

花岗岩单一裂隙中 Na、Cu、U 的迁移试验

石云峰, 李 寻*, 裴妙荣

东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013

摘要: 花岗岩作为高放废物处置库的地质屏障, 其所含裂隙形成大量“通道”为废物在地下水运移提供条件, 研究其迁移规律可为管控高放废物等问题提供理论数据。试验使用自制花岗岩裂隙溶质迁移试验设备, 进行了以 Na、Cu、U 为示踪剂的迁移试验, 得出以下结论: (1) 裂隙中各示踪剂随迁移距离增加, 相对浓度峰值逐渐减小, 峰面积逐渐增大, 时间-相对浓度曲线“缩首”现象减弱且“拖尾”现象明显; (2) 对比三种示踪剂迁移曲线发现, 曲线“缩首”现象程度 $U > Na > Cu$, 曲线“拖尾”现象程度 $Cu > Na > U$; 推测出花岗岩对三种示踪剂阻滞作用 $Cu > Na > U$; (3) 使用配线法分别求出 Na、Cu、U 的纵向弥散度分别为: 0.084 2~0.107 7 m, 0.092 1~0.116 2 m, 0.095 8~0.133 7 m; 横向弥散度为: 0.000 77 m, 0.000 66 m, 0.000 30 m。

关键词: 花岗岩裂隙; Na; Cu; U; 迁移

中图分类号: TL942.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)02-0123-06

doi: 10.7538/hhx.2016.38.02.0123

Na, Cu, U Transport in Granite Rock

SHI Yun-feng, LI Xun*, PEI Miao-rong

Water Resources and Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: High-level radioactive waste would transport into groundwater by a large number of “channels” in the granite fracture. The study of the migration law can provide theoretical data for control of high-level waste. The following experiments were designed and carried out: Na, Cu and U transport experiment in granite rock. The experimental results show that: (1) With increasing distance, the concentration of peak value is decreasing and tailing phenomena is more obvious; (2) The maximum degree of tailing phenomena is curve of Cu and minimum degree of tailing phenomena is curve of U; (3) Longitudinal disperse coefficient for Na, Cu and U in granite rock range from 0.084 2 m to 0.107 7 m, from 0.092 1 m to 0.116 2 m and from 0.095 8 m to 0.133 7 m respectively. Meanwhile, transverse dispersion coefficient for Na, Cu and U respectively is 0.000 77 m, 0.000 66 m, 0.000 30 m.

Key words: fractured granite; Na; Cu; U; transport

收稿日期: 2015-08-28; **修订日期:** 2016-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(D010901); 江西省自然科学基金资助项目(20122BAB206001)

作者简介: 石云峰(1989—), 男, 山西榆次人, 硕士研究生, 水利工程专业

* **通信联系人:** 李 寻(1974—), 女, 江西南昌人, 博士, 副教授, 主要从事多孔介质中溶质运移、供水安全等方面的科研与教学工作, E-mail: xli@ecit.edu.cn

核能,作为一种清洁、高效的绿色能源被我国重视,但核工业的快速发展也带来大量的高放废物,目前,国际上对高放废物的处置较为公认的是深地质处置法^[1],而我国倾向于使用花岗岩作为高放废物处置库的地质屏障,因此研究花岗岩裂隙溶质的迁移情况对处置库的选址、建设等有指导意义。此外,地下水污染、海水入侵、裂隙流体对工程稳定性的影响等问题,均使岩体裂隙中的溶质迁移成为近几十年的研究热点。文献[2—3]通过研究发现,核废水中除常见元素外,还有大量重金属元素(Cr、Cu、Zr 等)与放射性元素(U、Th 等),本次试验以 Na、Cu、U 三种代表元素为示踪剂,对比研究其在自制花岗岩裂隙装置中的迁移情况,为本类研究提供基础数据。

