

^{241}Am 在砂土中的存在形式研究

施燕梅, 王旭辉, 周国庆, 张海涛, 谢金川, 李梅, 王耀芹

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要: 采用 Tessier 连续提取法, 研究了某地区受放射性污染砂质土壤以及未受污染土壤中人工加入示踪剂后 ^{241}Am 的存在形式。结果表明, 两类土壤中 ^{241}Am 的存在形式差异明显, 原位放射性污染土壤中的 ^{241}Am 均以残渣态这种优势态存在, 核素能稳定存在于土壤中; 而人工加入的外源示踪 ^{241}Am 在相当长的一段时间内以碳酸盐结合态为主要存在形式, 与土壤结合不稳固, 迁移活性高, 对环境具有潜在的威胁。

关键词: ^{241}Am ; 连续提取; 存在形式

中图分类号: O614.35.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)03-0263-05

Existing Form of ^{241}Am in Sandy Soil

SHI Yan-mei, WANG Xu-hui, ZHOU Guo-qing, ZHANG Hai-tao,
XIE Jin-chuan, LI Mei, WANG Yao-qin

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: The Tessier sequential extraction method was employed to study the existing form of ^{241}Am in sandy soil samples which were contaminated by radioactivity. In addition, the process was also applied to the soil into which ^{241}Am was added purposely. The experimental results reveal that the associations of ^{241}Am in two kinds of soils are quite different from each other. In the radioactively contaminated soil, a significant proportion of ^{241}Am was associated with residual phase. It indicates that ^{241}Am in the soil has rather low possibility for migration. However, the ^{241}Am in simulant soil was mainly associated with carbonate fraction for a long time after added into the soil. It indicates that ^{241}Am in simulant soil has high possibility for migration.

Key words: ^{241}Am ; sequential extraction; existing form

随着超铀元素的生产和应用的发展, 它们对环境的污染和辐射危害日益受到人们关注。研究表明, 环境中放射性核素的特性、毒性和被生物圈吸收情况主要由其存在形式决定, 只在很小程度上由其总浓度决定。核素的存在形式将直接影响

它们在介质中的淋溶速率和随后在环境中的迁移, 以及生物可利用性。因此, 研究土壤中超铀核素不同结合态的分布对于了解其来源、变化形式、迁移规律和对生物的毒害等十分必要^[1]。

分级连续溶剂提取法常用来快速、特效地

分离环境和生物样品中的各级态的元素,为深入研究土壤中微量元素的化学行为提供了重要手段。目前,土壤和沉积物中重金属存在形式分级方法和提取剂的选择有多种,应用较为广泛的有七级提取法^[2]、六级提取法^[3]、五级提取法^[4]和三级提取法^[5]。其中,Tessier等提出的五级提取法在土壤科学和地球化学领域应用最为广泛,是连续提取法的典型代表。连续提取法实验上分5个级态,分别为可交换的自由键合态(I)、碳酸盐结合态(II)、铁锰氧化物结合态(III)、有机物结合态(IV)和残渣态(V)。根据每个级态的特点,采用特定的提取剂将元素按结合态依次提取。

²⁴¹Am属极毒类核素,其不同介质中的吸附和迁移行为引起了国内外学者的关注。本文采用Tessier连续提取法,研究原位放射性污染砂质土壤和人工加入外源示踪剂后土壤中²⁴¹Am的存在形式,就²⁴¹Am结合态成因,以及与污染时间、污染浓度和污染方式的相关性进行探讨,评估该核素在环境中的迁移特性。

1 实验

1.1 仪器和试剂

SHA-B型数显恒温水浴振荡器,江苏亿通电子有限公司;LEGEND T型大容量离心机,美国索福公司;ELEMENT型ICP-MS,德国Finnigan-MAT公司。

TTA(噻吩甲酰三氟丙酮)、DTPA(二乙撑三胺五乙酸),分析纯,瑞士Fluka;TBP(磷酸三丁酯),分析纯,西安化学试剂厂;²⁴³Am和²⁴¹Am示踪剂,由中国原子能科学研究院同位素研究所提供,放化纯度大于99.9%;CL-P204萃淋树脂,100~120目,含50%二(2-乙基己基)磷酸,核工业北京化工冶金研究院提供。其

