

铀、钍在花岗岩单裂隙中的运移

王超梅, 李 寻*, 郑和秋野, 彭志娟

东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013

摘要: 利用自制花岗岩水平单裂隙实验装置与有机玻璃裂隙对照装置, 采用脉冲注入法, 研究了饱水单裂隙中铀(VI)和钍(IV)混合元素作为溶质的运移情况。获得了两个元素浓度随时间的变化曲线及核素的运移参数, 得到以下结论: (1) 元素在花岗岩单裂隙中的运移能力与裂隙中水流流速有关, 流速越小, 峰现时间越晚, 元素的相对浓度越小, 拖尾现象越明显; (2) 花岗岩单裂隙中, 等流速、等运移距离条件下, 钍的相对浓度小于铀, 并且随着流速减小和运移距离增长, 差异逐渐增大, 表明铀在花岗岩中的运移能力强于钍, 主要与元素化学性质有关; (3) 对比空白裂隙, 元素在花岗岩单裂隙中的穿透曲线有明显的峰值削弱、峰现时间滞后和拖尾现象, 表明花岗岩对铀、钍运移的阻滞效果十分理想。

关键词: 花岗岩单裂隙; 铀; 钍; 运移

中图分类号: TL942.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)04-0278-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.04.0278

U, Th Transport in Single Fractured Granite

WANG Chao-mei, LI Xun*, ZHENG He-qiu-ye, PENG Zhi-juan

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

Abstract: The transport of U(VI) and Th(IV) through saturated single fracture with pulsed injection was studied using a self-made horizontal single fractured granite and an single fractured organic glass as control. Relative concentration change with time and radionuclide transport parameters are obtained. The results show that: (1) The transport ability of these two elements is related to flow rate. The relative concentration is reduced and the tailing phenomena is more obvious while the flow rate is reduced. (2) Under a same flow rate and transport distance, the relative concentration of Th in the fracture is lower than that of U, and the difference between the two elements increases with a lower flow rate and a longer transport distance, which indicates that the transport ability of U is stronger than that of Th as a result of the different chemical properties between these two elements. (3) Comparing with the control, the peak of the breakthrough curve in granite fracture is smaller in value

收稿日期: 2017-01-13; **修订日期:** 2017-07-06

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(20122BA206001)

作者简介: 王超梅(1992—), 女, 云南祥云人, 硕士研究生, 水利工程专业, E-mail: 1539622847@qq.com

* **通信联系人:** 李 寻(1974—), 女, 江西南昌人, 博士, 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

and occur later with tailing phenomena, which indicates that granite is an ideal material for retarding the transport of U and Th.

Key words: single fractured granite; uranium; thorium; transport

随着核工业的发展,放射性废物的安全处置已成为制约核燃料循环的关键问题。针对高放废物,地质处置法由于其安全、经济、合理得到国际认可^[1]。在地质介质方面,花岗岩是我国的重点考察对象。花岗岩中存在的少量交错裂隙是放射性元素迁移返回生物圈的主要通道,因此,研究放射性元素在花岗岩裂隙中的运移规律有助于理解元素的迁移行为,可为放射性废物的安全评价提供一定的依据。

有关放射性元素在花岗岩中的迁移研究很早就引起了人们的关注,研究影响元素迁移的因素主要包括元素所处岩体表面的性质、地下水环境以及元素自身的化学形态和化学性质等^[2-3]。McKay等^[4]通过实验研究发现基质扩散对减缓溶质运移和削弱穿透曲线峰值有较大影响;赵欣^[5]指出了放射性元素在岩体中迁移是多种机制的过程,岩石的矿物组分、地下水的 Eh-pH、地下水的组分等控制着元素的迁移行为。Baik 等^[6]研究了 U 在不同表面形态的花岗岩上的吸附情况,发现粉碎岩石表面、加工岩芯的新鲜面以及岩芯的天然裂隙面对 U 的吸附行为有较大差异,接触时间和 pH 对不同材料的吸附作用有不同程度的影响。van Loon 等^[7]采用自行设计的动态柱实验装置,获得了大批关键元素在岩体中的迁移参数,为瑞典建立地下实验室和处置库安全评价提供了重要数据。党海军等^[8]采用扩散法研究了 Sr、I 和 Pu 在花岗岩中的扩散行为,研究发现水岩平衡过程中,元素的存在形态与化学种类对扩散行为有明显影响。