目前,针对花岗岩裂隙溶质迁移室内试验主要为吸附试验,学者主要研究方向分为花岗岩对各类型溶质吸附程度研究与影响吸附的因素研究。如 Palágyi 等^[4-8]在 2009—2014 年间开展了大量花岗岩吸附试验,获取了大量吸附数据。在影响吸附因素方面,除早期研究如花岗岩矿物性质^[9]、Eh-pH 值^[10]外,近几年对裂隙充填物、腐殖酸、胶体、微生物^[11-13]等因素的研究均有所开展。与吸附试验相比,室内动态迁移试验开展较少,国内如王锦国等^[14]研究了 NaCl 在自制裂隙上的运移,刘君^[15]研究了多种核素在花岗岩裂隙迁移,并通过模拟验证其合理性。而国外动态试验

主要为野外大型试验,这里不再赘述。

有关同类实验存在以下几点不足:(1) 在采样与实验过程中,加入大量人为因素(如使用破碎、劈裂制造人为裂隙,产生大量新鲜面);(2) 实验尺度较小(只是通过对比进入裂隙前后水样中各溶质含量变化,无法细致描述在裂隙中溶质迁移情况);(3) 多为研究纵向迁移情况^[7],对横向迁移关注较少。基于以上原因,本次实验设备制造裂隙时,并无增加大量新鲜面,可在不同流速下,研究迁移途径中各点的迁移情况,并通过横向观测孔,较精确地研究横向扩散情况。

1 实验部分

1.1 材料与设备

实验选用的花岗岩类型为青山花岗岩(来自内蒙古青山区),通过排水法与称重法测定其密度与孔隙度分别为 3.31 kg/L 与 0.14%。

本次试验所采用的示踪剂部分由试验室自行配制,其中,示踪剂 Na、Cu 使用国家环境标准样(zwbf-101Na 标准液,北京索莱宝公司;GSBG62023-90 Cu 标准液,中国标准网),质量浓度分别为 100 mg/L 和 10 mg/L;U 使用纯度 100%的 U₃O₈(湖北省楚盛威化工有限公司)配制,其质量浓度为 1 mg/L。

自制花岗岩裂隙溶质迁移试验设备示意图示于图 1。由图 1 所示,设备分为三个部分:(1) 水位控制部分,由上游进水箱、源水箱、下游汇水箱

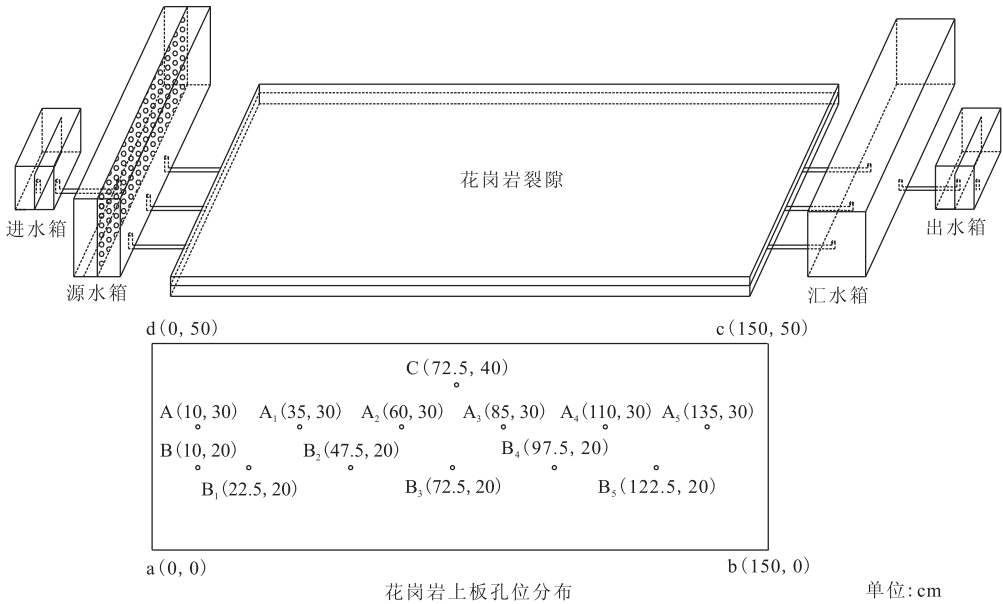


图 1 设备示意图

Fig. 1 Experimental apparatus

以及出水箱组成;(2) 花岗岩裂隙部分,主要由上下两个长 150 cm、宽 50 cm、高分别为 2 cm 与 2.5 cm 的花岗岩板组成;(3) 供水部分,由大水箱、水泵、1 个大量程流量计与 3 个小量程流量计等组成。