他试剂均为分析纯。

1.2 土壤样品的采集和预处理

土壤样品采自我国西北地区,该地区属典型大陆性干旱气候,降水稀少,蒸发强烈,气温变化剧烈,温差大。采用 γ 能谱法分析了具有代表性土壤样品中几种人工放射性核素的活度,确定该地区部分土壤受到放射性污染。

分别在受放射性污染和未受污染区域,采用梅花五点取样法采集表层土壤,在指示点各取 $\phi 15\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 共5个子样混合成1个样品。土壤样品在室温下风干后磨碎,过160目筛,在约110℃干燥箱内恒温连续烘干8~12h后保存在干燥器皿中备用。该地区土壤为泥质粉砂岩,土样的矿物及元素含量列于表1。

1.3 模拟土样制备

将未受放射性污染土壤样品分取4份,每份约10g,编号为M1、M2、M3、M4,在其中加入²⁴¹Am示踪剂使土样中²⁴¹Am的含量分别达到1、2、5和10kBq/kg,充分搅拌后于室温(25℃)下培养,自然风干,该土样为实验模拟土样。

1.4 各级态²⁴¹Am的连续提取

采用Tessier五级连续提取法将土壤样品中²⁴¹Am分为5个结合态进行提取,流程列于表2。其中,F1为可交换态;F2为碳酸盐结合态;F3为Fe/Mn(水合)氧化物结合态;F4为有机结合态;F5为残渣态。

1.5 ²⁴¹Am的分离测定

采用同位素稀释质谱法分析²⁴¹Am。各级提取液中加入²⁴³Am作指示剂,采用Fe(OH)₃共沉淀富集后用TTA萃取分离Pu,水相用TBP反萃Am,然后在CL-P204萃淋树脂柱上用DTPA去除稀土并进一步纯化Am,最后通过ICP-MS测量²⁴³Am与²⁴¹Am的原子比 $R_{1/3}(A)$ 来定量²⁴¹Am。

表1 供试土壤矿物及元素含量

Table 1 Mineral and chemical composition of soil

$w/\%$											
伊利石	绿泥石	闪石	石英	正长石	斜长石	方解石	白云石	赤铁矿	石膏	硬石膏	石盐
7	3	—	27	7	15	27	—	—	—	9	3
$w/\%$											
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	有机物
65.6	0.85	4.67	1.81	1.18	2.58	12.82	2.64	2.16	0.08	0.08	3.26

表 2 土壤中 ^{241}Am 的连续提取流程Table 2 Sequential extraction procedure for ^{241}Am in soil

级态	提取试剂	提取条件
F1	15 mL 1 mol/L MgCl_2 (pH=7)	25 °C 间歇振荡提取 1 h, 离心 20 min
F2	15 mL 1 mol/L NaAc (用 HAc 调 pH=5)	25 °C 间歇振荡提取 5 h, 离心 20 min
F3	20 mL 0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (用 25% HAc 作底液)	96 °C 间歇振荡提取 6 h, 离心 20 min
F4	6 mL 0.02 mol/L HNO_3 , 10 mL 30% H_2O_2 (用 HNO_3 调 pH=2) 6 mL 30% H_2O_2 (用 HNO_3 调 pH=2)	85 °C 间歇振荡提取 2 h 85 °C 间歇振荡提取 3 h
F5	10 mL 3.2 mol/L NH_4Ac (以 20% HNO_3 作底液) $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 消解	25 °C 间歇振荡提取 30 min, 离心 20 min

2 结果与讨论

2.1 放射性污染土样中 ^{241}Am 的存在形式分布特征

实验分析了 6 个放射性污染土样, 图 1 所示为样品连续提取后各级态 ^{241}Am 含量占总量的百分数。结果表明, 样品中 ^{241}Am 主要以残渣态形式存在, 占总量的 53.5%~83.6%; 除残渣态外, 铁锰氧化物结合态所占比例较其他成分略高, 为 10.5%~32.6%, 有机结合态占总量的 4.6%~10.2%, 碳酸盐结合态占总量较低(0.9%~6.3%), 可交换态均未检出。

