

文章编号:1004-8227(2009)05-0471-06

# 乌江流域石灰土中铀等元素形态与铀活性

宋照亮<sup>1,2</sup>, 朱兆洲<sup>2,3</sup>, 杨 成<sup>2</sup>

(1. 浙江林学院环境科技学院, 浙江 临安 311300; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 天津师范大学水资源与水环境重点实验室, 天津 300387)

**摘要:**以中国西南乌江流域石灰土为例,运用逐级提取(Sequential Extraction, SEE)技术,并结合化学成分和相关参数数据,研究了石灰土中铀(U)等元素的形态,并在此基础上探讨了石灰土中U的活动性及释放潜力,旨在增进对U等元素生物地球化学循环的了解,同时也为流域U污染防治提供科学依据。研究表明:①石灰土中Mn主要存在于锰(氢)氧化物中,Ca主要存在于碳酸盐和硅酸盐矿物中,P主要存在于硅酸盐矿物和有机质中,U主要赋存于硅酸盐等残留部分中,其次赋存于有机质结合部分和碳酸盐矿物中;②石灰土剖面中活动态U所占的比例为10%~30%,平均17%,说明石灰土中的部分U在酸性和氧化-还原界面等条件下具有一定的迁移活性,即在上述条件下,石灰土中的部分U可释放进入周围水体或植物中;③石灰土中U的潜在释放量为0.36~1.50 g/t,平均U潜在释放量为0.76 g/t,因此,在酸雨和侵蚀等作用下,石灰土U释放可显著提高乌江河水U通量。

**关键词:**铀; 形态; 活性; 石灰土; 乌江流域

**文献标识码:** A

近年来,兼具重金属毒性和放射性危害的铀(U)在陆地—河流—海洋系统中的迁移和转化行为受到极大关注<sup>[1~5]</sup>。目前,河流—海洋系统中U的可能来源主要有陆地岩石风化、核试验、金属矿和磷矿开采、磷肥施用等。其中黑色页岩、石灰岩、蒸发岩和磷灰岩的风化被认为是沉积岩地区河流中U的可能自然来源<sup>[1,2,4]</sup>。沉积岩地区河流U的上述来源主要是通过河水<sup>[1~3,6]</sup>和风化剖面<sup>[4,7]</sup>质量平衡计算推断的,有关土壤剖面中U形态及活动性的直接研究鲜见报道,故难以提供河流U风化来源的直接证据。作为长江上游最大支流的乌江发育于沉积岩上,其河水溶解态U浓度为1.55~6.31 nmol/L(平均2.76 nmol/L),远高于世界河水平均值(1.3 nmol/L)<sup>[2,6]</sup>。研究表明,乌江河水中U的人类活动贡献很小,可能主要来源于石灰岩等碳酸盐岩的风化成土作用<sup>[6,7]</sup>。选择乌江流域石灰土剖面,运用元素形态研究中广泛应用的逐级提取(Sequential Extraction, SEE)技术,研究乌江流域土壤剖面中U的形态和活性,探讨土壤剖面中U释放对河水组成的可能影响,旨在增进对U生物地球化学循环的

了解,也为流域U污染防治提供科学依据。

## 1 材料与方法

2004年8月,在乌江流域的龙里把关和贵阳杨中等地调查了石灰岩上发育的5条土壤剖面(分别为Y1、Y2、Y3、Y4和B4,其中Y4为堆积成因剖面,其它几条为风化成土剖面),并采集了相应土壤样品。乌江流域概况、各剖面的具体背景、样品的采集和常规处理方法等同文献<sup>[7]</sup>。

风干样品过20目筛后,用1/2.5的土/水质量比和pH计测土壤pH值。样品全分析用传统湿化学法测试。过200目筛土壤样品置于聚四氟乙烯罐中混合酸(HNO<sub>3</sub>+HF)密闭消解后,用ELEMENT型等离子体质谱(ICP-MS)Rh内标法测土壤样品微量元素含量<sup>[8]</sup>。200目筛的风干土壤样品直接用于元素形态分析,分析测试采用逐级提取流程<sup>[9]</sup>。用等离子体发射光谱(ICP-OES)和ICP-MS分别测试土壤样品各提取态常量和微量元素的含量,然后计算U、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、P和Ba的提取率(分别用

收稿日期:2008-03-20;修回日期:2008-06-12

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX32SW2140);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403200);浙江林学院科学研究发展基金(2351000741);环境地球化学国家重点实验开放基金

