frac{2.43}{0.122}$	4.87
	粘黑垆土	17.8	1.61	$\frac{1014}{0.109}$	$\frac{833}{0.077}$	$\frac{2.40}{0.163}$	$\frac{12.11}{0.105}$	$\frac{10.21}{-}$	$\frac{2.27}{0.011}$	5.05
	平均			908	769	2.24	10.97	8.77	2.30	4.90
垆 土	垆垆土	15.8	1.14	$\frac{910}{0.065}$	$\frac{760}{0.037}$	$\frac{3.06}{0.078}$	$\frac{12.58}{0.074}$	$\frac{9.10}{-}$	$\frac{2.16}{-}$	4.11
	油垆土	19.4	1.32	$\frac{966}{0.126}$	$\frac{757}{0.040}$	$\frac{2.84}{0.125}$	$\frac{12.08}{0.060}$	$\frac{10.24}{-}$	$\frac{2.43}{0.116}$	4.25
	立茬土	21.8	1.43	$\frac{991}{0.084}$	$\frac{826}{0.070}$	$\frac{3.05}{0.065}$	$\frac{12.58}{0.052}$	$\frac{10.30}{-}$	$\frac{2.22}{0.072}$	4.12
	平均			952	779	2.99	12.43	9.88	2.26	4.16
灰褐土	灰褐土	14.4	5.81	$\frac{1087}{0.226}$	$\frac{816}{0.110}$	$\frac{2.54}{0.293}$	$\frac{11.50}{0.091}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{2.87}{0.289}$	4.53
灰钙土	灰钙土	15.9	1.28	$\frac{886}{0.094}$	$\frac{779}{0.113}$	$\frac{2.36}{0.085}$	$\frac{10.92}{0.216}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{2.31}{0.122}$	4.63

1) 平均含量(\bar{x})
变异系数(CV)。

元素活动性的参比元素^[7,9]。

^{238}U : 在黄土性土壤中 U^{4+} 易氧化成活动性的 UO_2^{2+} , 再与 CO_3^{2-} 生成 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ 的可溶性络合物。所以铀在成土过程中分异比较明显, 其含量与母质的相关系数虽小 ($r = 0.440^{***}$, $n = 60$), 但仍呈显著相关性。在绵砂土、黄绵土等轻质土壤中, 有机质贫乏和碳酸盐的富有使铀趋于淋滤; 反之, 在垆土和森林灰褐土中却有利于铀的积聚。因而铀在发生层中的迁移系数自黄绵土的 0.91 依次增大到森林灰褐土的 1.10, 呈现

出随着土壤有机质含量的增加，铀的积聚作用逐渐增强的趋势。两者间呈极显著相关

($r = 0.655^{***} n = 57$)。

为阐明各类土壤的 Th/U 值与基本特性间关系，我们以两种核素在表层中富集系数的比值 ($t/u = Th_{\text{表层}}/Th_{\text{母质}} : U_{\text{表层}}/U_{\text{母质}}$) 与其比较。结果表明，各类土壤的 t/u 值随土壤有机质含量的增高而减低 (图 2)。这显然是由于土壤有机质和活性腐殖质促使铀形成胡敏酸铀盐而沉积于土壤中^[10,11]。

²²⁶Ra 土壤中镭多以离子吸附在胶体粘粒上，且其生物吸收系数大于 1^[12]。所以在表层土壤中的积聚作用与熟化程度有关。尤其在富含粘粒的发生层中，²²⁶Ra 的迁移系数高达 1.12—1.18。在轻质黄绵土和秦岭北麓的立茬

土中则表现出镭的淋滤过程占优势。

本区土壤的 ²²⁶Ra/²³⁸U 值 (3.42×10^{-7}) 略高于全国和世界平均值，接近其自然平衡值 (3.38×10^{-7})。土壤类型不同，其平衡状况亦有差别。在风砂土、绵砂土等轻质土壤中粘粒含量低 (1.82—8.7%)，不利于 ²²⁶Ra 的积聚，故铀镭平衡移向镭减少的方向，其中以风砂土偏移最大 (-23%)。相反，质地较为粘重的黑垆土和塬土则表现出放射性平衡趋于 ²²⁶Ra 相对积聚，其偏移率均在 10% 以内。