1.2 实验原理

试验根据一维稳定流二维水动力弥散理论进行:调节并保持上下游水位,待流量稳定后瞬时注入示踪剂,通过水动力弥散理论建立数学模型,对横向弥散度与纵向弥散度求解。

1.3 试验步骤与样品测定方法

首先,在保证设备水平、密封的条件下,保持

流量(Q)恒定,取少量裂隙水并测定 Na、Cu、U 的含量作为背景值;在图 1 所示 A(B)孔中注入示踪剂 Na(在试验结束后,依次换示踪剂 Cu、U),每隔一定时间对 A_1 (B_1)孔取样一次,直到所取样品无法检测出示踪剂为止,取样结束后加大流量,冲洗 20 min。按以上步骤操作,对剩余孔位 A_2 — A_5 (B_2 — B_5)水样依次检测(注:C 孔取样时,注入孔为 A 孔);最后,对各样品保存,为减少实验误差,对所有样品在实验结束后重新检测,并按照数据绘制迁移曲线。

对各示踪剂测定方法与所用仪器示于表 1。

表 1 示踪剂测定方法
Table 1 Tracer determination method

示踪剂	测定方法	所用仪器	仪器厂商
Na	石墨炉原子吸收法	Agilent55AA 原子吸收仪	安捷伦有限公司
Cu	石墨炉原子吸收法	Agilent55AA 原子吸收仪	安捷伦有限公司
U	微量测铀法	WGJ-Ⅲ 微量测铀仪	杭州大吉光电仪器有限公司

2 结果与分析

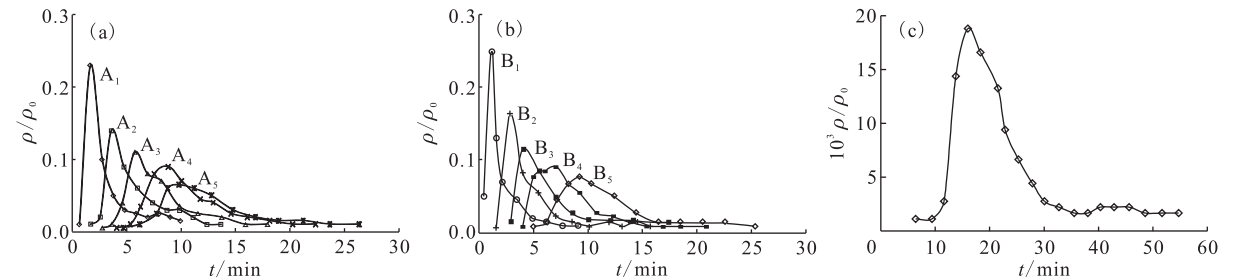
2.1 Na、Cu、U 迁移曲线

Na、Cu、U 在 A、B 系列孔位与 C 孔位时间与相对浓度(ρ/ρ_0)关系曲线示于图 2、3、4。通过对比图 2—4 可知:

(1) 从总体看,示踪剂随迁移距离增加,相对浓度峰值逐渐减小,峰面积逐渐增加,“缩首”现象减弱,“拖尾”现象明显;这是由于示踪剂在裂隙中迁移时,受到包括分子扩散与机械弥散在内的水动力弥散作用,一方面,扩散作用迫使浓度趋于减小(表现为浓度峰值减小),扩散晕(峰面积)增加;另一方面,示踪剂受到来自裂隙内部与基质接

触面的如吸附、沉淀以及离子交换等作用,延缓示踪剂迁移,造成拖尾现象,随迁移距离增加,阻滞作用越明显(表现为拖尾现象越明显);此外,通过对比发现,在相同条件下,侧孔(C 孔)示踪剂相对浓度峰值,与 A、B 孔峰值相差较大,分析造成这一现象的原因为:主裂隙隙宽远大于侧裂隙隙宽,导致示踪剂较难发生侧向迁移,同时隙宽较小也产生较强阻滞作用,使示踪剂拖尾现象更加明显;