作者简介:宋照亮(1978~),男,浙江省义乌市人,博士,副教授,主要从事环境与生物地球化学研究。E-mail:songzhaoliang78@163.com

ERU、ERAl、ERFe、ERMn、ERMg、ERCa、ERP 和 ERBa 表示)。常量和微量元素测试用石灰土 (GBW07404) 和黄红壤 (GBW07405) 标样监控。样品元素形态分析数据的质量用平行样、重复试验以及样品中元素各部分之和与全分析的偏差进行严格控制,数据精度在 15% 以内。

## 2 结果与分析

表 1 给出了石灰土样品与中国土壤 (China

Soil, CS)<sup>[10]</sup>、世界土壤 (World Soil, WS)<sup>[10]</sup> 和上陆壳 (Upper Continental Crust, UCC)<sup>[11]</sup> 的化学组成及相关参数数据。从该表可以看出,石灰土样品的 pH 值呈弱酸性至弱碱性 (pH 为 5.07~7.26), LOI (烧失量) 具有较大的变化范围 (6.88%~30.50%)。总体而言,石灰土中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 CaO 的质量分数与 CS、WS 和 UCC 相当, MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 U 的含量普遍高于 CS、WS 和 UCC 的相应值, Ba 低于 CS、WS 和 UCC 的相应值。

表 1 石灰土样品与中国土壤 (CS)、世界土壤 (WS) 和上陆壳 (UCC) 的化学组成及相关参数

Tab. 1 Chemical Composition and Related Parameters of Calcareous Soil Samples, China Soil (CS), World Soil (WS) and Upper Continental Crust (UCC)

剖面编号	样号	深度(m)	pH	质量分数 (%)							含量(10 <sup>-6</sup> g/g)	
				LOI <sup>4)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>5)</sup>	MnO	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U	Ba
Y1	Y1-1	0.68	7.13	10.97	14.01	5.09	0.13	0.72	1.49	0.33	4.11	163.3
	Y1-2	0.38	7.00	10.94	12.36	4.03	0.15	0.59	1.00	0.33	4.09	150.5
	Y1-3	0.17	5.64	15.70	10.51	3.74	0.14	0.53	0.92	0.41	3.43	115.9
Y2	Y2-1	0.22	5.07	20.97	16.48	5.92	0.15	0.94	2.33	0.46	3.06	174.5
	Y2-2	0.08	5.40	30.50	15.70	4.69	0.16	0.85	2.34	0.55	3.32	208.0
Y3	Y3-1	0.48	6.25	16.55	20.60	6.73	0.07	1.54	1.61	0.40	4.78	170.2
	Y3-2	0.18	6.12	12.10	21.70	6.00	0.15	1.35	7.09	0.50	4.29	160.9
Y4	Y4-1	0.75	6.30	6.88	15.40	4.99	0.58	0.58	0.51	0.38	4.69	313.9
	Y4-3	0.30	6.35	8.58	12.63	5.20	0.55	0.63	0.53	0.41	4.54	293.0
B4	B4-1	0.78	7.15	11.07	11.53	6.17	0.30	0.88	1.73	0.37	4.87	132.0
	B4-2	0.45	7.26	18.30	9.34	4.73	0.17	0.73	2.69	0.37	3.72	154.4
	B4-3	0.22	6.92	15.70	9.61	5.14	0.17	0.84	1.81	0.36	3.97	138.6
	B4-4	0.11	7.06	18.53	9.62	4.78	0.28	0.76	1.61	0.40	3.90	171.7
中国土壤	CS <sup>1)</sup>				12.56	4.25	0.07	1.23	1.30		2.72	454.0
世界土壤	WS <sup>2)</sup>				13.41	5.72	0.13	0.83	2.10	0.18	2.00	500.0
上陆壳	UCC <sup>3)</sup>				15.2	5.00	0.08	2.2	4.2	0.16	2.80	550.0

