文章编号:0253-9950(2004)02-0108-06

粉碎型花岗岩的弥散度测定

刘德军, 范显华, 章英杰, 姚　军, 周　舵, 王　勇

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京　102413

摘要:以^{99}Tc 为指示剂,用脉冲源法同时测定了粉碎型花岗岩的弥散度和对^{99}Tc 的阻滞因子;以 HTO 为指示剂,用恒定源法测定了粉碎型花岗岩的弥散度,并与脉冲源法测得的弥散度进行了比较。实验结果表明,脉冲源法与恒定源法测得的粉碎型花岗岩的弥散度基本相同,表明弥散度只是介质本身的特性。

关 键 词: 线性回归; 粉碎型花岗岩; 弥散度; 阻滞因子

中图分类号: TL942.1　　**文献标识码**: A

高放废物的最终安全处置是深地质处置[1]。因此,放射性核素随地下水在地质层中的迁移行为和规律已成为当今世界核发达国家积极开展的研究课题。核素在岩石中随地下水流的迁移过程,伴随有 3 种物理化学作用,即弥散、吸附和核素离子随地下水流的宏观迁移[2]。

在核裂变产物中,^{99}Tc ($T_{1/2}$ = 2.1 ×10^5 a) 是高放废物中需要重视的核素之一,它很难被地质介质吸附,易于重返人类环境。花岗岩是我国高放废物处置库预选场址的主要地质构造,为了评价花岗岩作为高放废物深地质处置围岩的可行性,本工作采用线性回归的数学处理方法,用脉冲源法同时测定了粉碎型花岗岩的弥散度和对^{99}Tc 的阻滞因子;以 HTO 为指示剂,用恒定源法测定了粉碎型花岗岩的弥散度,并对 2 种方法测得的弥散度进行比较。

1　实验部分

1.1　试剂

氚水,放射性浓度为 3.7 ×10^6 Bq/mL,中国原子能科学研究院同位素研究所提供,使用前用模拟地下水稀释成浓度为 86.33 Bq/mL;NH_4TcO_4,溶解在 0.1 mol/L NH_4OH 中,放射性浓度为 2.035 ×10^7 Bq/mL,英国 Amersham 公司提供,使用前用模拟地下水稀释成浓度为 3.239 ×10^4 Bq/mL;1,4-[双-(5-苯基噁唑-2)]苯(POPOP),闪烁纯,2,5-二苯基噁唑(PPO),闪烁纯,均为上海试剂一厂产品;二氧六环,分析纯,北京益里利精细化学品有限公司产品;萘,分析纯,北京化工厂产品。

闪烁液的配制:取 30 g PPO,3 g POPOP 和 500 g 萘,用二氧六环溶解后稀释至 5 L。

1.2　仪器与设备

超低本底液闪谱仪,本底为 1.59 min^{-1},芬兰 Wallac 公司产品;BSZ-100 自动部分收集器(附 SJX-3 数字计滴器),上海泸西仪器厂产品;CL-25 型超滤装置,北京宣武超滤设备厂产品;电动震筛机,浙江省上虞市飞达实验厂产品;弥散柱,自制,直径为 1.05 cm,柱高为 12.15 cm 或 28.0 cm,长度符合大于直径 1.5 倍的要求[3],湿法装柱,压实后备用。

1.3　矿物材料与水样

矿物材料:取甘肃北山地下 600～700 m 深的花岗岩芯,经粉碎,过筛后,收集 0.45～0.9 mm 部分,用去离子水漂洗除去细屑,70 ℃烘干备用。模拟地下水水样:按照 1 kg 花岗岩粉末用 50 L 二次蒸馏水的比例混合,密封在高压不锈钢罐中,通入氩气(压力为 2.5 MPa),浸泡 220 d,经过截留相对分子质量为10 000的超滤膜过滤,滤液备用,模拟地下水的化学组成列入表 1。