(2) 对比不同示踪剂迁移曲线发现,不同示踪剂在相同孔位处所得曲线所表现出的“缩首”与“拖尾”现象有较大区别,大体表现为:“缩首”现象程度: $U>Na>Cu$;拖尾现象程度: $Cu>Na>U$;分析产生这一现象主要原因为分子扩散与花岗岩



$\theta=24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.8$, $Q=6\text{ mL/min}$, $v=0.0067\text{ m/s}$
(a)——A 系列孔位浓度变化, (b)——B 系列孔位浓度变化, (c)——C 孔位浓度变化

图 2 Na 的迁移曲线
Fig. 2 Migration curves of Na

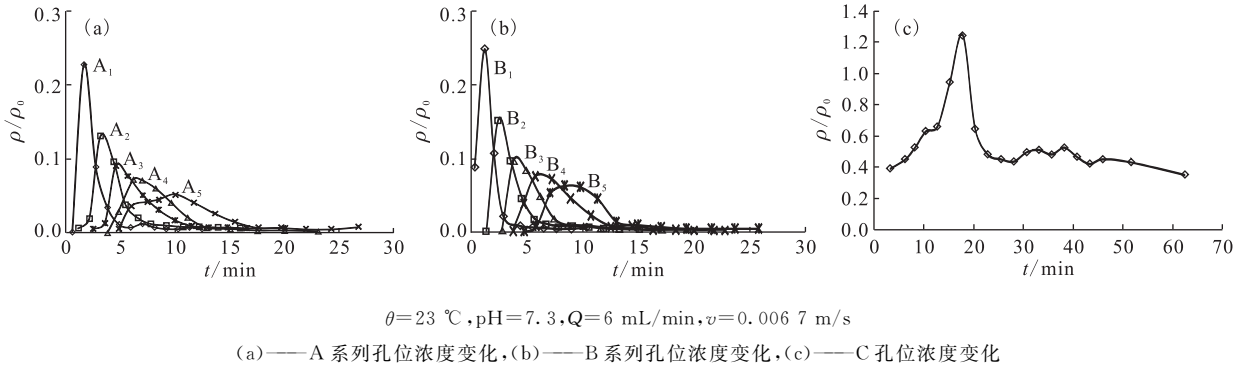


图 3 Cu 迁移曲线

Fig. 3 Migration curves of Cu

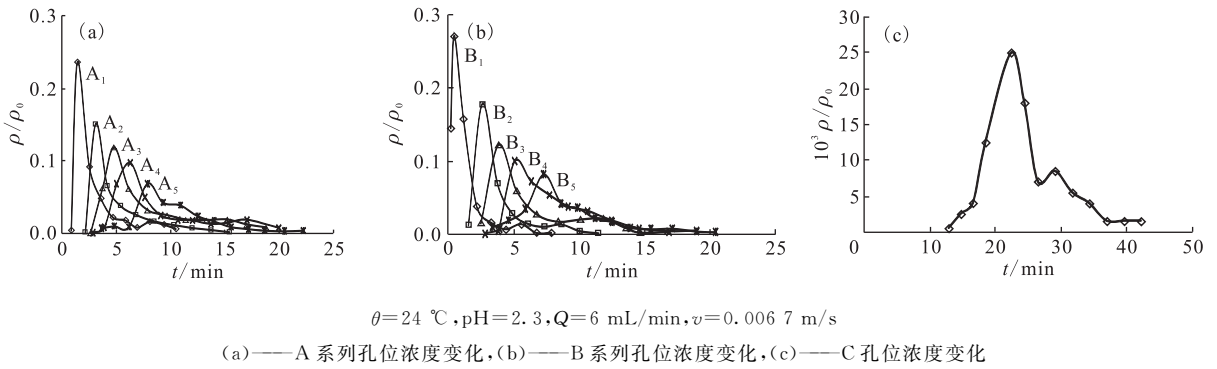


图 4 U 迁移曲线

Fig. 4 Migration curves of U

阻滞(包括吸附、沉淀以及离子交换等)共同发生作用:当示踪剂在水中迁移时,随分子扩散速率越大,花岗岩阻滞作用越小,表现为“缩首”程度越小,反之,表现为“缩首”程度越大;而当分子扩散速率越大,花岗岩阻滞作用越大,表现为“拖尾”程度越大,反之,表现为“拖尾”程度越小;此外,根据离子性质而言,三种示踪剂在水中的扩散速率为 $\text{Na} > \text{Cu} > \text{U}$;因此,根据图 2—4 以及三种离子在水中扩散速率定性分析可得:花岗岩对三种示踪剂阻滞作用: $\text{Cu} > \text{Na} > \text{U}$ 。

2.2 数学模型的参数确定

根据本次试验条件,建立数学理论模型,通过求得理论模型的迁移曲线方程绘出迁移曲线理论线,把理论曲线与试验所得实测迁移曲线相匹配后,反向求取理论方程中有关模型参数。

1) 数学模型的建立

在一维水流二维水动力弥散条件下,若瞬时投入示踪剂,且忽略分子扩散时其解为^[16]:

$$\rho(x, y, t) = \frac{m}{4\pi n M t \sqrt{D_T D_L}} \cdot$$

$$\exp\left\{-\frac{(x-ut)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t}\right\} \quad (1)$$

