

文章编号: 1005—8893 (2006) 03—0011—05

放射性核素 ^{60}Co 在土壤中吸附和解吸的动力学研究^{*}

邵 敏¹, 蔡志强², 赵希岳², 冯俊生¹

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213164; 2. 江苏工业学院 化学工程系)

摘要: 应用同位素示踪技术, 研究了 ^{60}Co 在小粉土、黄红壤、青紫泥和海泥中的吸附和解吸。结果表明, ^{60}Co 进入淹水土壤之后, 迅速地被土壤吸附而达到吸附平衡, 不易解吸。吸附率和分配系数大小排列顺序均为: 海泥>青紫泥>黄红壤>小粉土; 解吸因数的大小排列顺序为: 黄红壤>小粉土>青紫泥>海泥。 ^{60}Co 在土壤中的动态变化可用封闭二室法进行描述, 其动态变化规律为, 小粉土 $C_1=1\,382.6(1-e^{-3.6095t})$, 黄红壤 $C_2=1\,570.6(1-e^{-5.5104t})$, 青紫泥 $C_3=1\,594.9(1-e^{-7.5541t})$, 海泥 $C_4=1\,643.9(1-e^{-13.0921t})$ 。

关键词: ^{60}Co ; 土壤; 吸附; 解吸; 示踪动力学

中图分类号: X 591; X 131.3

文献标识码: A

Kinetic Research on Adsorption and Desorption of Cobalt—60 in Soils

SHAO Min¹, CAI Zhi—Qiang², ZHAO Xi—yue², FENG Jun—sheng¹

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University)

Abstract: The isotopic tracer technique was applied to study the adsorption and desorption of cobalt—60 in paddy soil on powdery loam, yellow—red earth, paddy soil on blue purple clay and sea clay. The results show that after cobalt—60 entered into the flood soil, it was quickly adsorbed by soil and reached the adsorption equilibrium, but it was difficult to be desorbed. The order of the saturated adsorption rate and K_d (distribution coefficient) of cobalt—60 at the balance value was: sea clay>paddy soil on blue purple clay>yellow—red earth>paddy soil on powdery loam. The order of D_f (desorption factor) value is: yellow—red earth>paddy soil on powdery loam>paddy soil on blue purple clay>sea clay. The dynamic behavior of cobalt—60 in the soils can be described by a closed two—compartment model and $C_1=1\,382.6(1-e^{-3.6095t})$ for paddy soil on powdery loam, $C_2=1\,570.6(1-e^{-5.5104t})$ for yellow—red earth, $C_3=1\,594.9(1-e^{-7.5541t})$ for paddy soil on blue purple clay, $C_4=1\,643.9(1-e^{-13.0921t})$ for sea clay, respectively.

Key words: cobalt—60; soil; adsorption; desorption; tracer kinetic

土壤是环境链中基础的一环。在放射生态学研究, 它自然成为研究放射性污染物在环境中行为的重要对象。放射性钴是压水堆核电站主要的放射

性液态流出物。排出的放射性钴中有 ^{58}Co 和 ^{60}Co , 其中 ^{60}Co 毒性较大, 因其半衰期较长 (5.27 a)、 γ 射线能量高 (平均 1.25 MeV), 而更具有环境毒

* 收稿日期: 2006—04—03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39570149); 江苏省环境保护厅资助项目 (2003076)

作者简介: 邵敏 (1976—), 女, 江苏徐州人, 硕士, 主要从事环境污染控制和环境监测的教学和研究。

理学意义^[1~3]。本试验运用模拟污染物示踪技术研究了⁶⁰Co 在 4 种土壤中的吸附、解吸规律和分配系数,并运用示踪动力学的分室模型建立了其行为的数学模型,为了解和预测⁶⁰Co 对生态环境的影响程度和制定核事故的应急措施提供基础资料和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验核素来源

由中国原子能科学研究院提供的⁶⁰Co 为 $\phi 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的钴粒,其比活度(厂家标称值)为 $3.19 \times 10^7\text{ Bq/mg}$ (1996—10—29,下同)。使用前用 0.3 mol/L HCl 转化为⁶⁰CoCl₂^[4],并配制成比活度为 $6.51 \times 10^5\text{ Bq/mL}$ 的⁶⁰CoCl₂ 水溶液备用。

1.2 试验土壤来源

选用浙江省有代表性的 4 种土样:小粉土(取自浙江大学华家池校区实验农场)、黄红壤(取自浙江秦山核电厂下风向 6 km 范围)、青紫泥(取自浙江秦山核电厂下风向 6 km 范围)和海泥(取自浙江宁波象山港)。土壤经风干、粉碎后 30 目过筛。土壤主要理化参数列于表 1。