收稿日期:2004-02-04;　**修订日期**:2004-03-01

作者简介:刘德军(1973 —),男,山东宁津人,博士研究生,核燃料循环与材料专业。

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　模拟地下水的化学组成

Table 1　Chemical composition of the simulated ground water

物种(Species)	ρ/(mg·L^{-1})	物种(Species)	ρ/(mg·L^{-1})	物种(Species)	ρ/(mg·L^{-1})
Na^+	2.62	H_2SiO_3	10.6	Ag	<0.001
K^+	16.4	Li	0.002	Ba	0.006
Ca^{2+}	6.82	Sr	0.049	Cr	<0.01
Mg^{2+}	0.11	溴化物(Bromide)	<0.05	Pb	0.003
NH_4^+	<0.04	碘化物(Chloride)	<0.001	Co	<0.001
Fe^{3+},Fe^{2+}	<0.01	Zn	0.010	V	<0.01
HCO_3^-	50.6	Se	<0.001	Mo	<0.002
CO_3^{2-}	2.93	Cu	<0.001	Mn	<0.001
Cl^-	4.38	As	<0.01	Ni	<0.002
SO_4^{2-}	2.59	Hg	<0.001	Al	0.35
F^-	0.10	Cd	<0.001	亚硝酸盐(Nitrite)	<0.001
NO_3^-	0.62	H_3BO_3	<0.02		

1.4　实验方法

用氚水示踪的模拟地下水溶液在高为 12.15 cm 的弥散柱上进行恒定源的水力弥散实验。氚水溶液自上而下流过弥散柱后,用收集器收集出口端样品并在超低本底液闪谱仪上进行测量,得到弥散柱的孔隙率 ε。用蒸馏水洗脱弥散柱上的氚水后,让模拟地下水从柱的顶部向下流,并瞬时注入 10 μL $^{99}TcO_4^-$ 溶液,在该弥散柱上进行脉冲源的水力弥散实验。利用线性回归的数学处理方法计算 ^{99}Tc 在粉碎型花岗岩中的弥散度和阻滞因子。

以模拟地下水为流体、氚水为示踪剂,在柱高为 28.0 cm 的弥散柱上进行恒定源的水力弥散实验。氚水溶液自上而下流过弥散柱,在出口端收集样品并测量,用线性拟合的数学处理方法计算氚水在粉碎型花岗岩中的弥散度。

2　结果和讨论

2.1　弥散理论

弥散包括分子扩散和机械弥散。从废物包装体中浸出的核素在被水饱和的地质层中存在着浓度差,因此会产生分子扩散;由于液体粘度、岩石孔径大小不一以及孔道迂回曲折,使各孔道中流体产生速度分布,从而使得溶质形成浓度差,不同浓度的液体混合便形成机械弥散。

假定核素的迁移过程仅发生在平行于水流方向,如 x 轴方向,并假设自由水在介质中的扩散系数是恒定的,长为 L 的扩散介质是均匀的,不考虑核素在迁移过程中的衰变,则水流在流过孔隙介质的过程中,各种不同过程的总影响可用质量守恒定律表示:

$$\varepsilon\frac{dc}{dt}+\rho(1-\varepsilon)\frac{dS}{dt}+q\frac{dc}{dx}+\varepsilon\frac{d}{dx}\left(-D_p\frac{dc}{dx}\right)+\varepsilon_e\frac{d}{dx}\left(-D_m\frac{dc}{dx}\right)=0。$$

假定核素在固相中的吸附分配比 K_d 为常数,则上式可化简为:

$$R_d\frac{dc}{dt}=D_a\frac{d^2c}{dx^2}-v\frac{dc}{dx}。\qquad(1)$$

式中,

$$R_d=1+\frac{\rho(1-\varepsilon)K_d}{\varepsilon},$$

$$v=\frac{q}{\varepsilon_e},$$

$$\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon}\approx 1,$$

$$D_m=a\cdot v,$$

$$D_a=D_p+D_m=D_p+a\cdot v。$$

上式中,c 为液相中溶质的质量浓度,g/mL;S 为固相中单位质量的孔隙介质中溶质的质量;ρ 为堆积密度,g/cm^3;ε 为孔隙率;ε_e 为有效孔隙率;t 为时间,s;x 为在 x 方向上的距离,cm;q 为达西速率,cm/s;D_p 为分子扩散系数,cm^2/s;D_m

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

为机械弥散系数,cm^2/s; D_a 为水力弥散系数,cm^2/s; R_d 为阻滞因子; v 为孔隙流速,cm/s; α 为弥散度,cm。

当水流速度较大时,可以忽略分子扩散,此时的水动力弥散主要源于机械弥散作用[4]。

2.2 弥散度和阻滞因子的同时测定

2.2.1 弥散柱孔隙率的测定 以模拟地下水为流体,氚水作恒定源示踪剂,在高为 12.15 cm 的弥散柱上进行水力弥散实验,测定弥散柱的孔隙率 ε。实验在弥散柱末端的出水口取样后,测定了 c/c_0 随时间的变化关系,得到的浓度穿透曲线示于图 1。