式中: $\rho(x, y, t)$ 表示在时间 t 、流场中点 (x, y) 处的示踪剂浓度值, g/L; m , 瞬时投入示踪剂的质量, kg; M , 含水层厚度, m; n , 介质孔隙度, 无量纲; t , 示踪剂投放的时间, s; D_L 、 D_T , 介质纵向、横向弥散系数, m^2/s ; v , 地下水实际流速, m/s。

忽略分子扩散有:

$$D_L = \alpha_L v, D_T = \alpha_T v \quad (2)$$

式中: α_L 、 α_T 为介质纵向、横向弥散度, m。

把式(2)代入(1)得:

$$\rho(x, y, t) = \frac{m}{4\pi M n v t \sqrt{\alpha_L \alpha_T}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x-ut)^2}{4\alpha_L v t} - \frac{y^2}{4\alpha_T v t}\right\} \quad (3)$$

若以 ρ_m 表示在时间 t_m 、流场中点 (x, y) 处示踪剂浓度最大值, 其中 t_m 是式(3)中 $\rho(x, y, t)$ 取极大值所对应的时间, 即:

$$t_m = \frac{\alpha_L}{v} \left(\sqrt{4 + \frac{x^2}{\alpha_L^2} + \frac{y^2}{\alpha_L \alpha_T}} - 2 \right)$$

且引入以下无因次变量:

$$\rho_R = \frac{\rho}{\rho_m}, T_R = \frac{vt}{\alpha_L}, x_R = \frac{x}{\alpha_L}, y_R = \frac{y}{\sqrt{\alpha_L \alpha_T}}$$

无量纲径距:

$$A = \sqrt{x_R^2 + y_R^2} = \sqrt{\frac{x^2}{\alpha_L^2} + \frac{y^2}{\alpha_L \alpha_T}}$$

将上述各无因次变量引入式(3),经变换有:

$$\rho_R(A, T_R) = \frac{K}{T_R} \exp\left[-\frac{A^2 + T_R^2}{4T_R}\right] \tag{4}$$