表 1 试验土壤的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of the soils

编号	土壤	pH (水)	有机质/ (g/kg)	CEC/ (cmol/kg)	粘粒/ %
1	小粉土	6.0	19.0	0.05	12.5
2	黄红壤	5.5	15.4	1.21	18.3
3	青紫泥	6.4	31.5	0.24	23.5
4	海泥	8.5	8.0	0.87	13.9

1.3 实验器材

BH1244 型微机—多道一体化能谱仪(北京核仪器厂生产)、80—2 型离心机、10 mL 玻璃离心管、25 mL 三角玻璃瓶、振荡器(Edison U. S. A.)等。

1.4 试验方法

1.4.1 ⁶⁰Co 在土壤中的吸附平衡

在 10 mL 玻璃离心管中加入⁶⁰CoCl₂ 水溶液 5.00 mL (比活度为 180 Bq/mL),然后加入 0.5 g 土壤(每种土壤 3 个重复)。使土壤处于淹水状态并摇匀,分别静置 5 min、15 min、30 min、1 h、2

h、8 h、1 d、3 d、8 d 和 14 d。在 80—2 型离心机上以 $2\,000\text{ r/min}$ 转速离心 10 min,吸取上清液转入 20 mL 的塑料瓶中,再从中吸取 1.00 mL (3 个重复)转入 20 mL 的空塑料瓶中。在 BH1244 型微机—多道一体化能谱仪上作活度测定。

1.4.2 ⁶⁰Co 在土壤中的多步吸附

在 12 只 25 mL 玻璃三角瓶中加入⁶⁰CoCl₂ 水溶液 5.00 mL (比活度均为 180 Bq/mL),然后分别加入 0.50 g 上述 4 种土壤(每种土壤 3 个重复)。此时土壤处于淹水状态。在振荡器上振荡 8 h,然后转入 10 mL 玻璃离心管。离心、吸取上清液、作活度测定,方法步骤同 1.4.1。重新加入上述⁶⁰CoCl₂ 水溶液 5.00 mL,摇匀后倒回原玻璃三角瓶中。此过程重复 6 次。

1.4.3 ⁶⁰Co 在土壤中的解吸

将吸附试验中已吸附了⁶⁰Co 核素的最后一次土壤样品,倒扣在衬以滤纸的小烧杯内,以去除其中残存的水液。然后将小烧杯中的土壤转至 25 mL 三角瓶中,并加入 10 mL 水,将三角瓶置于 Edison (USA) 振荡器上以 100 r/min 振荡 2 h 后;将解吸液倒入原离心管中,在 $2\,000\text{ r/min}$ 条件下离心 15 min;过滤后,从中吸取 1.00 mL (3 只重复)于塑料瓶中,解吸液中⁶⁰Co 的活度测定方法同 1.4.1。

1.4.4 ⁶⁰Co 在土壤中的多步解吸

1.4.3 的解吸过程连续重复 6 次。测定⁶⁰Co 活度,方法同 1.4.1。

2 结果与讨论

2.1 ⁶⁰Co 在土壤中的吸附平衡

土壤中⁶⁰Co 随时间变化测定结果见表 2。表 3 为相应的吸附率值。吸附率表示土壤对⁶⁰Co 吸附量与⁶⁰Co 引入总量之比。由表 2、表 3 可知:①土壤对⁶⁰Co 有较强的吸附能力。⁶⁰Co 溶液接触到土壤后,迅速被吸附,5 min 后海泥对⁶⁰Co 的吸附率就达 65.7%,小粉土吸附率最小也达 42.6%。②在土壤与水的质量比为一定时,土壤中⁶⁰Co 的吸附率起初随着时间的延长而增加,而后逐渐趋于平衡,达到一个饱和吸附率值。对⁶⁰Co 大小排列顺序为^[5~10]:海泥>青紫泥>黄红壤>小粉土。可见供试土壤中,海泥对⁶⁰Co 的吸附能力最强。

表 2 土壤吸附的⁶⁰Co 含量的变化

Table 2 Concentrations of ⁶⁰Co in soils as a function of time

Bq. g⁻¹
Bq. g⁻¹

土壤	处理时间/h										
	0	0.08	0.25	0.50	1	2	8	24	72	192	336
小粉土	0	766.5	901.1	1040.8	1144.9	1229.6	1321.1	1418.9	1481.4	1488.3	1490.8
黄红壤	0	885.4	988.1	1045.2	1180.7	1297.1	1422.0	1486.6	1531.8	1539.6	1540.6
青紫泥	0	1000.0	1121.7	1272.0	1413.9	1517.4	1643.3	1666.9	1672.4	1675.9	1677.6
海泥	0	1182.1	1263.5	1355.9	1492.0	1596.9	1726.6	1744.2	1753.6	1758.1	1762.8