综合以往元素运移实验研究,有以下几个特点:一是大多数实验中岩石材料采用了压碎的岩石,只有少量的研究是在完整岩石或岩芯上进行的;二是以往的实验介质尺度偏小,大多在几厘米到几十厘米之间;三是动态运移实验多以柱法为主,水平裂隙中的动态试验较少。因此,本工作自行设计加工花岗岩水平单裂隙以及有机玻璃裂隙对照,对比研究流速对混合元素铀、钍的运移行为的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

花岗岩单裂隙装置:花岗岩样品采自内蒙古

青山区,该区的花岗岩未受风化,岩体中无大裂隙分布,岩体结构完整。采用排水法和称重法测得花岗岩的密度和孔隙度分别为 2.81 kg/L 和 0.14%。采样后加工成长 1 500 mm、宽 500 mm、厚度分别为 20 mm 和 25 mm 的两块花岗岩板。板面打磨平整光滑,无裂隙分布。水平放置花岗岩板,在厚 25 mm 的花岗岩板上表面打磨一条宽 10 mm、深 1.5 mm、长 1 500 mm 的单裂隙槽,将厚 20 mm 花岗岩板自然盖合在有裂隙槽的花岗岩板上方,四周用粘合剂固定。

有机玻璃裂隙装置:加工长 2 000 mm、厚度分别为 20 mm 和 10 mm 的两块光滑有机玻璃板,与花岗岩单裂隙方法相似,凿一条宽 10 mm、深 1.5 mm、长 2 000 mm 的单裂隙槽,并将上板合实,四周粘合。

1.2 铀钍混合液的配制及测量方法

铀钍混合液的配制:钍标准溶液(GB W04430)及铀标准溶液(GB W01160)来自北京核地科技发展中心,质量浓度均为 1 g/L;分别取钍和铀标准溶液各 10 mL,移至 100 mL 容量瓶中,用 $\varphi=3\%$ 的 HNO_3 定容,配成质量浓度分别为 100 mg/L 的铀(VI)、钍(IV)混合溶液。

测量方法:利用 5100 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国安捷伦公司)测定样品中铀、钍的含量。铀、钍的测量波长分别为 409.013、385.957 nm。测量中存在较小的光谱干扰为线性干扰,对本次实验的相对浓度值无影响。

1.3 实验装置

单裂隙实验装置示于图 1,实验装置主要由进水箱、源水箱、花岗岩裂隙、汇水箱以及出水箱五部分组成(花岗岩单裂隙与有机玻璃单裂隙主要装置相同,只在裂隙部分材料不同)。为了能在不同运移距离处取样,在单裂隙槽对应的上板设置多个取样孔,取样孔位置如图 1(a)、(b)所示。裂隙的进水端装有流量计可控制进水端的流量,裂隙中的流量大小根据出水端量筒收集到的液体体积确定。通过调节流量大小,完成不同流速条件下铀、钍混合元素的运移实验。

1.4 实验原理及实验步骤

实验原理:调节单裂隙进水端的流量计控制

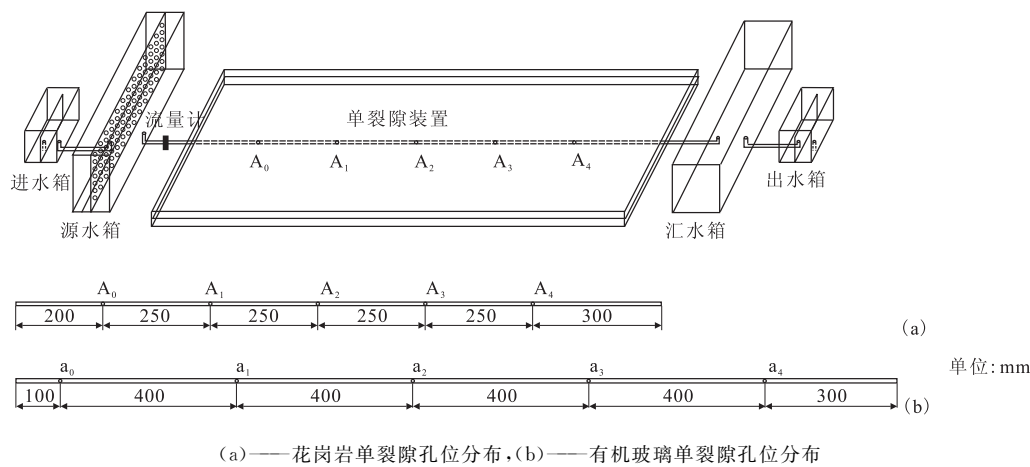


图 1 单裂隙实验装置

Fig.1 Experimental set-up for a single fracture

流速,从 A_0 孔瞬时定量注入示踪剂(铀、钍混合液)。每间隔一定时间,从 A_1 取样孔用注射器抽取液体,测出液体中铀、钍的相对浓度随时间变化曲线。再根据一维稳定流二维水动力弥散理论,用解析法求出铀、钍运移参数。考虑到每次取样会使溶质的总量减少,使其与实际的运移情况存在较大偏差,因此,每次只对一个孔连续取样。依次完成 A_1 — A_4 孔的示踪实验。