式中: $K = T_{Rm} \exp\left[-\frac{A^2 + T_{Rm}^2}{4T_{Rm}}\right]$, $T_{Rm} = \frac{vt_m}{\alpha_L} = \sqrt{A^2 + 4} - 2$;且 ρ_R 是 A 、 T_R 的函数,对于给定的 A 值, K 为定值。可见在半对数坐标系中, ρ_R - T_R 与实测的 ρ_R - t 浓度曲线相似。通过标准曲线 ρ_R - T_R 与实测 ρ_R - t 拟合,得不同 A 值,经变换整理后得:

$$\alpha_L = \frac{x_i}{A_i} \tag{5}$$

$$\alpha_T = \frac{y_i^2}{\alpha_L(A_i^2 - \frac{x_i^2}{\alpha_L^2})} \tag{6}$$

其中 x_i 、 y_i 、 A_i 分别为取样孔的横坐标、纵坐标以及各取样孔实测迁移曲线与标准曲线拟合所得 A 值,其中 i 表示孔位号 1—5,与设备示意图 1 对应。

根据各取样孔所获得的弥散曲线与标准曲线(根据公式(4)用计算机绘制)进行配线法求水动力弥散参数,求得纵向弥散度 α_L 和横向弥散度 α_T 。

2) 计算过程

例如,求 Na 在 A_5 孔的纵向弥散度时,其实测曲线与标准曲线配线结果示于图 5,得 A 值为 12.58,代入公式(5)得出 $\alpha_{L5} = 0.099\ 3\ \text{m}$ 。

横向弥散求解以示踪剂 Na 在 C 孔为例,配线结果示于图 6。由图 6 所示,得 A 值为 34.08,

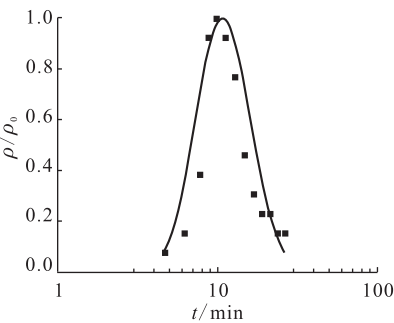


图 5 示踪剂 Na 纵向配线结果

Fig. 5 Wiring results

of longitudinal disperse coefficient of Na

代入公式(6)解得横向弥散度为 $\alpha_T = 0.000\ 77\ \text{m}$ 。

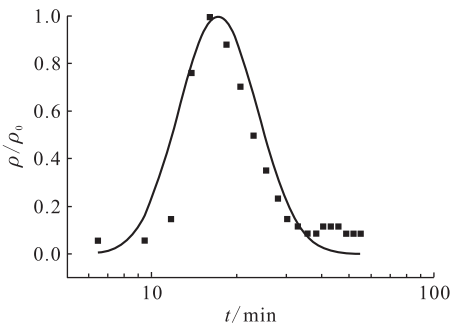


图 6 示踪剂 Na 横向配线结果

Fig. 6 Wiring results

of transverse disperse coefficient of Na

同理,可求得各示踪剂在各孔处横、纵向弥散度,结果列于表 2。

从表 2 所得数据来看:

(1) 从总体来看,Na、Cu、U 的纵向弥散度分别为:0.084 2~0.107 7 m、0.092 1~0.116 2 m、0.095 8~0.133 7 m,横向弥散度分别为:0.000 77 m、0.000 66 m、0.000 30 m;

(2) 通过比较各系列孔所得纵向弥散度可以看出,弥散度随迁移距离的增加整体呈增大的趋势,这一现象符合多孔介质水动力弥散尺度效应(即:空隙介质中弥散度随着溶质运移距离增加而增大的现象),当然,由于本次研究所得数据较少,且各系列孔位所得数据并未完全单调递增只是整体出现增大趋势,这里只做理论推测。

2.3 误差分析

分析本次实验产生误差来源有以下几个方面:

(1) 由于裂隙中水量很小,每次从孔中取液都会对整个流场产生影响,破坏实验精度;

(2) 由于测定不同示踪剂使用不同的方法,而各方法的测量精度、范围都有较大差别,会对实验产生影响;

(3) 横向观测孔布设较少,单一孔所测数据误差较大。

3 结 论

(1) 裂隙中各示踪剂随迁移距离的增加,相对浓度峰值逐渐减小,峰面积逐渐增大,时间-相对浓度曲线“缩首”程度减弱且“拖尾”现象明显;

表 2 各示踪剂纵、横向弥散度
Table 2 Results of longitudinal and transverse disperse coefficient