表 3 ⁶⁰Co 的土壤吸附率随时间的变化

Table 3 Adsorption rate of ⁶⁰Co in soils as a function of time

%
%

土壤	处理时间/h										
	0	0.08	0.25	0.50	1	2	8	24	72	192	336
小粉土	0	42.6	50.1	57.8	63.6	68.3	73.4	78.8	82.3	82.7	82.8
黄红壤	0	49.2	54.9	58.1	65.6	72.1	79.0	82.6	85.1	85.5	85.6
青紫泥	0	55.6	62.3	70.7	78.6	84.3	91.3	92.6	92.9	93.1	93.2
海泥	0	65.7	70.2	75.3	82.9	88.7	95.9	96.9	97.4	97.7	97.9

2.2 土壤对⁶⁰Co 吸附的动力学模型

⁶⁰Co 在土壤—水中的吸附与解吸为二分室问题^[11~15]。由于吸附试验在密封的离心管中进行,⁶⁰Co 不会因挥发、流失等向系统外迁移,所以这是一个封闭的二分室。⁶⁰Co 在溶液中以离子态存在,其在系统各分室中的迁移满足一级速率过程。当⁶⁰Co 一次性引入水相,开始引入量为 q_0 时,则水中⁶⁰Co 的量 q_1 、土壤中⁶⁰Co 的量 q_2 随时间的变化率,满足下式:

$$\begin{cases} \frac{dq_1}{dt} = k_{21}q_2 - k_{12}q_1 \\ \frac{dq_2}{dt} = k_{12}q_1 - k_{21}q_2 \end{cases} \quad (1)$$

式中 q_1 , q_2 分别为某时刻一、二分室中⁶⁰Co 的量(g); k_{12} , k_{21} 为⁶⁰Co 由水向土壤转移和由土壤向水转移的速率常数,它们表示单位时间内⁶⁰Co 在

二相间转移的几率 (h^{-1})。初始条件为: $t=0$, $q_{1,0}=q_0$, $q_{2,0}=0$ 以及 $q_1+q_2=q_0=$ 常数。

溶液质量 m_1 和土壤质量 m_2 均为常数。故由微分方程组 (1) 可得到土壤中⁶⁰Co 浓度 C_2 对时间 t 的变化率:

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{12}C_1 \frac{m_1}{m_2} - k_{21}C_2$$

式中: $C_1 = \frac{q_1}{m_1}$; $C_2 = \frac{q_2}{m_2}$ 。

由上式可解得:

$$C_2 = \frac{k_{12}C_{1,0}m_1}{(k_{12}+k_{21})m_2} [1 - e^{-(k_{12}+k_{21})t}]$$

式中: $C_{1,0} = \frac{q_{1,0}}{m_1}$ 。

根据表 2 的数据,利用最小二乘法在计算机上拟合得出⁶⁰Co 在土壤中的浓度随时间变化的数学模式及其有关参数,列于表 4。

表 4 ⁶⁰Co 在土壤中的迁移动力学方程及速率常数

Table 4 Transportation equation and rate constant of ⁶⁰Co in soils

土壤	动力学方程式	k_{12}	k_{21}	相关系数
小粉土	$C_1 = 1382.6 (1 - e^{-3.609 \cdot 5t})$	2.772 5	0.837 0	0.850 0
黄红壤	$C_2 = 1570.6 (1 - e^{-5.510 \cdot 4t})$	4.808 1	0.702 3	0.816 0
青紫泥	$C_3 = 1594.9 (1 - e^{-7.554 \cdot 1t})$	6.693 4	0.860 7	0.890 5
海泥	$C_4 = 1643.9 (1 - e^{-13.092 \cdot 1t})$	11.956 7	1.135 4	0.896 5

由表 4 数学模式即可得出任一时刻土壤及其溶液中⁶⁰Co 的浓度。将此值与实验值相比较,相对平均标准偏差多在 10% 左右。这主要是因为土壤的物理化学性质相当复杂,因此⁶⁰Co 引入后土壤对其吸附情况也就比较复杂。另外,分析测试本身也存在着一定误差。

2.3 ⁶⁰Co 在土壤中的 K_d (分配系数) 值

本试验是用动态试验方法求出吸附平衡时⁶⁰Co 在各种供试土壤中的分配系数。它定义为固、液相平衡时的浓度之比^[11]。其计算方法为:取 d_g 的风干土,加入比活度为 A_0 的⁶⁰Co 液 V_{mL} ,吸附平衡时土壤液中的比活度为 A ,则可以求得:

$$K_d = \frac{(A_0 - A) V}{d} = \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \frac{V}{d}$$