2.2 模拟土样中 ^{241}Am 的存在形式特征

按照 1.3 节中的实验方法培养制备 4 个模拟土样, 对样品分别取样进行连续提取实验, 取样时间均为培养至 1 个月、2 个月、3 个月、4 个月、7 个月、12 个月, 模拟外源 ^{241}Am 进入土壤后存在形式与浓度的关系和随时间的变化趋势。

图 2 所示为模拟土样中各级态 ^{241}Am 百分含量随时间的变化。在设定浓度范围内, 随总浓度的增加, ^{241}Am 的存在形式未呈现较大变化。以 1 个月为起点, 在 1 年时间内, 共进行了 6 次取样分析, 随着培养时间的延长, 模拟土样

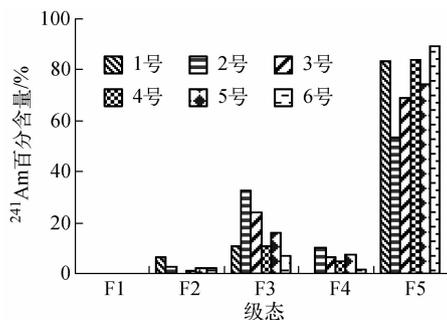


图 1 放射性污染样品中各级态 ^{241}Am 百分含量
Fig. 1 Percentage of fractionation of ^{241}Am in radioactively contaminated soil samples

中各级态 ^{241}Am 含量变化不大, 均以碳酸盐结合态为主要存在形式(61%~85%); 铁锰氧化物结合态次之(16%~31%); 残渣态的含量极少; 可交换态未检出。实验结果说明, 当外来 ^{241}Am (如随地下水迁移) 进入土壤后, ^{241}Am 的吸附是与土壤介质结合的主要方式, 在一段时间内核素就能和土壤内组分(碳酸盐、有机质、铁锰氧化物)结合, 接近吸附平衡, 其存在形式在较长时间内保持一定的稳定性。

该实验只对一定浓度的外源性 ^{241}Am 在土壤中的存在形式进行了为期 1 年的考察, 对于实际岩石环境, 天然样品的非均质性决定了吸附是迁移和化学反应两种作用的共同结果, 不排除核素的存在形式会随时间跨度的加大(如 5 a, 10 a)或在一定条件下转化的可能性, 因为吸附“平台”的出现并不一定意味着在地质介质内各物相上的吸附达到平衡, 自然条件下由于环境条件的不断变化, 吸附过程不会出现真正的平衡^[6]。

2.3 ^{241}Am 在实验土壤中存在形式分布及差异成因分析

通过分析土样中 ^{241}Am 的存在形式可知, 两类土样中 ^{241}Am 的存在形式分布呈现不同的特征。

在受到放射性污染的土壤中, ^{241}Am 的残渣态占主导地位, 而属于不稳定态的可交换态和碳酸盐结合态含量较低, 造成这种现象的原因是 ^{241}Am 污染源来自大气沉降物中, 土壤中的 ^{241}Am 主要存在于类似玻璃体的颗粒物或热粒子中, 在土壤中非常稳定, 因此 ^{241}Am 的存在形式绝大部分为残渣态, 较难被前四级态的提取剂提取。

在对模拟土样的研究中, 外源放射性 ^{241}Am 和土壤作用的 1 年时间内, 存在形式以碳酸盐结合态为主。就核素与土壤作用的过程而言, 培养初期, ^{241}Am 是以电性吸附的方式吸附在土壤的快速解吸位点上, 这个过程可能只有几