⁴⁰K 本区土壤中 ⁴⁰K 含量变动较小 (CV = 0.14)。其 K/Th 值有着明显的北高南低的分布趋势。北部风砂土、绵砂土和轻黑垆土等砂性土壤中 K/Th 值达到 $2.2-2.9 \times 10^3$ ，接近海尔 (1963) 等人^[4]提出的多数岩石的 K/Th 恒定值 (3×10^3)。由于 ²³²Th 与土壤粘粒含量的相关关系 ($r = 0.654^{***}$) 比 ⁴⁰K ($r = 0.016$) 密切，随着往南土壤粘粒含量增高，²³²Th 含量的增长远比 ⁴⁰K 显著，所以 K/Th 值随之减低。各类土壤的 K/Th 值均比其母质高，尤以富含有机质 (5.81%) 的森林灰褐土腐殖层的 K/Th 值竟高出其母质的 31%。这表明本区土壤在成土过程中 ⁴⁰K 趋于积聚。

(三) 放射性元素在各类土壤中的剖面分布

图 3、4、中绘出的 5 种类型土壤中天然放射性元素的剖面分布资料表明，各土类间元素分布的总轮廓基本一致，即沿着发生层往下各放射性元素的含量渐趋减少。这意味着在干旱的黄土高原上，土壤发育过程中放射性元素的生物积聚作用超过其淋溶作用。本地区土壤的 ²³²Th/²²⁶Ra 比值 (1.25—1.47, 平均 1.31) 也证实这点。苏联学者认为，积聚型土壤的 Th/Ra 值一般均小于 3。

1. 黄绵土 黄绵土是一种直接在黄土母质上耕种的幼年土壤，缺乏明显的剖面发育。因此放射性元素的剖面分布比较均匀，无明显分异 (图 3)。分布于北部的绵砂土和黄绵土质地疏松、渗水性强且有机质含量低，表土层的元素迁移系数大都小于 1，表现出

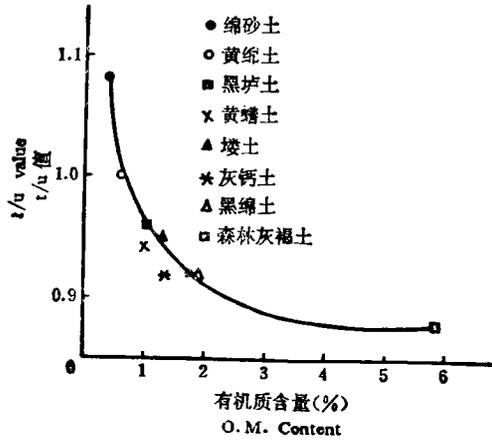


图 2 土壤中 t/u 值与有机质含量关系
Fig. 2 Relationship between t/u value and O. M. content of soils