本试验中, A 为表 2 的测定值, $A_0 = 180 \text{ Bq/mL}$, $V = 5.00 \text{ mL}$, $d = 0.50 \text{ g}$, 由此求得的 ^{60}Co 在 4 种土壤中的分配系数值列于表 5。

表 5 ^{60}Co 在土壤中的 K_d $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Table 5 K_d for ^{60}Co in soils $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

土壤	小粉土	黄红壤	青紫泥	海泥
K_d	48.21	59.39	137.06	473.87

由表 5 可见, 4 种土壤的 K_d 值相差较大, 其大小排列顺序与饱和吸附率相同: 海泥 > 青紫泥 > 黄红壤 > 小粉土。这表明, 在供试的 4 种土壤中, 海泥对 ^{60}Co 的吸附能力最强。

从以上试验结果可以看出, 不同土壤对 ^{60}Co 的吸附能力有较大差别, 这可能与土壤 pH、有机质、阳离子交换量、粘粒含量及土壤中的电荷等诸多因素有关。土壤 pH 增加, 吸附量增加, 土壤负电荷较多时对阳离子吸附量增加, 有机质含量高有利于土壤吸附离子, 粘粒含量越高, CEC 越大, 土壤表面积越大, 对 ^{60}Co 的吸附能力就越强^[7~10], 而其中相当一部分因素又是相互影响的, 这使得吸附过程较为复杂, 土壤对 ^{60}Co 的吸附能力的强弱是由这些因素综合作用的结果。海泥属粘性土壤, pH 值较大, 具有较高的 CEC 和土壤颗粒表面积, 因而土壤电荷也较高, 决定了它对 ^{60}Co 有较强的吸附能力。

2.4 ^{60}Co 在土壤中的多步解吸

^{60}Co 在土壤中的多步吸附的测定结果列于表 6。

表 6 ^{60}Co 在土壤溶液中的多步吸附 %

Table 6 Multi-step sorption of ^{60}Co in soils solution %

土壤	解吸次数					
	1	2	3	4	5	6
小粉土	76.6	78.8	80.3	82.6	82.9	83.1
黄红壤	80.4	81.4	83.6	84.3	85.2	85.8
青紫泥	89.3	92.1	92.9	92.7	93.2	93.5
海泥	96.0	96.8	97.2	97.9	97.6	98.0

从表 6 可以看出, 随着 $^{60}\text{CoCl}_2$ 引入次数的增加, 土壤中 ^{60}Co 的吸附率呈缓慢增加, 变化范围较小, 海泥、青紫泥、黄红壤和小粉土对 ^{60}Co 的吸附率变化范围分别为 96.0%~98.0%、89.3%~93.5%、80.4%~85.8% 和 76.6%~83.1%。表明一次引入 ^{60}Co 已接近供试土壤对它们的饱和吸附。

2.5 ^{60}Co 在土壤中的解吸试验

表 7 给出了 4 种土壤对 ^{60}Co 在同一初始引入量和相同土壤的质量下, 吸附达到平衡时, 土壤的解吸液浓度、解吸率和解吸因数。此处解吸率定义为解吸液中 ^{60}Co 总量与土壤吸附 ^{95}Zr 总量之比; 解吸因数定义为其解吸达平衡时, 液、固相浓度之比。其计算方法为: 取 $d \text{ g}$ 已达吸附平衡的干土, 其比活度为 A_0 , 加入清水 $V \text{ mL}$, 解吸平衡时土壤液中的比活度为 A , 则解吸率 D_r 和解吸因数 D_f 为:

$$D_r = \frac{AV}{A_0d} \times 100\%$$

$$D_f = \frac{A}{(A_0d - AV) / d}$$

实验中, A_0 为表 2 所列各土壤在吸附 336 h 后的浓度, A 为解吸液浓度 (Bq/mL); $d = 0.50 \text{ g}$, $V = 10.00 \text{ mL}$ 。

表 7 ^{60}Co 在土壤溶液中的解吸

Table 7 Desorption of ^{60}Co in soils

土壤	浓度/ (Bq/mL)	解吸率	解吸因数 $\times 10^{-4}$
小粉土	0.98	1.31	6.66
黄红壤	1.12	1.45	7.38
青紫泥	0.87	1.04	5.24
海泥	0.83	0.94	4.75