实验步骤:(1) 如图 1 组装实验装置并接通供水装置,检测是否有漏水现象;(2) 保证裂隙充分饱水之后,调节流量计稳定后,用红墨水做示踪实验,在 A_0 孔瞬时注入 2 mL 红墨水,确定各取样孔的取样时间间隔;(3) 注入铀、钍混合液,从注入铀、钍混合液开始计时,每隔一定时间从固定取样孔(A_1)取出 1 mL 的水样,记下样品编号及取样时刻;(4) 实验完成后用清水冲洗 30 min,通过上述步骤,即完成了一次试验,通过改变取样位置(依次从 A_1 — A_4)和调节流量,重复以上步骤

完成多组实验;(5) 取样结束后统一对样品进行稀释、过滤并测定其浓度值。

相同步骤完成铀、钍混合液在有机玻璃裂隙中的运移实验。

2 结果与分析

2.1 花岗岩单裂隙中铀、钍混合元素的运移曲线

铀、钍混合液在花岗岩单裂隙 A_1 — A_4 系列孔的时间与相对浓度(ρ/ρ_m)关系曲线示于图 2、3。从图 2、3 可以得出以下结论。

(1) 不同流速(v)条件下,铀、钍的穿透曲线均为单峰不对称曲线,峰值随着运移距离的增加而降低,与对流-弥散方程(ADE)曲线相比,实验数据的曲线均存在不同程度的“缩首”、“拖尾”现象;“缩首”的原因是裂隙表面存在大量凹槽,会出现优势流的情况;“拖尾”的原因是元素在裂隙中运移时,一方面作为溶质在对流、机械弥散和分子扩散作用下在横向和纵向上运输,另一方面,在运

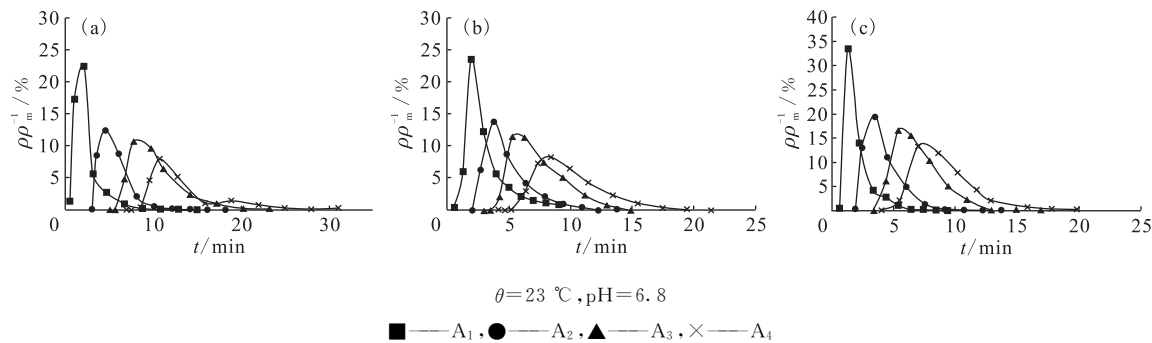
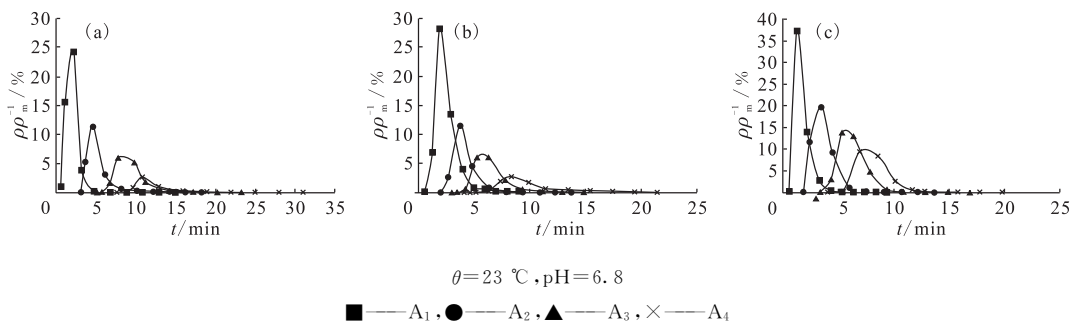