注: 1)、2) 据参考文献[10]; 3) 据参考文献[11]; 4) 烧失量; 5) 用三价铁表示的全铁。

图 1(a~h) 是根据元素逐级提取结果绘制的样品 U、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、P 和 Ba 等元素的逐级提取率 (分别用 ERU、ERAl、ERFe、ERMn、ERMg、ERCa、ERP 和 ERBa 表示) 图。多数石灰土样品中 ERU 的分布为残留态 > 可氧化态 > 酸可溶态 > 可还原态 ~ 水溶及可交换态 (图 1 a)。ERAl 和 ERFe 的分布为残留态 > 可氧化态 ~ 可还原态 > 酸可溶态 ~ 水溶及可交换态 (图 1 b 和图 1 c)。ERMn 的分布为可还原态 > 残留态 ~ 酸可溶态 ~ 水溶及可交换态 ~ 可氧化态 (图 1 d)。ERMg 的分布为残留态 > 可氧化态 ~ 水溶及可交换态 > 酸可溶态 ~ 可还原态 (图 1 e)。ERCa 的分布为水溶及可交换态 ~ 残留态 > 酸可溶态 > 可氧化态 ~ 可还原态 (图 1 f)。

ERP 的分布为残留态 > 可氧化态 > 酸可溶态 ~ 可还原态 ~ 水溶及可交换态 (图 1 g)。ERBa 的分布为残留态 > 可还原态 ~ 水溶及可交换态 > 酸可溶态 ~ 可氧化态 (图 1 h)。

## 3 讨论

### 3.1 土壤中 U 等元素的形态

土壤 LOI 值, 是反映土壤总有机质含量的重要指标, 可以用 LOI 值大小来初步评价土壤有机质的丰富程度<sup>[12]</sup>。U、Al、Fe、Mn 和 LOI 含量 (表 1) 以及 ERU (图 1 a)、ERAl (图 1 b)、ERFe (图 1 c) 和 ERMn (图 1 d) 的分布特征说明, 有机质对 U 具有