由表 7 可见, 土壤对 ^{60}Co 的解吸能力大小顺序为: 黄红壤 > 小粉土 > 青紫泥 > 海泥。吸附在土壤上的 ^{60}Co 极难解吸, 其解吸因素的数量级为 10^{-4} 。因黄红壤对 ^{60}Co 的交换吸附较强, 所以它相对来说易于解吸。

2.6 ^{60}Co 在土壤中的多步解吸

^{60}Co 在土壤中多步解吸的测定结果见表 8。

表 8 ^{60}Co 在土壤溶液中的多步解吸 %

Table 8 Multi-step desorption of ^{60}Co in soils solution %

土壤	解吸次数					
	1	2	3	4	5	6
小粉土	0.98	0.97	0.94	0.86	0.83	0.82
黄红壤	1.12	1.10	1.01	0.95	0.91	0.88
青紫泥	0.87	0.81	0.79	0.75	0.66	0.57
海泥	0.83	0.60	0.49	0.44	0.35	0.32

由表 8 可见, 随着解吸次数的增加, 土壤中 ^{60}Co 的解吸率呈缓慢减少, 变化范围较小, 海泥、青紫泥、黄红壤和小粉土中 ^{60}Co 的解吸率变化范围分别为 0.83%~0.32%、0.87%~0.57%、1.12%~0.88% 和 0.98%~0.82%。表明土壤吸附 ^{60}Co 后很难被解吸。

3 结 论

(1) 4种土壤对水溶液中的 ^{60}Co 吸附很强, 饱和和吸附率均在82%以上; 吸附率随着时间延长而增加, 不同的土壤有不同的饱和吸附率。其中海泥对 ^{60}Co 的吸附能力最强, 其饱和吸附率达到97.9%, 分配系数达 $473.87\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

(2) ^{60}Co 在土壤—水中的吸附动态可用封闭二分室模型描述, 经拟合, 理论值与实验值具有较好的一致性。

(3) ^{60}Co 一旦被土壤吸附, 则不易被解吸, 其解吸因素的数量级为 10^{-4} 。

(4) 随着吸附次数的增加, 土壤对水中 ^{60}Co 的吸附率变化不大; 随着解吸次数的增加, 土壤中 ^{60}Co 的解吸率变化不大。

参考文献:

- [1] Whicker F W, Schultz V. Radioecology: Nuclear Energy and the Environment [M]. Volume I. Florida: CRC Press, Inc, 1982. 155.
- [2] 孙志明, 陈传群, 王寿祥, 等. 放射性钴在模拟水稻田中的迁移模型 [J]. 生态学报, 2001, 21 (6): 938—941.
- [3] 赵希岳, 史建君, 王寿祥, 等. 放射性核素 ^{60}Co 在蚕豆—土壤系统中的迁移动力学 [J]. 中国环境科学, 2002, 22 (5): 425—428.
- [4] 陈寿椿. 重要无机化学反应 [M]. 第三版. 上海: 上海科学

技术出版社, 1994. 1 018—1 036.

- [5] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 74—90.
- [6] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体—第三册: 土壤胶体的性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [7] 库兹涅佐夫. 水质放射性污染净化原理 [M]. 蔡著先, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 236—239.
- [8] 史建君, 陈晖, 刘立丽. ^{95}Zr 在水—土体系中的消长动态研究 [J]. 土壤学报, 2002, 39 (6): 830—835.
- [9] Mosulishvili L M, Shoniya N I, Katamadze N M, et al. Environmental Radionuclide Distribution in the Republic of Georgia after the Chernobyl Catastrophe [J]. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1994, 49 (1): 135—139.
- [10] Shenber M A, Johanson K J. Influence of Zeolite on the Availability of Radiocaesium in Soil to Plants [J]. Science of the Total Environment, 1992, 113 (3): 287—295.
- [11] Shi J J, Guo J F, Chen H. Dynamics of ^{60}Co in the Rice/Water/Soil System [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2002, 56: 735—740.
- [12] Kirchner G. Applicability of Compartmental Models for Simulating the Transport to Radionuclides in Soil [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 1998, (3): 339—352.
- [13] Kruglov S V, Vasil'yeva N A, Kuinov A D, et al. Distribution of Radionuclides from Chernobyl Fallout with Regard to Fractions of the Soil—Particle Distribution of Sod—Podzolic Soils [J]. Eurasian Soil Science, 1996, 28 (7): 26—35.
- [14] Thiessin K M, Hoffman F O, Rantavaara A, et al. Environmental Models Undergo International Test [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31 (8): 358A—363A.
- [15] Liu L L, Shi J J, Zhao X Y, et al. Dynamics of Transfer and Distribution of ^{95}Zr in the Broadbean—Soil Ecosystem [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 80: 217—223.