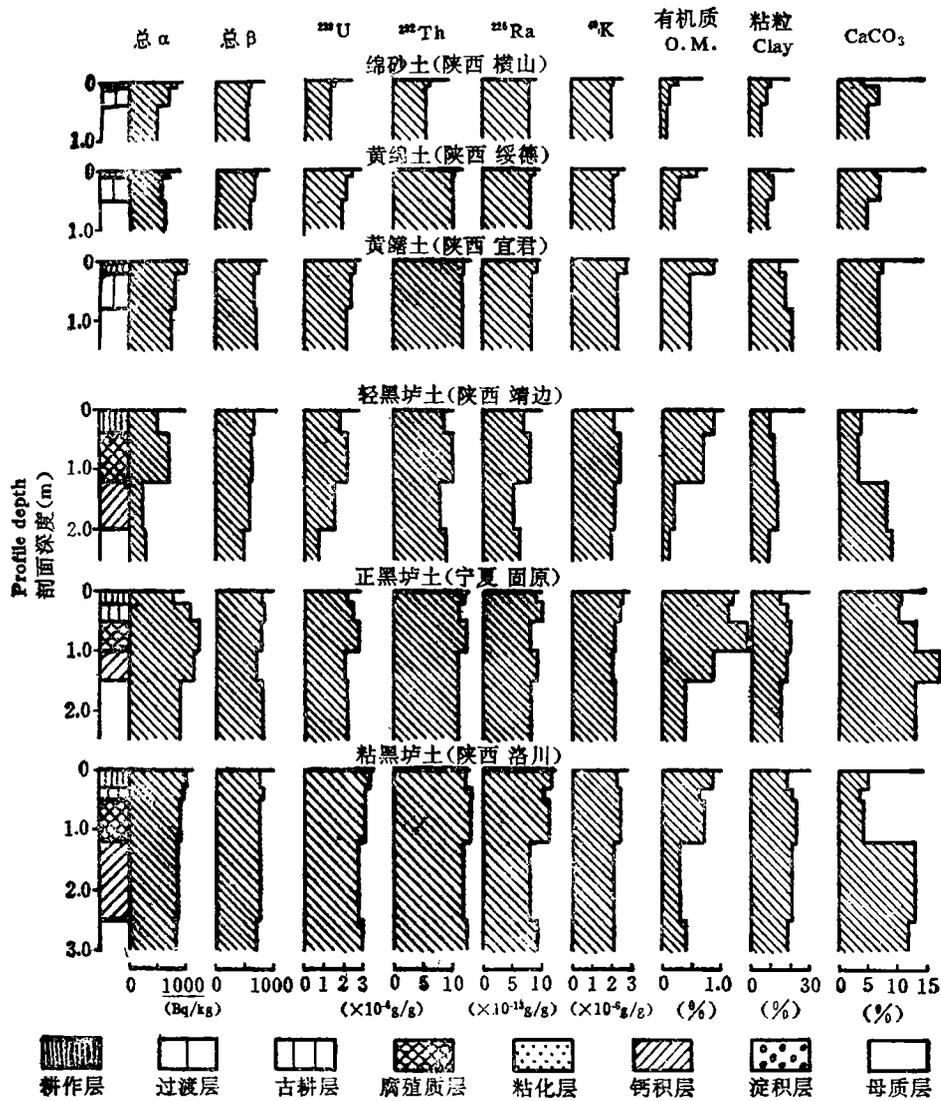


图3 天然放射性元素在黄绵土和黑垆土中的剖面分布

Fig. 3 Profile distribution of natural radioactive elements in yellow loessial soil and heilu soil

淋滤占优势的迹象,尤其是铀、钾等活性元素。南部发育程度较高的黄壤土表层中,粘粒和有机质含量较高,水热条件有利于生物积聚作用,各放射性元素的迁移系数均大于1。

土壤剖面上的 Th/U 值亦呈规律性的变化。绵砂土表层因铀的淋失使 Th/U 值高于底土;而黄壤土耕层相对富铀,其 Th/U 值低于母质。黄绵土介于两者之间, Th/U 值与母质相近。总之,黄绵土的初育状态除元素背景值水平接近母质外,还集中体现其元素基本保持原始的剖面分布特征。

2. 黑垆土 黑垆土是干旱草原带的代表性土类之一。放射性元素在黑垆土各亚类剖面上的分布情况大致相同,其含量顺序为:腐殖质层 \geq 古耕层 $>$ 熟化层 $>$ 母质层 $>$ 钙