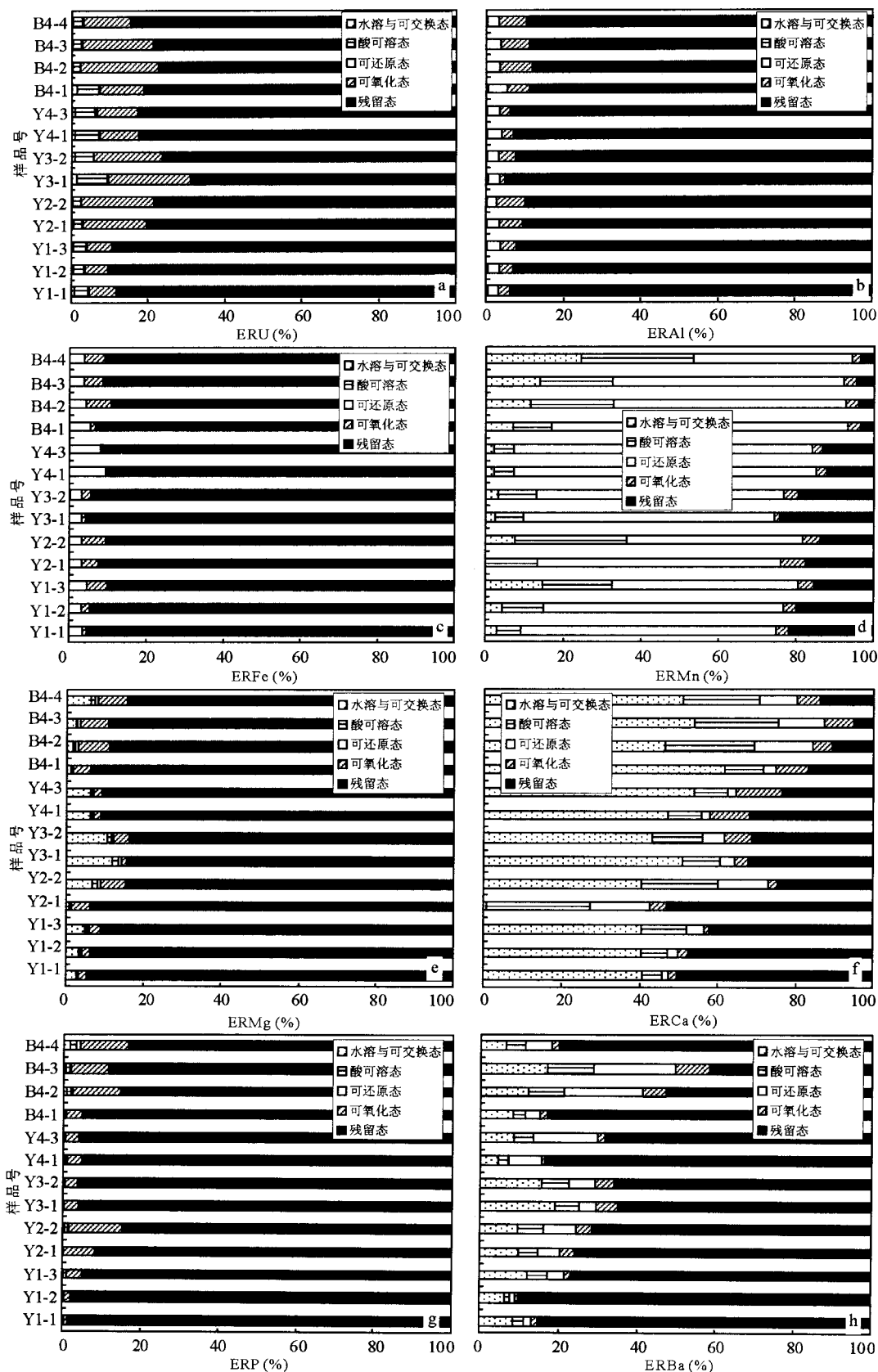


图 1 石灰土样品中 ERU, ERAI, ERFe, ERMn, ERMg, ERCa, ERP 和 ERBa 分布图

Fig. 1 Distribution of ERU, ERAI, ERFe, ERMn, ERMg, ERCa, ERP and ERBa in Calcareous Soil Samples

较强的结合作用,而铁和锰(氢)氧化物对 U 的吸附固定作用较弱,这主要与有机质吸附和随后的还原作用下 U 呈难溶的 U(IV)存在,而 Fe-和 Mn-(氢)氧化物氧化作用下还原态 U(IV)发生氧化,与可溶性碳酸盐等形成可溶性 U(VI)碳酸盐等配合物,不易被 Fe-和 Mn-(氢)氧化物吸附有关<sup>[12~14]</sup>。根据研究区石灰土的高 MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 U 含量以及低 Ba 含量特征(表 1),结合 ERU(图 1 a)、ERMn(图 1 d)、ERCa(图 1 f)、ERP(图 1 g)和 ERBa(图 1 h)的分布特征,可知 Mn 主要存在于锰(氢)氧化物中, Ca 主要存在于碳酸盐和硅酸盐矿物中, P 主要存在于硅酸盐矿物和有机质中, U 主要存在于一般硅酸盐矿物、有机质和碳酸盐矿物中, Ba-钙铀云母等含 U、Ba、Ca 和 P 的独立矿物<sup>[15,16]</sup>对 U 的贡献较小。有机质的淋失与累积以及碳酸盐矿物的溶解与沉淀,对于土壤中 U 的迁移转化具有重要影响。

### 3.2 土壤 U 的活性与释放

在土壤元素形态逐级提取分析中,以水溶及可交换态、酸可溶态、可还原态和可氧化态等形式存在的元素在酸性和氧化-还原界面等条件下通常具有一定的迁移活性<sup>[9]</sup>,可将元素的上述形态百分比(提取率)之和定义为该元素的可迁移态百分比(提取率),将单位质量土壤样品某元素总量与其可迁移态百分比的乘积定义为土壤中该元素的潜在释放量。

对于元素 U,为方便可将其可迁移态 U 百分比记为 ERU。图 2 a 是根据图 1 a 绘制的可迁移态 U (ERU)分布图。从图 2a 可以看出,石灰土剖面中可迁移态 U 所占的比例为 10%~30%,平均 17%,说明石灰土中的部分 U 在酸性和氧化-还原界面等条件下具有一定的迁移活性,即在上述条件下,石灰土中的部分 U 可释放进入周围水体或植物中。

图 2b 是根据图 2a 和土壤 U 含量绘制的土壤 U 潜在释放量的分布图。从该图可以看出, Y1 剖面土壤中 U 的潜在释放量最小(0.36~0.49 g/t), Y3 剖面土壤中 U 的潜在释放量最大(1.02~1.50 g/t),其它剖面土壤中 U 的潜在释放量中等(0.59~0.91 g/t),所有样品平均 U 潜在释放量为 0.76 g/t。乌江流域的面积取 66 849 km<sup>2</sup>,其中石灰土分布面积按流域总面积的 2/3 计,并假设流域石灰土的平均厚度为 0.4 m,石灰土的密度为 2 t/m<sup>3</sup><sup>[17]</sup>,可以计算出乌江流域石灰土 U 潜在释放的总量为 27 096 t。目前乌江河水溶解态 U 通量为 1.474 ×