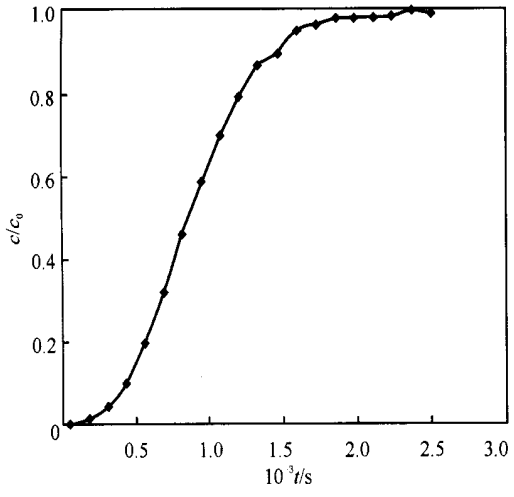

图 1 氚水的浓度穿透曲线

Fig. 1 Concentration break-through curve of HTO

h = 12.15 cm

由于氚水不被介质吸附或滞留,因此依据色层理论: $V_{1/2} = \varepsilon V_b$。式中,$V_b$ 相当于弥散柱体积,$V_b = A \cdot L$, A 和 L 分别为弥散柱的截面积和高度; $V_{1/2}$ 代表半穿透体积,即 $c/c_0 = 0.5$ 时流出弥散柱的体积, $V_{1/2} = v' \cdot t_{1/2}$,其中 $t_{1/2}$ 代表半穿透时间,即 $c/c_0 = 0.5$ 时流出弥散柱的时间, v 为体积流速,cm^3/s。则:

$$\varepsilon_e \approx \varepsilon = \frac{V_{1/2}}{V_b} = \frac{v' \cdot t_{1/2}}{A \cdot L} = \frac{q \cdot t_{1/2}}{L}。$$

由于 $v = q/\varepsilon_e$,故 $v = L/t_{1/2}$。

实验用氚水溶液自上而下流过高为12.15 cm 的弥散柱,在弥散柱的出口端收集样品并测量。由实验结果可知: $q = 6.28 \times 10^{-3}$ cm/s, $t_{1/2} = 861$ s, $v = 1.41 \times 10^{-2}$ cm/s, $\varepsilon = 0.445$。

2.2.2 弥散度和阻滞因子的同时测定 假定方程(1)的输入源在 $x = 0$ 处,初始浓度为 c_0,则通过傅立叶积分变换的方法得到方程(1)在无限长柱模型介质中的解为[5]:

$$c_{(i,t)} = \frac{c_0}{R_d} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi D_a t/R_d}} \cdot \exp\left[-\frac{(x_1 - vt/R_d)^2}{4D_a t/R_d}\right]。 \quad (2)$$

由于实验室的弥散柱长是有限的,因此方程(2)的无限长柱的解不适合表示实验的穿透曲线,必须用半无限大介质的解 $c_{(s,t)}$。脉冲源从柱的顶部 $x = 0$ 处注入,在时间 t 时,在柱的底部 $x = x_1$ 处的浓度为 $c_{(s,t)}$,用拉普拉斯变换的方法得到半无限大介质中迁移方程的解为:

$$c_{(s,t)} = \frac{c_0}{R_d}\left\{\frac{1}{\sqrt{\pi D_a t/R_d}} \cdot \exp\left[-\frac{(x_1 - vt/R_d)^2}{4D_a t/R_d}\right] - \frac{v}{2D_a}\exp\left(\frac{x_1 v}{D_a}\right) \cdot \mathrm{erfc}\left[\frac{x_1 + vt/R_d}{\sqrt{4D_a t/R_d}}\right]\right\}。 \quad (3)$$

半无限大介质的解 $c_{(s,t)}$ 与无限大介质解 $c_{(i,t)}$ 的比 R 可表示为:

$$R = \frac{c_{(s,t)}}{c_{(i,t)}} = 2 - v \cdot \frac{\sqrt{\pi t}}{\sqrt{D_a R_d}} \cdot \exp\left[\frac{(x_1 + vt/R_d)^2}{4D_a t/R_d}\right] \cdot \mathrm{erfc}\left[\frac{x_1 + vt/R_d}{\sqrt{4D_a t/R_d}}\right]。 \quad (4)$$