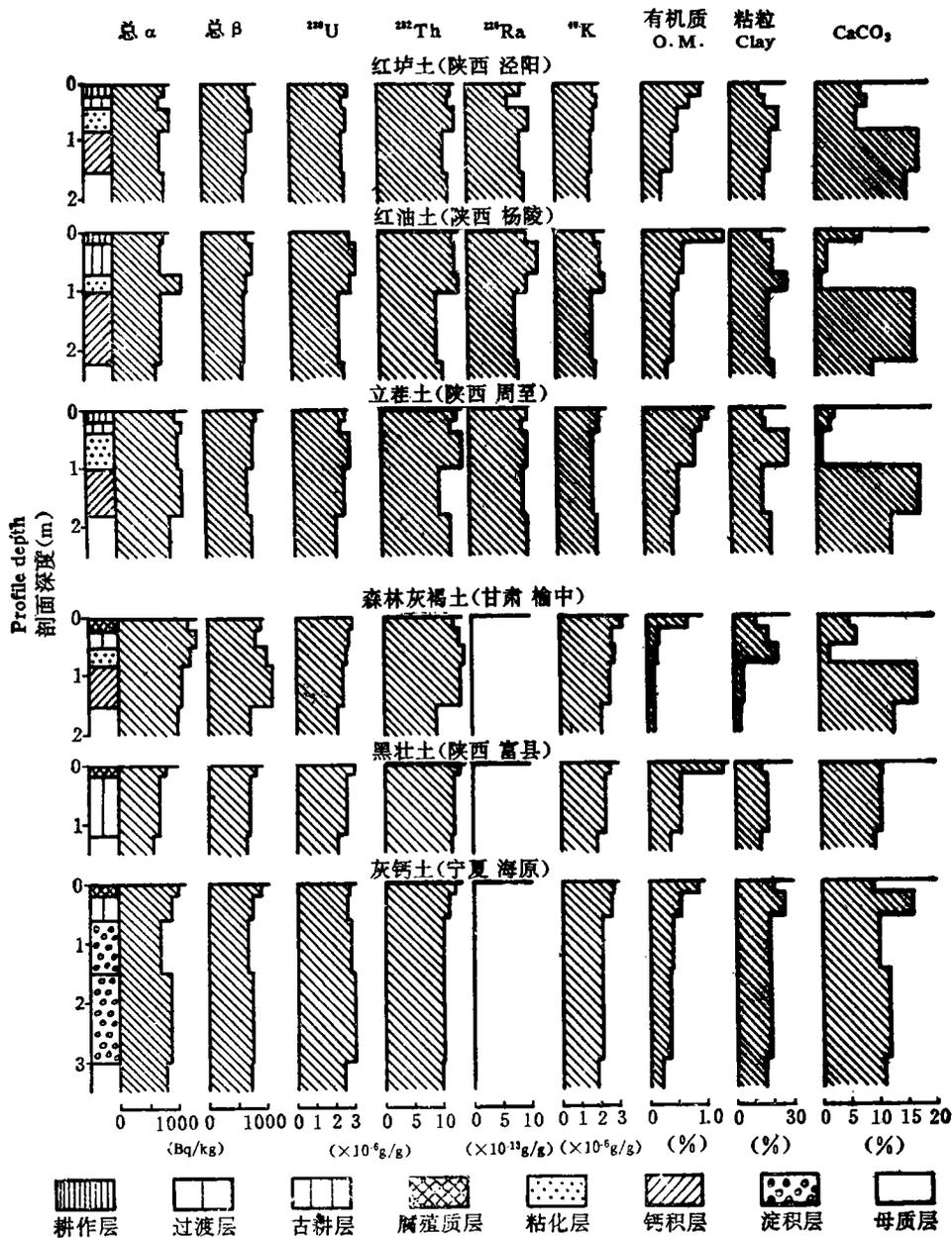


图 4 天然放射性元素在塿土、森林灰褐土和灰钙土中的剖面分布
 Fig. 4 Profile distribution of natural radioactive elements in lou Soil gray-drab forest Soil and Sierozem

积层。
 熟化层是长期耕种和施用土粪的产物。作物根系从深层土壤吸收的放射性元素通过残茬和厩肥返回耕层。因此放射性核素的富集系数以 ^{40}K 为高(1.10—1.20); ^{238}U 、 ^{226}Ra 次之,约 1.05—1.10 间; ^{232}Th 最低(<1.05)。腐殖质层(包括古耕层)是天然草本植被下形成的原始土壤表层。草本植物的年生物量高于乔灌木,放射性元素含量亦比农作物和乔灌