图 2 铀在花岗岩单裂隙中的运移曲线

Fig.2 Transport curves of U in single fractured granite



(a)—— $v=0.0034\text{ m/s}$, (b)—— $v=0.0067\text{ m/s}$, (c)—— $v=0.0089\text{ m/s}$

图3 钍在花岗岩单裂隙中的运移曲线

Fig. 3 Transport curves of Th in single fractured granite

移过程中,元素与裂隙面发生不同程度的离子交换、吸附作用,以及元素会从裂隙壁表面向岩体的微孔隙和微裂隙中扩散,减缓了元素运移,造成了拖尾现象。

(2) 随着流速减小,两个元素的穿透曲线均表现为:峰现时间推迟,相对浓度值减小,且拖尾现象更加明显,原因是当流速较大时,对流占优势,离子交换作用变弱,扩散作用很小甚至可忽略。而流速减小时,元素与花岗岩表面的接触时间变长,增强了离子交换程度和吸附作用,增大了元素向岩体的扩散量,因此,裂隙中元素的相对浓度值减小。

(3) 铀、钍的穿透曲线形状存在明显的差异,具体表现为:等流速、等运移距离时,钍的穿透曲线的相对浓度值小于铀。随着运移距离的增长和流速减小,两个元素的穿透曲线相对浓度值差异逐渐增大。结合裂隙中水流的 pH 变化,示踪液注入点 pH 在 4.3~4.7,取样口 pH 在 6.9~7.4。裂隙中供水的 pH 为中性,示踪液虽偏酸性,但在大量中性水的稀释下,pH 会偏向中性。

而中性溶液中钍会生成氢氧化钍沉淀而滞留。

2.2 有机玻璃空对照裂隙中铀、钍混合元素运移曲线

铀、钍混合溶液通过有机玻璃单裂隙 a_1 — a_4 系列孔的时间与相对浓度关系曲线示于图 4。对比铀、钍在花岗岩单裂隙中的运移曲线($v=0.0034\text{ m/s}$),可看出以下结果。

(1) 铀、钍在有机玻璃单裂隙中的穿透曲线形状相似,即两种元素的相对浓度值和峰现时间接近,分析原因是铀、钍在有机玻璃单裂隙的运移过程中,主要在对流和水动力弥散作用下运移。有机玻璃单裂隙表面较光滑且几乎不透水,元素在裂隙中几乎无化学反应发生,裂隙表面对元素的阻滞能力较弱,拖尾现象也不明显。

(2) 等流速条件下,对比有机玻璃单裂隙,铀、钍在花岗岩单裂隙中穿透曲线的峰值大大削减,铀、钍的相对浓度值减小,拖尾现象明显。原因可能是铀、钍在花岗岩单裂隙的运移过程中,① 元素会向岩体的微孔隙和微裂隙中扩散;② 元素会在裂隙面上发生离子交换和沉淀等作

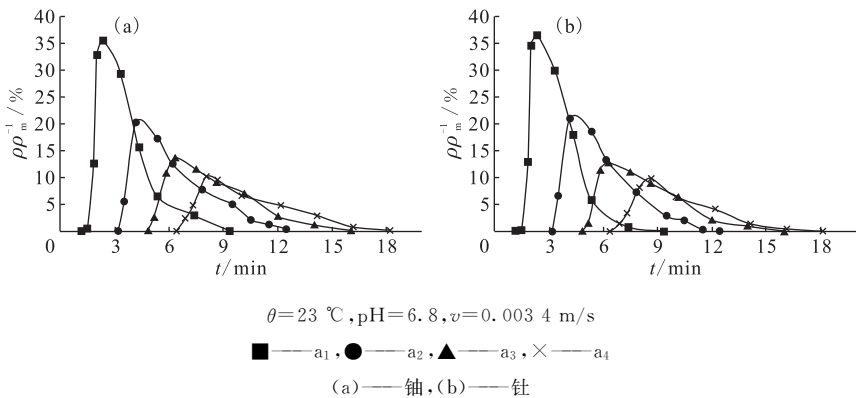


图4 有机玻璃单裂隙中的运移曲线

Fig. 4 Transport curves in single organic glass fracture

用;③ 花岗岩单裂隙表面存在大量微型凹槽,元素会滞留在凹槽中。以上三方面的原因导致铀和钍在花岗岩单裂隙中的运移时间大大增长,运移的溶质浓度显著降低。说明花岗岩对元素铀、钍运移的阻滞效果十分理想。