式中, t 为孔隙水从柱中流出的时间, $t = x_1 R_d/v$。定义变量 $P_e = x_1 v/D_a$,将 $t = x_1 R_d/v$ 和 $P_e = x_1 v/D_a$ 代入方程(4)得:

$$R = 2 - \sqrt{\pi}\sqrt{P_e} \cdot \exp(P_e) \cdot \mathrm{erfc}(\sqrt{P_e})。 \quad (5)$$

利用余误差函数的近似计算公式[6],发现当 $120 > P_e > 10$ 时, R 的相对误差 E_r 不大于 5.0%,这时可用无限大柱的解析解 $c_{(i,t)}$ 代替半无限大柱的解 $c_{(s,t)}$。

定义 t_p 为峰时间,即最大浓度出现的时间,将方程(2)右边对 t 求导,并令导数等于 0,可得:

$$t_p = R_d(\sqrt{x_1^2 v^2 + D_a^2} - D_a)/v^2。 \quad (6)$$

方程(2)可以写成如下的形式:

$$c_{(i,t)} = A t^{-1/2} \cdot \exp[-Bt^{-1} + Et]。 \quad (7)$$

其中: $A = \frac{c_0}{R_d} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi D_a/R_d}} \cdot \exp\frac{P_e}{2}$, (8)

$$B = R_d x_1^2/(4D_a), \quad (9)$$

$$E = v^2/(4D_a R_d)。 \quad (10)$$

由方程(7)可直接得到:

$$\frac{c_{(i,t)}}{c_{(i,t_p)}} = \sqrt{\frac{t_p}{t}}\exp[B(t_p^{-1} - t^{-1}) + E(t_p - t)]。 \quad (11)$$

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将方程(9)、(10)代入方程(6)得:

$$B = E \cdot t_p^2 + t_p/2。\quad (12)$$

将方程(12)代入(11)得:

$$y(x) = Ex。\quad (13)$$

其中:

$$y(x) = \ln\frac{c_{(i,t)}}{c_{(i,t_p)}} - \frac{1}{2}\ln\frac{t_p}{t} + \frac{1}{2}\left(\frac{t_p}{t}\right)^{-\frac{1}{2}},\quad (14)$$

$$x = 2t_p - t - t_p^2/t。\quad (15)$$

通过式(13)、(14)、(15)可得到最佳参数 E,再将 E 代入式(12)可得到参数 B,又由式(9)、(10)可得:

$$\alpha = \frac{x_1}{4\sqrt{BE}},\quad (16)$$

$$R_d = \frac{v}{x_1}\sqrt{\frac{B}{E}}。\quad (17)$$

将 B 和 E 分别代入式(16)、(17)可得 α 和 R_d。

实验中以氚水作恒定源示踪剂测定弥散柱的孔隙率 ε 后,用蒸馏水洗脱弥散柱至氚水完全洗去,以 10 μL $^{99}TcO_4^-$ 溶液作脉冲源示踪剂进行水力弥散实验,得到弥散柱出口端 ^{99}Tc 的放射性浓度 $c_{(i,t)}$ 随流出时间 t 的变化关系,实验结果示于图 2。利用线性回归的数学处理方法,得到粉碎型花岗岩的弥散度和该花岗岩对 ^{99}Tc 的阻滞因子。式(13)的线性关系示于图 3。

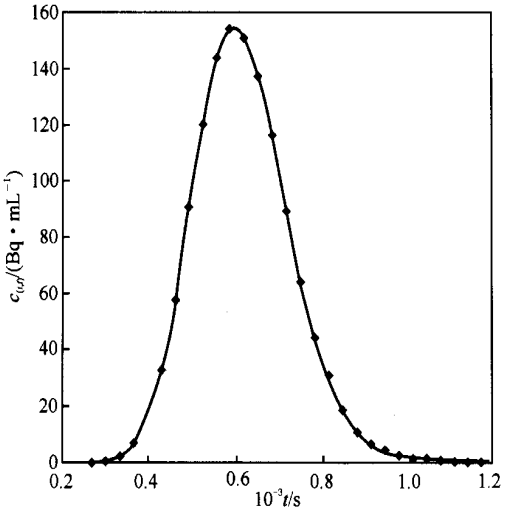

图 2　$^{99}TcO_4^-$ 的浓度穿透曲线

Fig. 2　Concentration break-through curve of $^{99}TcO_4^-$

由图 2 的实验结果可知: $q = 9.89 \times 10^{-3}$ cm/s, $v = 2.22 \times 10^{-2}$ cm/s;经线性回归处理,由图 3 计算得: $R_d = 1.102$,弥散度 $\alpha = 0.244$ cm, $D_a = 5.43 \times 10^{-3}$ cm^2/s。由实验结果看出, $P_e = x_1 v/D_a = 49.69$,可用无限大柱的解析解 $c_{(i,t)}$ 来代替半无限大柱的解 $c_{(s,t)}$。