木高 1—4 倍。草木植物腐解后释放出的放射性元素大都积蓄在该层内,其含量居诸发生层之首。如在撩荒的轻黑垆土腐殖质层中,钾、铯的富集系数分别高达 1.33 和 1.23,铀、钍的富集系数也在 1.15 以上。钙积层是碳酸钙淀积的硬盘。由于高量(10—20%)碳酸钙对微量放射性元素的“稀释”作用,其迁移系数大都小于 1。仅在轻黑垆土中出现铀、钾在该层淀积(迁移系数 1.12—1.14)。

3. 垆土 垆土是在原褐土上耕种施肥而成的古老耕种土壤。它的成土母质和环境条件相近,放射性元素的剖面分布都呈粘化层 \geq 古耕层 $>$ 耕作层 $>$ 母质层 $>$ 钙积层的趋势。各亚类间因水热条件不同,放射性元素的淋溶深度略有差别。油垆土和垆垆土中,放射性元素大都淀积在粘化层内,而立茬土的淋溶强度较大, ^{238}U 的淀积可下伸到 2 米深的钙积层(迁移系数 1.13)。

关中旱地农业多用苜蓿培肥和饲喂家畜。这些牧草根深、对土壤放射性元素的富集系数大($\text{CF} \approx 1.5$),它们从草地深层土壤中携出的放射性元素,经饲喂家畜后随厩肥转移到农田和果园中。这种垂直和水平迁移造成放射性元素在耕层土壤中相对富集,其中以 ^{238}U 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 的富集量较大(17—21%); ^{232}Th 较小,仅 6—12%。

粘化层的粘粒含量在 30% 上下。按其来源分残积型和淀积型两种,说明该层土壤既能以足够的吸收容量积蓄其原生的放射性元素,又能接纳上层淋移粘粒所携带的放射性元素。因此垆垆土和油垆土的粘化层中元素的迁移系数均在 1.10—1.16 间, ^{232}Th 的淀积尤为明显(图 4)。

4. 森林灰褐土 灰褐土是在温带干旱条件下形成的森林土壤。在子午岭一带梢林区发育的黑壮土,剖面与黄绵土近似。

从图 4 中看出,天然放射性元素在灰褐土各发生层均有不同程度(10—45%)的富集,其含量顺序为腐殖质层 \geq 粘化层 $>$ 过渡层 $>$ 钙积层 $>$ 母质层。 ^{238}U 和 ^{40}K 集中积聚在腐殖质层, ^{40}K 的富集量几乎高出母质层的 50%。 ^{232}Th 则与森林土壤所富有的活动态富里酸形成复合体往下淋滤,淀积在粘化层。因而灰褐土发生层的 Th/U 值以腐殖质层为低、粘化层较高。

黑壮土中放射性元素含量分布较均匀,唯腐殖质层稍有富集。

5. 灰钙土 本区临近荒漠,土壤剖面发育微弱。放射性元素在表层内富集量少, ^{232}Th 和 ^{40}K 的迁移亦不明显,形成了腐殖质层 \geq 过渡层 \geq 淀积层 $>$ 母质层的平缓分布。但在碳酸盐积聚和有机质强烈矿化下, ^{238}U 以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ 形式往下淋移,并沉积在淀积层内。其迁移系数高达 1.29。

诚然,各种天然放射性元素在表层土壤的生物积聚强度与其生物吸收系数有关,其顺序是 $^{40}\text{K} > ^{226}\text{Ra} > ^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$ 。但实际富集量却因土地利用情况不同而差异悬殊。林地天然植被在没有外来干预下,系统内放射性元素总量恒定,并通过生物小循环不断地在地表富集。其年积聚率均在 10^{-4} ,属弱积聚型。果园施高肥,放射性元素的投入量远高于收获物携出量。年积聚率在 10^{-3} — 10^{-2} 间,应为强积聚型。相反,苜蓿地随鲜草携出的放射性元素量大于施肥投入量,年耗损率在 10^{-5} — 10^{-3} 间,属弱耗损型。农地居两者间, ^{238}U 和 ^{232}Th 属弱积聚型,而 ^{40}K 属强耗损型。随着农业生产水平的提高,这种土壤放射性元素不平衡现象必将进一步强化。这充分表明,人类生产活动加剧了土壤中天然放射性元