2.3 参数确定

结合本次实验模型,在一维稳定流二维水动力弥散条件下,瞬时投放示踪剂,则有解^[9]:

$$\rho(x,y,t) = \frac{m}{4\pi nMt\sqrt{D_T D_L}} \cdot \exp\left\{-\frac{x-vt}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t}\right\} \tag{1}$$

式中: $\rho(x,y,t)$ 为在 t 时刻、流场中点 (x,y) 处的示踪剂的质量浓度,g/L; m ,瞬时注入示踪剂的质量,kg; M ,含水层厚度,m; n ,岩石孔隙度; t ,示踪剂投放时间,s; v ,地下水流速,m/s; D_L 、 D_T ,纵向、横向弥散系数,m²/s,弥散系数表征在一定流速条件下、多孔介质对某种污染物质的弥散能力。忽略分子扩散,则有:

$$D_L = \alpha_L v, D_T = \alpha_T v \tag{2}$$

式中, α_L 、 α_T ,介质的纵向、横向弥散度,m。把式(2)代入(1)得:

$$\rho(x,y,t) = \frac{m}{4\pi nMvt\sqrt{\alpha_T \alpha_L}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x-vt)^2}{4\alpha_L vt} - \frac{y^2}{4\alpha_T vt}\right\} \tag{3}$$

若 ρ_m 表示时间为 t_m 、流场中点 (x,y) 处示踪剂的最大值浓度,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:

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

引入上述各无因次变量,经变换有:

$$\rho_R(B, T_R) = \frac{k}{T_R} \exp\left(-\frac{B^2 + T_R^2}{4T_R}\right) \tag{4}$$

式中: $k = T_{Rm} \exp\left(-\frac{B^2 + T_{Rm}^2}{4T_{Rm}}\right)$, $T_{Rm} = \frac{vt_m}{\alpha_L} = \sqrt{B^2 + 4} - 2$; ρ_R 是 B 、 T_R 的函数,对于给定的 B 值, k 为定值。可见实测的 ρ_R - t 浓度曲线与在半对数坐标中 ρ_R - T_R 相似。通过标准曲线 ρ_R - T_R 与实

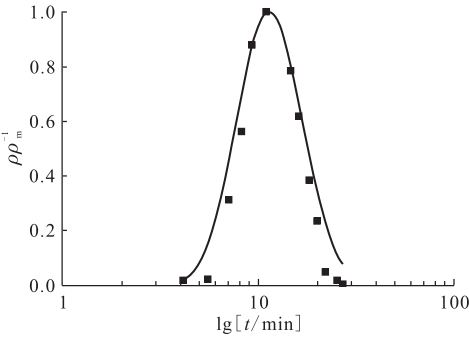
测 ρ_R - t 拟合,得不同 B 值,经变换整理后得:

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

式中: x_i 为取样孔距注入孔的横向距离; B_i 为各取样孔实测穿透曲线与标准曲线拟合所得 B 值,其中 i 表示孔位号($i=1,2,3,4$),与图1(a)、(b)对应。

根据各取样孔所获得的穿透曲线与标准曲线(依据公式(4)用计算机绘制)进行配线,求水动力弥散参数,求得纵向弥散度 α_L 。

例如, $v=0.0067$ m/s,求铀在 A_4 孔的纵向弥散度,利用origin软件对实测曲线与标准曲线进行配线拟合,结果示于图5,得拟合最佳时 B_4 值为10.9854,代入公式(5)得出 $\alpha_L=0.0910$ m。



离散点表示实测结果,实线表示标准曲线

图5 U的配线结果

Fig. 5 Wiring results of U

同理,求得铀、钍在不同运移距离处纵向弥散度,结果列于表1。从表1可看出以下两点。

(1) 有机玻璃单裂隙中纵向弥散度大于花岗岩单裂隙中的弥散度,表明了元素在有机玻璃单裂隙中迁移的更快,该结果主要与裂隙介质性质有关。花岗岩单裂隙表面凹凸不平整的微型沟槽结构延迟了溶质运移;元素在花岗岩单裂隙迁移的过程中,由于扩散作用、离子交换作用及沉淀作用等,导致元素的纵向弥散度减小。