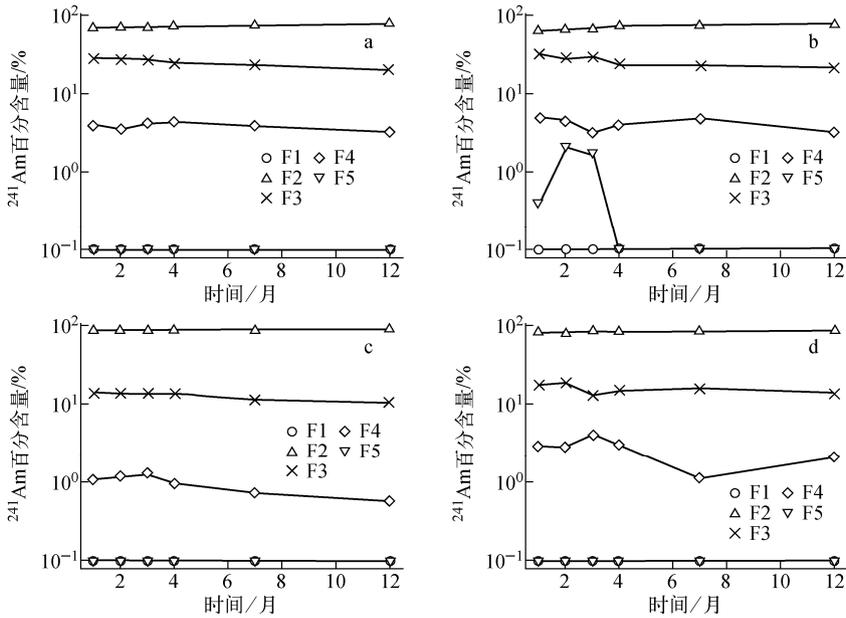


图2 模拟土样中各级态 ^{241}Am 百分含量随时间的变化

Fig. 2 Evolution of ^{241}Am in each fraction with time for simulant sample

a—M1; b—M2; c—M3; d—M4

天甚至几小时^[7-9],这种结合态的核素对环境条件变化最敏感, ^{241}Am 可被第一级的中性提取液提取。随着培养时间的延长,核素与土壤的作用位点发生了变化,吸附在快速解吸位点上的量有所减少,而吸附在慢速解吸位点上的量有所增加,从土壤表面反应位点进入土壤颗粒间隙孔或微孔内部,从而与土壤结合得更紧密,此时核素与土壤的反应不是简单的电性吸附,而表现为专属吸附(配位吸附),因为电性吸附是通过土壤与离子间的静电引力和热运动平衡的结果,吸附作用是可逆的,而配位吸附的离子能进入固相表面金属原子的配位壳中,与配位壳中的羟基或水合基重新配位,并直接通过共价键或配位键结合在固相表面,配位吸附的离子是非交换态的,在固定pH和离子强度情况下,它不被电性吸附的离子置换,存在形式上具有一定稳定性,部分可能形成难溶物质,这时土壤交换位上的 ^{241}Am 很难被第一级中性提取液解吸,大多数能够被第二级即碳酸盐结合态的酸性溶剂提取,少部分与土壤中铁锰氧化物形成结核的 ^{241}Am 在第三级提取出来,以这种方式进入土壤的 ^{241}Am 几乎很难进入矿物晶格中形成极其稳定的残渣态。

2.4 ^{241}Am 的环境迁移活性

研究土壤中放射性核素的迁移,目的是了

解核素离子在土壤中迁移的过程和规律,从而确定核素的生物可利用率及对地下水污染的可能性,并预测该核素在土壤中的最终归宿^[10]。

土壤中核素的迁移活性和稳定性与该核素的存在形式密切相关,核素在固相中的存在形式将直接影响它们的淋溶速率和随后在环境中的迁移以及生物可利用性^[11]。根据连续提取各步骤所用提取剂的不同,可初步判断各级态核素的稳定性,前两步提取出来的是可交换态和碳酸盐结合态,这两种存在形式在中性盐或弱酸环境下即可浸出,属于不稳定态。后两步提取出来主要是铁锰氧化物结合态、有机结合态,这些存在形式只有在强氧化或还原条件下,或是强酸的环境下才能浸出,属于较稳定态^[12],经过前面多步提取后残存在土样中的核素,主要存在于矿物的层状结构中或是进入了土壤矿物晶格,这部分核素最稳定。

本文所研究的受放射性污染土样中的 ^{241}Am 以残渣态为主要结合态,其他各级态含量很低。这表明该土壤样品中 ^{241}Am 的存在形式属于稳定态,核素在环境中的迁移活性较小。模拟土样中 ^{241}Am 以碳酸盐结合态为主要形态,其次是铁锰氧化物结合态,有机结合态含量较少,而可交换态未检出。该形态分布特征说

明外源 ^{241}Am 进入土壤后绝大部分在很短的时间内被土壤吸附固定,极少部分以离子态存在于土壤溶液中,但在长时间内由于环境酸度的改变很容易被淋溶, ^{241}Am 在土壤中迁移活性较高,对生态环境有潜在的毒性。