素含量与分布的分异。

在本地区弱碱-氧化性的土壤环境里,诸放射性核素的迁移活性是 $^{238}\text{U} > ^{40}\text{K} \geq ^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th}$ 。 ^{40}K 和 ^{238}U 多积聚在富含有机质的土层中,前者在发生学上与有机质有关;而后者则是在迁移中为有机质所络合。但在通透性良好和淋溶条件下,即使腐殖质层内的 ^{238}U ,亦将发生淋滤。 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 一般积聚在粘粒和腐殖质同时富集的发生层内,黑垆土腐殖质层和垆土粘化层尤为明显。在林地土壤中由于富里酸的作用, ^{232}Th 表征有淋移迹象。因此我们认为,放射性元素在土壤剖面的分布特征实质上是这些元素生物地球化学行为历史的宏观表现。

参 考 文 献

1. 文启忠等,1989: 中国黄土地球化学。科学出版社。
2. 朱显谟等,1989: 黄土高原土壤与农业。农业出版社。
3. 刘普灵等,1987: 环境样本中天然放射性含量的测定。核电子学与探测技术,第7卷5期,309—311页。
4. 田均良等,1983: 用 EMG666 编程计算器分析 NaI(Tl) 混合 γ 谱。核技术,第6期,51—54页。
5. 张淑蓉等,1988: 我国土壤中放射性核素水平及分布。中华放射医学与防护杂志,第8卷(增刊2)1—15页。
6. 罗杰斯 J. J. W 等(肖学军等译),1976: 钍铀地球化学手册。原子能出版社。
7. 兹维列夫 B. Л. 等(吴慧山等译),1985: 放射性同位素地球化学,10—32页。原子能出版社。
8. Junliang Tian, et al., 1987: Determination of major and trace elements in loess, paleosol, and precipitation layers in a pleistocene loess section, China, by INAA. J. Radioanal. & Nuclear Chem., Articles, Vol. 110:261—274.
9. Richard O. Hansen, 1970: Radioactivity of California terrace soil. Soil Sci. 110:31—36
10. Баранов В. И., Титаева Н. А. 1961: Содержание урана, тория, радия и полония в четвертичных отложениях долины р. Лены. Геохимия No. 2. 110—114.
11. Володин А. М. и Т. Д. 1981: Природная радиоактивность дерновых шунгитовых почв южной карелии. Вестн. Моск. Ун-та Сер. 17 Почвоведение No. 1. 30—34.
12. Шуктомова И. И. и Т. Д. 1983: Поведение ^{238}U , ^{232}Th и ^{226}Ra в почвах горной тундры Почвоведение No. 8. 49—53.

BIOGEOCHEMISTRY OF NATURAL RADIOACTIVE ELEMENTS IN SOILS OF LOESS REGION IN CHINA

Zhang Zhongxian and Tu Jiefeng

(*Fujian Academy of Agricultural Sciences, 350003*)

Tian Junliang, Liu Puling, Hao Yuhuai and Li Yaqi

(*Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia, 712100*)

Summary

The contents, migration and profile distribution of natural radioactive elements in main groups of soils of loessial region are described in this paper. The results showed that contents, ratios and variance of radioactive elements in the soils were approaching to those in loessial parent materials. But certain variations were found among the soil groups, (gray-drab forest soil > stratified old manured loessial soil > drak loessial soil \geq sierozem > cultivated loessial soil \gg aeolian sand soil).

In alkalescent-oxidative condition of soil, uranium in the form of $(\text{UO}_2)^{2+}$ was more active. Carbonate precipitated the luvic migration of U and organic matter favoured the accumulation of U. Th and Ra accumulated in the soil layers rich in clay particle, but leaching trace of Th existed in the forest soils. In view of profile distribution, biological accumulation of radioactive elements exceeded leaching in the soil forming process. Under different land utilization conditions, anthropic transfer of material intensified differentiation of the content and distribution of radioactive elements in soils.

Key words Natural radioactive elements, Soil, Biogeochemistry