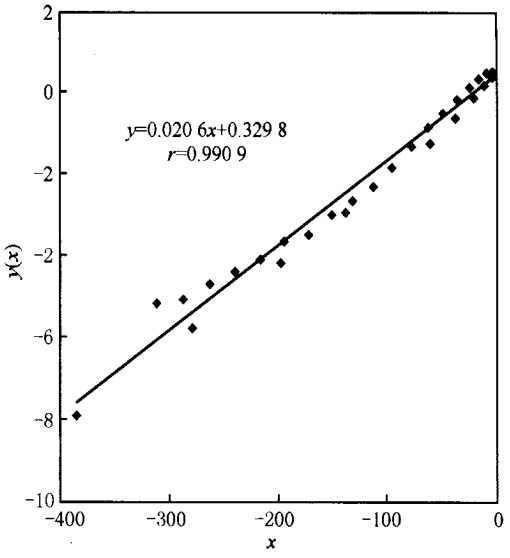

图 3　$y(x)$ 与 x 的关系

Fig. 3　Relation of $y(x)$ and x

2.3　恒定源法测定弥散度

以氚水作为恒定源示踪剂测定粉碎花岗岩的弥散度。由于氚水不被多孔介质吸附、滞留,即 $K_d = 0$, $R_d = 1$,故迁移方程(1)可写为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\frac{\partial c}{\partial x}。\quad (18)$$

用拉普拉斯变换可得方程(18)的解析解为:

$$c_{(x,t)} = \frac{c_0}{2}\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_a t}}\right) + \exp\left(\frac{vx}{D_a}\right)\cdot\mathrm{erfc}\left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_a t}}\right)\right]。\quad (19)$$

式中,"erfc"为余误差函数,余误差函数变化比指数函数变化快得多。当弥散柱长度超过 15～20 cm 时,该解析解的中括号里的第二项便可以忽略不计,而误差不会大于 4 %[3]。解析解通常可以简化为:

$$c_{(x,t)} = \frac{c_0}{2}\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_a t}}\right)\right]。\quad (20)$$

式(20)又可写成下列形式:

$$\delta = \sqrt{t}\cdot\mathrm{arcerf}(1 - 2\bar{c}) = \frac{x}{2\sqrt{D_a}} - \frac{v}{2\sqrt{D_a}}t,$$

$$\bar{c} = \frac{c_{(x,t)}}{c_0}。$$

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

δ 对 t 作图为一条直线,设直线的斜率为 $\mathrm{tg}\beta$,在 y 轴上的截距为 I,则

$$D_a = \frac{xv}{4I \cdot (-\mathrm{tg}\beta)},$$

$$\alpha = \frac{x}{4I \cdot (-\mathrm{tg}\beta)}。$$

用含氚水的模拟地下水溶液在柱高为 28.0 cm 的弥散柱上进行恒定源的水力弥散实验,在出口端收集样品并测定 c/c_0 随流出时间的变化关系,得到浓度穿透曲线,实验结果示于图 4。用线性回归的数学处理方法,令 δ 对 t 作图得到一条直线,结果示于图 5。根据直线的斜率和截距得到粉碎型花岗岩的弥散度 $\alpha = 0.276$ cm。