本工作只模拟了土壤中的 Am 在不同水化学条件下的溶出状况和存在形式分布,对一些放射性核素来说,仍需对土壤及岩石中真实的含水量以体积交换的空间分布作出更为精确的评价,方能详细了解核素在地下水中的迁移规律。

3 结论

本文采用 Tessier 连续提取法,对两种不同污染类型砂质土壤中 ^{241}Am 的存在形式进行了研究。由分析结果可知,由于 ^{241}Am 进入土壤的方式不同,土壤中的 ^{241}Am 的存在形式特征存在较大差异。原位放射性污染土壤中的 ^{241}Am 以残渣态占主导地位,其他各级态含量很低,该土壤样品中 ^{241}Am 的存在形式属于稳定态,核素在环境中的迁移活性较小。对于人工加入外源 ^{241}Am 的模拟土样,在1年时间内, ^{241}Am 存在形式未随培养浓度和时间的增加发生明显变化,核素以专属吸附的方式与土壤结合,以碳酸盐结合态占主导地位,随环境酸度的改变易淋溶,在一段相当长的时间内 ^{241}Am 有效性程度高,较易迁移,对生态环境具有潜在的威胁。

参考文献:

- [1] KAPLAN D I, SERKIZ S M. Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2001, 248(3): 529-535.
- [2] BUNZL K, SCHIMMACK W, SCHRAMMELB P, et al. Effect of sample drying and storage time on the extraction of fallout $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs and natural ^{210}Pb as well as of stable Cs, Pb and Mn from soils[J]. *Analyst*, 1999, 124(9): 1 383-1 387.
- [3] LOYLAND S M, LAMONT S P, HERBISON S E, et al. Actinide partitioning to an acidic, sandy lake sediment[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88 (9-11): 793-798.
- [4] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [5] IRANZO E, RIVAS P, INGARRO E, et al. Distribution and migration of plutonium in soil of accidentally contaminated environment[J]. *Radiochem Acta*, 1991, 52/53: 249-256.
- [6] 王旭东,田中忠夫,武部慎一. ^{237}Np 在破碎凝灰岩和凝灰质砂上的吸附研究[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23(1): 40-44.
- [7] WANG Xudong, TANAKA T, TAKEBE S. Study of ^{237}Np adsorption on crushed tuff and tuffaceous sand[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2001, 23(1): 40-44(in Chinese).
- [8] BARROW N J, WHELAN B W. Testing a mechanistic model: VIII. The effects of time and temperature of incubation on the sorption and subsequent desorption of selenite and selenate by a soil[J]. *Soil Sci*, 1989, 40(117): 29-37.
- [9] 章英杰,冯孝贵,梁俊福,等. $\text{Am}(\text{III})$ 在花岗岩上的吸附行为[J]. *原子能科学技术*, 2009, 43 (3): 215-219.
- [10] ZHANG Yingjie, FENG Xiaogui, LIANG Junfu, et al. Adsorption behavior of $\text{Am}(\text{III})$ on granit[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2009, 43(3): 215-219(in Chinese).
- [11] 刘期凤,廖家莉,张东,等. 包气带土壤对 $\text{Eu}(\text{III})$ 的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2005, 27(4): 211-212.
- [12] LIU Qifeng, LIAO Jiali, ZHANG Dong, et al. Adsorption of $\text{Eu}(\text{III})$ on aerated zone soil[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2005, 27 (4): 211-212(in Chinese).
- [13] 彭安,朱建国. 稀土核素的环境化学及生态效应[M]. 北京:中国环境科学出版社,2003:14.
- [14] BAEZA A, GUILLEN J. A study of the bio-availability of ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ in soils at two locations of Spain affected by different radionuclide contamination events [J]. *Radioprotection*, 2005, 40(Suppl.): 61-65.
- [15] 施惠生,袁玲. 城市垃圾焚烧飞灰中重金属的化学形态分析[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(6): 48-49.
- [16] SHI Huisheng, YUAN Ling. Research on chemical states of heavy metals in municipal solid waste incineration ashes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(6): 48-49(in Chinese).