

花岗岩中放射性核素电迁移实验的 多重耦合数学模型

李小杰¹, 谭凯旋^{1,*}, 刘龙成^{2,3}, 李咏梅^{1,2}, 李春光^{1,2}, 邹智², 柳琪¹

1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 放射性废物处理处置与数学模型研发中心, 湖南 衡阳 421001;

3. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 花岗岩是高放射性废物处置库的首选介质屏障, 获取花岗岩中核素迁移参数是处置库安全评价的基础。本工作旨在以电迁移实验获取的完整花岗岩中核素迁移的数据为基础, 并以此建立动力学吸附-对流-弥散的多重耦合数学模型。以拉普拉斯变换求解得到核素在完整花岗岩多孔介质当中标准化浓度的解析解, 并应用 MATLAB 中的最小二乘法汇编数据拟合程序, 模型的敏感性分析表明, 本模型相比其他模型更具普适性, 不论是中强吸附核素还是弱吸附核素, 都能更好地解释核素离子在完整花岗岩岩芯中的迁移机理。应用该模型分析 I⁻ 和 Sr²⁺ 的电迁移实验数据, 得到 I⁻ 在无电场条件下的 D_m^0 值为 $(2.25 \pm 0.35) \times 10^{-14}$ m²/s, Sr²⁺ 在无电场条件下的 D_m^0 值为 $(4.80 \pm 0.31) \times 10^{-13}$ m²/s。此外, 该模型还可以估算一级吸附速率系数 β , 进而解释核素离子在完整花岗岩中的吸附阻滞机制。同时, 通过分析突破曲线的斜率和弯曲度, 能够深入理解非线性吸附的迁移机制。

关键词: 动力学吸附-对流-弥散模型; 非线性吸附; 阻滞; 数学模型; 放射性核素迁移

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)03-0267-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.03.0267

Multiple Coupled Mathematical Model for Radionuclide Electromigration Experiments in Granites

LI Xiao-jie¹, TAN Kai-xuan^{1,*}, LIU Long-cheng^{2,3}, LI Yong-mei^{1,2},

LI Chun-guang^{1,2}, ZOU Zhi², LIU Qi¹

1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. R & D and Modelling Center for Treatment and Disposal of Radioactive Waste,

University of South China, Hengyang 421001, China;

3. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Granite is considered an ideal medium for geological disposal of nuclear waste due to its unique stability and wide distribution. When the repository media barrier fails, granite serves as the peripheral rock medium. The porous nature of intact granite in the deep subsurface provides a basis for groundwater

收稿日期: 2024-03-25; 修订日期: 2024-06-06

基金项目: 国家自然科学基金结余经费后续研究项目(230XJZ129); 国家自然科学基金资助项目(U1703123); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ40522); 湖南省研究生科研创新项目(QL20230233)

* 通信联系人: 谭凯旋

storage and radionuclide migration, allowing radionuclides to migrate and diffuse to the biosphere along with groundwater flow, ultimately affecting the ecological environment. In this study, an advection-dispersion model for primary kinetic adsorption was developed, introducing a primary adsorption rate coefficient β to describe the kinetic adsorption phenomenon. The model also considered important mechanisms affecting the movement of nuclide ions, including electromigration, electroosmosis, and dispersion. Using the Laplace transform, combined with the nonlinear adsorption process of the nuclide ion tracer between solid-phase granite and liquid-phase water-saturated pores, the first-order reversible kinetic reaction equation was introduced into the total continuity equation to obtain an analytical solution for the standardized concentration of nuclides in the intact granite porous medium. The computational program was coded in MATLAB. The non-adsorbed nuclides I^- and the moderately strongly adsorbed nuclides Sr^{2+} were selected as the analytical objects during the simulation process. The diffusion and adsorption in the matrix domains of the studied granite rock samples were analyzed in conjunction with basic parameters such as the porosity and the dry weight of the studied granite rock samples to obtain the relevant key migration parameters. The conclusions of this study are as follows: (1) The new model is based on the advection-dispersion model with linear adsorption and introduces a first-order adsorption rate coefficient β . The first-order adsorption kinetic advection-dispersion model has been successfully established. (2) The sensitivity analysis of the new model proves that the primary adsorption rate coefficient β affects the output of the model. When the partition coefficient K_d between the solution phase and the solid phase is fixed and β is large to a certain extent, the new model reaches a linear adsorption state. (3) Using this model to analyze the electromigration experimental data of I^- and Sr^{2+} , the D_m^e of I^- without electric field is $(2.25 \pm 0.35) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, and the D_m^e of Sr^{2+} without electric field is $(4.80 \pm 0.31) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Additionally, this model can estimate the first-order adsorption rate coefficient β , and explain the adsorption retardation mechanism of nuclide ions in intact granite. By analyzing the slope and curvature of the breakthrough curve, the migration mechanism of nonlinear adsorption can be deeply understood.