示踪剂	纵向弥散度/m				
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Na	0.088 0	0.088 1	0.089 1	0.092 9	0.099 3
Cu	0.092 1	0.107 4	0.106 6	0.114 2	0.116 2
U	0.095 8	0.101 5	0.111 6	0.127 2	0.124 3

示踪剂	纵向弥散度/m				
	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Na	0.084 2	0.085 8	0.101 8	0.107 7	0.097 4
Cu	0.094 2	0.097 3	0.114 7	0.103 9	0.104 5
U	0.096 3	0.125 6	0.119 2	0.103 6	0.133 7

示踪剂	横向弥散度/m				
	C				
Na	0.000 77				
Cu	0.000 66				
U	0.000 30				

(2) 对比三种示踪剂迁移曲线发现:曲线“缩首”现象程度 $U>Na>Cu$,曲线“拖尾”现象程度 $Cu>Na>U$;推测花岗岩对三种示踪剂阻滞作用 $Cu>Na>U$;

(3) 使用配线法分别求出 Na、Cu、U 的纵向弥散度分别为:0.084 2~0.107 7 m、0.092 1~0.116 2 m、0.095 8~0.133 7 m,横向弥散度分别为:0.000 77 m、0.000 66 m、0.000 30 m。

参考文献:

[1] 吴晓东.地质屏障在高放废物处置中的初步研究[J].山西建筑,2011,37(20):213-214.

[2] 刘元芳.当前核素迁移研究的若干进展[J].核化学与放射化学,1990,12(1):1-8.

[3] 吴伟民.放射性废液的处理和处置的现状与发展[J].核防护,1975(1):1-35.

[4] Palágyi Š, Vodičková H, Landa J, et al. Migration and sorption of ¹³⁷Cs and ^{152,154}Eu in crushed crystalline rocks under dynamic conditions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 279(2): 431-441.

[5] Palágyi Š, Štamberg K, Vodičková H. Transport and sorption of ⁸⁵Sr and ¹²⁵I in crushed crystalline rocks under dynamic flow conditions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 283: 629-636.

[6] Videnská K, Palágyi Š, Štamberg K. Effect of grain size on the sorption and desorption of SeO₄²⁻ and SeO₃²⁻ in columns of crushed granite and fracture infill from granitic water under dynamic conditions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 298: 547-554.

[7] Palágyi Š, Štamberg K. Transport parameters of I⁻ and IO₃⁻ determined in crushed granitic rock columns and groundwater system under dynamic flow conditions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 302: 647-653.

[8] Štamberg K, Palágyi Š, Videnská K. Interaction of ³H⁺ (as HTO) and ³⁶Cl⁻ (as Na³⁶Cl) with crushed granite and corresponding fracture infill material investigated in column experiments[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 299: 1625-1633.

[9] 贯鸿志,张振涛,苏锡光,等. Am 在花岗岩中的吸附行为[J].核化学与放射化学,2009,31(3):189-192.

[10] Baik M H, Hyun S P, Hahn P S. Surface and bulk sorption of uranium(VI) onto granite rock[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 256(1): 11-18.

[11] 王会,柴之芳,王东琪. 腐殖酸与铜系金属离子相互作用的研究进展[J].无机化学学报,2014,30(1):37-52.

[12] Huber F, Kunze P, Geckeis H. Sorption reversibility kinetics in the ternary system radionuclide-bentonite colloids/nanoparticles-granite fracture filling material[J]. Appl Geochem, 2011, 26: 2226-2237.

[13] Kim Jung-woo, Baik Min-hoon, Jung Haeryong. Reactive transport of uranium with bacteria in fractured rock: model development and sensitivity analysis[J]. J Contam Hydrol, 2013, 152: 82-96.

[14] 王锦国,周志芳. 裂隙介质溶质运移试验研究[J].岩石力学与工程学报 2005,24(5):830-834.

[15] 刘君.放射性核素在花岗岩裂隙介质中迁移数值模拟[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2013.

[16] 陈崇希,李国敏.地下水溶质运移理论及模型[M].北京:中国地质大学出版社,1996:55-59.