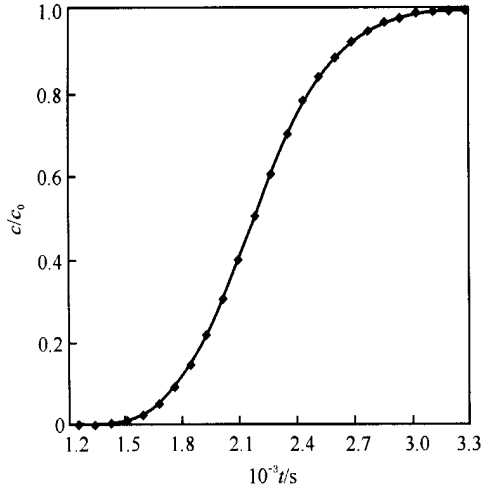

图 4 氚水的浓度穿透曲线

Fig. 4 Concentration break-through curve of HTO

$h = 28.0$ cm

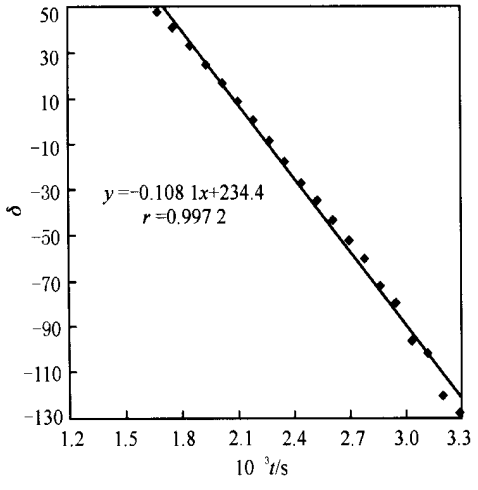

图 5 δ 与的 t 关系

Fig. 5 Relation of δ and t

3 结 论

(1) 以模拟地下水为流体,以不被多孔介质吸附、滞留的氚水作恒定源的示踪剂进行水力弥散实验,测得孔隙率 $\varepsilon = 0.445$;以 $^{99}TcO_4^-$ 作脉冲源的示踪剂进行水力弥散实验,通过线性回归的数学处理方法,同时得到粉碎型花岗岩的弥散度 $\alpha = 0.244$ cm,粉碎型花岗岩对 ^{99}Tc 的阻滞因子 $R_d = 1.102$。

(2) 以模拟地下水为流体,以氚水作恒定源的示踪剂进行水力弥散实验,得到粉碎型花岗岩的弥散度 $\alpha = 0.276$ cm。

(3) 脉冲源法与恒定源法所测得的弥散度基本相同,说明弥散度只是介质本身的特性。

参考文献:

[1] Russell C D, Speiser A G. Complexes of Technetium With Hydroxycarboxylic Acids: Gluconic, Gluco-heptonic, Tartaric and Citric[J]. J Nucl Med, 1980, 21(11), 1 086～1 090.

[2] 温瑞媛,高宏成,王祥云,等. 裂片核素在岩石中的迁移研究 IV. 核素 ^{75}Se 在花岗岩中的吸附、扩散、渗透和数学模型[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(4): 193～198.

[3] 李昌静,卫钟鼎. 地下水水质及其污染[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983. 186.

[4] 宋妙发,强亦忠. 核环境学基础[M]. 北京: 原子能出版社, 1999. 165.

[5] Kreyszig E. Advanced Engineering Mathematics[M]. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1983.

[6] 金士博 W. 水环境数学模型[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987. 353.

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Determination of Dispersity of Crushed Granite

LIU De-jun, FAN Xian-hua, ZHANG Ying-jie,
YAO Jun, ZHOU Duo, WANG Yong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The experimental crushed granite column breakthrough curves, using ^{99}Tc as spike tracer and ^{3}H as invariant tracer, are analyzed by different linear regression techniques. Dispersity of crushed granite and retardation factor of $^{99}TcO_4^-$ on the crushed granite are determined simultaneously by one linear regression technique. Dispersity of crushed granite is also obtained with ^{3}H as invariant tracer by the other linear regression technique. The dispersities found by spike source and invariant source methods are compared. The experimental results show that the dispersity found by spike source method is close to that found by invariant source method. It indicates that dispersity is only the characteristic of dispersion medium.

Key words: linear regression; crushed granite; dispersity; retardation factor

(上接第 98 页, Continued from page 98)

Study of Separation of Cs and Rb With Precipitation Process

YANG Zhi-hong, YANG Lei, DING Yon-qian,
ZHANG Sheng-dong, CUI An-zhi, GUO Jing-ru

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: In order to separate ceasium and rubidium, the separation methods for Cs with $Cs_3Bi_2I_9$ and $Cs_4SiW_{12}O_{40}$ precipitations are studied by ^{137}Cs and ^{86}Rb radioactive indicators. The results show that the separation effect for Cs and Rb with $Cs_3Bi_2I_9$ precipitation is better than that with $Cs_4SiW_{12}O_{40}$ precipitation. Under the best substoichiometric codition, the chemical recovery of Cs is 70 %～80 % and the separation factor for Cs and Rb is higher than 100 with the $Cs_3Bi_2I_9$ precipitation.

Key words: Cs; Rb; precipitation; $Cs_3Bi_2I_9$; $Cs_4SiW_{12}O_{40}$

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net