Key words: dynamic adsorption-advection-dispersion model; nonlinear adsorption; retardation; mathematical model; radionuclide migration

核能作为高效且低碳的能源之一,在减缓气候变化和减排温室气体方面扮演着重要角色^[1]。然而,核电所产生的高放射性废物的处理已成为全球性的难题^[2]。深地质处置法是目前处置高放射性废物的主流方法,众多国家计划将用过的核燃料封存在深地质处置库中,采取复合工程和天然屏障以隔断放射性核素与生态环境之间的联系^[3-4]。但处置库中容器失效的风险依然存在^[5],放射性核素可能通过地下水在岩层中迁移,从而对生态环境构成潜在威胁^[6]。花岗岩因其低渗透性和高稳定性可以有效地隔离放射性废物,防止放射性核素进入生态环境^[7],被认为是核废料地质处置的理想媒介^[8]。因此,深入了解核素迁移机制、确保处置库的安全是高放废物处置研究的首要问题,其中,获取花岗岩岩芯的核素迁移参数是进行处置库安全评价的关键步骤。

为深入研究放射性核素的扩散和吸附特性,Ikonen等^[9]使用花岗岩岩芯进行块尺度实验,但这些实验并不能反映真实地质环境的复杂性。Nilsson等^[10]对完整花岗岩开展了全扩散实验,但实验需要耗时数年才能完成。为了提高效率,Löfgren等^[11]提出了电迁移实验,通过施加微小电场可以显著缩短实验周期。Li等^[12]通过引入电化学工作站对Löfgren等^[11]的电迁移实验设备进行改进,以真实地模拟处置库地下水环境下的核素离子迁移行为。

在数百万年时间尺度上评估地质处置库的长期安全性,数值模拟是非常有效的方法^[13]。Du等^[14]结合PSUADE和AQUIFER方法对放射性核素在等效多孔介质中的迁移进行了一系列蒙特卡罗模拟。由于无法确定研究区花岗岩参数的具体特征,有必要量化放射性核素在高放射性废

物处置屏障内迁移的不确定性,以提高模型模拟和预测结果的准确性。Jia 等^[15]将蒙特卡罗模拟、响应面模型和 MARS 方法相结合,量化了断裂花岗岩性质和放射性核素迁移参数相关输入参数的不确定性和敏感性。此外, Jia 等^[16]开发扩展裂缝介质中保守输运参数的概念模型表明,基于拉格朗日算法模型(LBTM)的色散估计值比实测值高 10.55%。Hu 等^[17]研究表明,不同粗糙度裂隙中的溶质运移行为存在差异。在此基础上, Puukko 等^[18]对完整花岗岩的升尺度因子进行了保守估计。因此,有效利用电迁移实验数据获取花岗岩中核素迁移参数具有重要的现实意义^[16]。

传统上,电迁移实验数据采用 Plug-Flow 模型进行分析,该模型主要考虑电迁移对离子迁移的影响,忽略了电渗透和弥散对迁移过程的贡献。鉴于此, Meng 等^[19]通过分析岩样上的质量平衡,建立了线性吸附对流-弥散模型,该模型同时考虑了电迁移、电渗透和弥散对离子迁移的影响。然而,在线性吸附的对流-弥散模型中是假设吸附与解吸过程在任意时刻达到动态平衡,即阻滞因子恒等于 1,并不能充分解释核素迁移过程中的非线性吸附状态。因此,本工作综合考虑电迁移、电渗透、弥散和非线性吸附机制对核素离子迁移行为的影响,拟引入一级吸附速率系数 β ,建立一级吸附动力学对流-弥散模型,以更准确地分析 Li 等^[12,20]的电迁移实验数据,获取 Γ 和 Sr^{2+} 的有效扩散系数 D_m^e 和液固相之间的吸附分配系数 K_d ;同时,以该模型估算 Γ 和 Sr^{2+} 的 β 值,以更好地解释核素非线性吸附的迁移机理。

1 模型建立

根据菲克定律,得出岩石样品中稀释示踪剂的连续性方程如下^[21]:

$$\varepsilon_{\text{TS}} \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial N^e}{\partial x} - \frac{\partial c_q}{\partial t} \quad (1)$$

式中: c 表示 t 时刻在位置 x 处的溶液中示踪离子浓度; ε_{TS} 表示岩石样品孔隙率; N^e 表示有效质量通量; c_q 表示岩石样品中的示踪离子浓度。

当不满足局部平衡的线性吸附时,在非线性吸附过程中,采用 K_d 描述溶质在液相和固相之间分配的参数,可以将吸附过程表达为一级可逆动力学反应^[22]:

$$\rho \frac{\partial c_m}{\partial t} = \beta \left(c - \frac{c_m}{K_d} \right) \quad (2)$$

式中: ρ 表示岩石样品的干容重; c_m 表示岩石样品

吸附的示踪离子浓度; β 表示一级吸附速率系数。

一级吸附动力学的对流-弥散模型是在线性吸附的对流-弥散模型的基础上,引入一级吸附速率系数 β 作为关键参数,特别强调了动态吸附可逆动力学反应的重要性,这种反应机制在岩石样品孔隙度均匀且受非平衡吸附影响的情况下发挥关键作用。