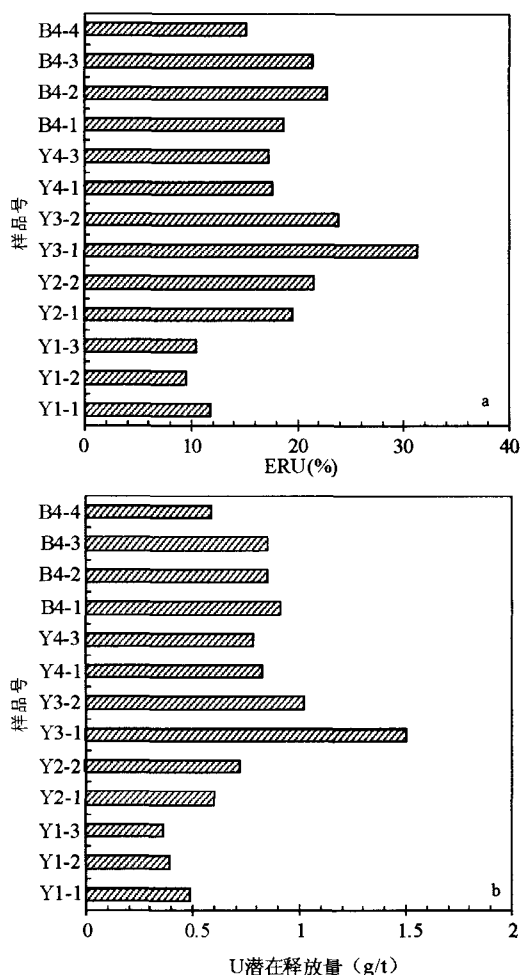


图 2 土壤活动态 U 的提取率(ERU)(a)和 U 潜在释放量(b)分布

Fig. 2 Distribution of Extraction Ratio of Labile U (ERU) (a) and Potential Release Amount of U (b) in Soils

10<sup>5</sup> mol/a(即 35.1 t/a)<sup>[6]</sup>,假设今后乌江河水溶解态 U 通量的增加值全部来自于石灰土化学风化侵蚀而且侵蚀石灰土中可迁移态 U 完全释放进入水体,由此可以推算,若要使乌江河水 U 通量提高一倍,只需使乌江流域石灰土年化学风化侵蚀量增加值达到流域石灰土总量的 1/772(即目前乌江河水溶解态 U 通量值占乌江流域石灰土 U 潜在释放总量的比例)。李月芳等(2003)<sup>[18]</sup>的研究结果也支持了河水 U 含量及通量与土壤侵蚀的关系。因此,在乌江流域土壤侵蚀和大气酸沉降等作用日趋严重的背景下<sup>[19]</sup>,石灰土 U 释放可显著提高乌江河水 U 通量。上述研究结果对于土地利用/覆被变化条件下长江流域水土保持和非点源污染防治具有一定的借鉴意义<sup>[20]</sup>。

## 4 结论

(1) 石灰土中 Mn 主要存在于锰(氢)氧化物中, Ca 主要存在于碳酸盐和硅酸盐矿物中, P 主要存在于硅酸盐矿物和有机质中。石灰土中 U 主要赋存于硅酸盐等残留部分中, 其次赋存于有机质结合部分和碳酸盐矿物中。有机质的淋失与累积以及碳酸盐矿物的溶解与沉淀, 对于石灰土中 U 的迁移转化具有重要影响;

(2) 石灰土剖面中活动态 U 所占的比例为 10%~30%, 平均 17%, 说明石灰土中的部分 U 在酸性和氧化-还原界面等条件下具有一定的迁移活性, 即在上述条件下, 石灰土中的部分 U 可释放进入周围水体或植物中;

(3) 石灰土中 U 的潜在释放量为 0.36~1.50 g/t, 平均 U 为 0.76 g/t。在乌江流域土壤侵蚀和大气酸沉降等作用日趋严重的背景下, 石灰土 U 释放可显著提高乌江河水 U 通量。