(2) 不同流速条件下,花岗岩单裂隙中的纵向弥散度均表现为:铀>钍,说明了铀在花岗岩中迁移得比钍快。这主要与元素自身性质有关。元素越难溶解,则元素越难运移,纵向弥散度就越小^[10]。

2.4 误差分析

本次实验产生的误差来源主要有以下两点。

(1) 取样误差。由于裂隙的空间很小,裂隙中的水流量较小、流速较慢,用注射器取样时,取

表 1 铀、钍纵向弥散度
Table 1 Results of longitudinal dispersivity of U and Th

元素	流速/ (m·s ⁻¹)	α_L/m				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	均值
U	0.003 4(花岗岩)	0.087 0	0.068 4	0.064 7	0.066 5	0.071 7
Th		0.086 9	0.065 2	0.063 4	0.064 2	0.069 9
U	0.006 7(花岗岩)	0.078 3	0.085 0	0.087 8	0.091 0	0.085 5
Th		0.071 6	0.086 5	0.088 1	0.089 9	0.084 0
U	0.008 9(花岗岩)	0.091 4	0.092 7	0.095 0	0.107 8	0.096 7
Th		0.092 6	0.091 9	0.092 0	0.107 3	0.096 0
U	0.003 4(有机玻璃)	0.108 8	0.119 4	0.119 4	0.128 7	0.119 1
Th		0.110 3	0.118 8	0.118 8	0.127 1	0.118 7

样流量大于裂隙水流流量,流场会受到干扰,使得测量结果有一定的偏差。

(2) 测量误差。取样后的溶液在测量前统一进行了稀释、过滤处理,存在一定的人为误差。此外,测量仪器(ICP-OES)的精度会受到温度、氩气纯度等的影响。

3 结 论

通过在花岗岩单裂隙及有机玻璃单裂隙中开展了铀、钍混合溶液的动态运移实验,获得了铀、钍的穿透曲线及纵向弥散度。得到以下结论:

(1) 元素在花岗岩中的运移行为与流速有关,随着流速越小,元素与岩体的相互作用时间越长,穿透曲线的峰现时间推迟,元素的相对浓度值减小,且拖尾现象明显,原因是流速较大时,元素运移对流占优势,当流速减小,元素会大量扩散到岩体中,且元素在裂隙表面的吸附、离子交换、沉淀作用会大大加强;

(2) 同运移距离和同流速条件下,穿透曲线的相对浓度值:铀>钍,纵向弥散度:铀>钍,表明在花岗岩单裂隙中铀的运移能力强于钍;其主要原因与钍自身化学性质有关,钍在裂隙中更难溶解,难运移;

(3) 对比有机玻璃单裂隙,铀、钍在花岗岩单裂隙中的穿透曲线的相对浓度值低、拖尾现象明显,原因是花岗岩单裂隙表面凹凸不平的微型沟槽结构延迟了溶质运移,元素在花岗岩单裂隙中会存在扩散、吸附、离子交换等作用,花岗岩对铀、钍随裂隙水流运移的阻滞效果十分理想。

参考文献:

[1] 罗嗣海,钱七虎,周文斌,等. 高放废物深地质处置及其研究概况[J]. 岩石力学与工程学报,2004(5): 831-838.

[2] 刘期凤,刘宁,廖家莉,等. 放射性核素迁移研究的现状与进展[J]. 化学研究与应用,2006(5): 465-471.

[3] Berkowitz B. Characterizing flow and transport in fractured geological media: a review[J]. Advances in Water Resources, 2002, (25): 861-884.

[4] McKay L D, Gillham R W, Cherry J A. Field experiments in a fractured clay till II: solute and colloid transport[J]. Water Resour Res, 1993, 29 (12): 3879-3890.

[5] 赵欣. 岩石中核素迁移行为研究[J]. 原子能科学技术,1991(2):91-96.

[6] 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.

[7] van Loon L R, Glaus M A, Muller W. Anion exclusion effects in compacted bentonites: towards a better understanding of anion diffusion[J]. Appl Geochem, 2007, 22(11): 2536-2552.

[8] 党海军,侯小琳,刘文元,等. 花岗岩介质中 Sr、I 和 Pu 的扩散行为[J]. 核化学与放射化学,2014, 36 (1):53-59.

[9] 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.

[10] 温瑞媛,王祥云,高宏成. 裂片核素在岩石中的迁移研究Ⅲ:纵向弥散系数的测定和核素¹²⁹I⁻的迁移模型[J]. 核化学与放射化学,1994,16(3):129-134.