## 参考文献:

- [1] SARIM M M, KRISHNASWAMI K, SOMAYAJULU B L K, et al. Chemistry of uranium, thorium, and radium isotopes in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of the Bengal[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1 387~1 396.
- [2] PALMER M R, EDMOND J M. Uranium in river water[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 4 947~4 955.
- [3] KLINKHAMMER G P, PALMER M R. Uranium in the oceans: Where it goes and why[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1 799~1 806.
- [4] SINGH S K, DALAI T K, KRISHNASWAMI S.  $^{238}\text{U}$  series isotopes and  $^{232}\text{Th}$  in carbonates and black shales from the Lesser Himalaya: Implications to dissolved uranium abundances in Ganga-Indus source waters[J]. *J Environ Radioact*, 2003, 67: 69~90.
- [5] TABOADA T, CORTIZAS A M, GARCIA C, et al. Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 356(1-3): 192~206.
- [6] 韩贵琳, 刘丛强, 王中良, 等. 贵州喀斯特地区乌江河水中铀的地球化学研究[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(4): 66~71.
- [7] 宋照亮, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 乌江流域沉积岩风化过程中铀的富集与释放[J]. *环境科学*, 2006, 27(11): 2 273~2 278.
- [8] QI L, HU J, CONRAD G D. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51: 507~513.
- [9] 宋照亮. 喀斯特流域风化成土作用及其矿质元素行为与环境质量[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [10] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 549~549.
- [11] TAYLOR S R, MCLENNA S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 312.
- [12] VANDENHOVE H, VAN HEES M, WOUTERS K, et al. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145: 587~595.
- [13] 郑大中. 铀的迁移富集机理新探索[J]. *四川地质学报*, 2003, 23(2): 77~86.
- [14] 王中良, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 东海和冲绳沉积物中自生铀蓄积过程及控制机理[J]. *地球化学*, 2006, 35(3): 240~248.
- [15] CRESPO M T, VILLAR L P D, JIMÉNEZ A, et al. Uranium isotopic distribution in the mineral phases of granitic fracture fillings by a sequential extraction procedure[J]. *Appl Radiat Isot*, 1996, 47(9/10): 927~931.
- [16] JERDEN Jr J L, SINHA A K, ZELAZNY L. Natural immobilization of uranium by phosphate mineralization in an oxidizing saprolite-soil profile: Chemical weathering of the Coles Hill uranium deposit, Virginia[J]. *Chem Geol*, 2003, 199: 129~157.
- [17] HAN G, LIU C. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chem Geol*, 2004, 204: 1~21.
- [18] 李月芳, 姚檀栋, 田立德, 等. 青藏高原天然水体中铀含量的区域分布特征[J]. *地球化学*, 2003, 32(5): 445~452.
- [19] 张殿发, 欧阳自远, 王世杰. 中国西南喀斯特地区人口、资源、环境与可持续发展[J]. *中国人口·资源与环境*, 2001, 11(1): 77~81.
- [20] 刘瑞民, 杨志峰, 沈珍瑶, 等. 土地利用/覆盖变化对长江流域非点源污染的影响及其信息系统建设[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(3): 372~377.

## SPECIATION OF ELEMENTS (eg, URANIUM) AND MOBILITY OF URANIUM IN CALCAREOUS SOILS FROM WUJIANG RIVER CATCHMENTS

SONG Zhao-liang<sup>1,2</sup>, ZHU Zhao-zhou<sup>2,3</sup>, YANG Cheng<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Sciences and Technology, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Aquatic Environments, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Taking the calcareous soils from Wujiang River catchments of Southwest China as an example, the study investigated the speciation of elements such as uranium (U) and discussed the mobility and release behavior of U from the studied calcareous soils with a technology of Sequential Extraction (SEE) in combination with chemical composition and related parameters of calcareous soils. The main purpose of the study is to improve our understanding on biogeochemical cycling of mineral elements such as U and set a basis for water environmental protection against U pollution from natural sources especially from natural weathering of U-rich bedrocks or U-rich soils by taking proper measures at a catchment's scale especially for Wujiang River catchments. The investigation results show that the element Mn in the studied calcareous soils is mainly bound in hydroxides of manganese, Ca is mainly bound in carbonate and silicate minerals, P is mainly hosted in silicate minerals and organic matters, U is mainly hosted in residual phases such as silicate minerals, secondly hosted in organic matters and carbonate minerals. The percentage of mobile U in calcareous soils is 10% to 30%, with an average of 17%, indicating that at least part of U in the studied calcareous soils can be released and transferred under certain acidic and oxidation-reduction surface conditions, that is, at least part of the U in calcareous soils can be released and transferred into water bodies or absorbed by low to high plants under the above surface conditions. The potential release amount of U in calcareous soils can reach to a value of 0.36~1.50 g/t, with an average of 0.76 g/t, so contribution of U flux in Wujiang River from calcareous soils under the role of accelerating soil erosion and atmospheric acid precipitation in Wujiang River catchments should never be ignored.

**Key words:** uranium; speciation; mobility; calcareous soils; Wujiang River catchments