当 β 足够大时,核素示踪离子在岩石样品中的吸附与解吸达到动态平衡状态,满足线性吸附假设。此时,花岗岩中的示踪离子浓度与孔隙溶液中的浓度比保持恒定,这正符合线性吸附模型的假设,核素示踪离子在岩石样品中的吸附与解吸过程可以用 Meng 等^[19]提出的线性吸附对流-弥散模型来解释,其简化了动态吸附可逆动力学反应的数学处理。

根据质量守恒定律,结合方程(1)、(2)得到一级吸附动力学的对流-弥散方程:

$$\varepsilon_{\text{TS}} \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon_{\text{TS}} D^e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \varepsilon_{\text{TS}} v_c^e \frac{\partial c}{\partial x} - \rho \frac{\partial c_m}{\partial t} \quad (3)$$

式中: D^e 表示核素离子的有效弥散系数; v_c^e 表示有效对流速率。

初始条件:

$$\text{初始条件1: } t=0, c=0 \quad (4)$$

$$\text{初始条件2: } t=0, c_m=0 \quad (5)$$

边界条件:

$$\text{边界条件1: } x=0, c=c_L \quad (6)$$

$$\text{边界条件2: } x=L, c=c_R \quad (7)$$

式中: L 表示岩石样品长度; c_L , 源腔室中的离子浓度; c_R , 接收腔室中的离子浓度。

按照 Meng 等^[19]的实验方法,由源腔室和接收腔室的宏观质量守恒定律,推导 c_L 和 c_R 的演变。并对方程(3)进行拉普拉斯变换,得:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{TS}} \cdot s \cdot \bar{c} = & \varepsilon_{\text{TS}} \cdot D^e \cdot \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} - \varepsilon_{\text{TS}} \cdot v_c^e \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \\ & \rho \cdot s \cdot \frac{\beta}{\rho \cdot s + \frac{\beta}{K_d}} \bar{c} \end{aligned} \quad (8)$$

式中: $\bar{c}$ 为 c 的拉普拉斯变换, s 为拉普拉斯算子。

方程(8)可以简化为:

$$sR\bar{c} = -v_c^e \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + D^e \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \quad (9)$$

式中, R 为非线性阻滞因子,可以表示为:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon_{\text{TS}}} \cdot \frac{\beta}{\rho \cdot s + \frac{\beta}{K_d}} \quad (10)$$

采用 Meng 等^[19] 研究线性吸附的对流-弥散模型的计算框架和步骤, 针对本工作模型中参数

$$\bar{c}_R = - \frac{\exp\left(\frac{Pe}{2}\right) \frac{Pcsch(P)}{Pe}}{\left[\frac{1}{2} + \beta_L s + \frac{Pcoth(P)}{Pe}\right] \left[\frac{1}{2} - \beta_R s - \frac{Pcoth(P)}{Pe}\right] + \left[\frac{Pcsch(P)}{Pe}\right]^2} \beta_L c_0 \quad (11)$$

式中: Pe 为 Péclet 数; β_L 表示源腔室的弛豫时间; β_R 表示接收腔室的弛豫时间; 但与 Meng 等^[19] 求解结果不同的是, 式(11)中的 P 具体定义为:

$$P = \frac{Pe}{2} \sqrt{1 + \frac{4R\tau_A s}{Pe}} \quad (12)$$

式(12)中特征平流时间 τ_A , 由下式给出:

$$\tau_A = \frac{L}{v_c^e} \quad (13)$$

2 核素迁移关键参数

为了描述完整花岗岩岩石孔隙结构对核素离子迁移行为的影响, 引入关键参数地层因子 F_r , 该因子考虑了收缩度和弯曲度两个参数的影响^[23]:

$$F_r = \varepsilon_{TS} \cdot \frac{\delta}{\tau^2} \quad (14)$$

式中: δ 是收缩度, 取决于离子直径与孔径之间的比值; τ 是弯曲度, 定义为迁移路径实际距离与实验测得岩石样品两端之间距离之比^[24]。由于这两个参数难以直接测量, 以无约束孔隙水中分子扩散系数估算 F_r :

$$F_r = \frac{D_m^e}{D_m} \quad (15)$$

式中: D_m^e 表示有效扩散系数; D_m 表示无约束孔隙水中分子扩散系数。

电迁移是电迁移实验中影响离子迁移行为的重要机制, 同时, 弥散与扩散对核素离子迁移行为的影响也需要区分开。根据爱因斯坦定律, 建立离子迁移率 μ 与分子扩散系数 D_m 的关系如下^[25]:

$$D_m = \frac{\mu k_B T}{ze} \quad (16)$$

式中: k_B 表示玻尔兹曼常数; T 表示绝对温度; z 表示示踪离子的价态; e 表示电子电荷。

有效扩散系数 D^e 可以近似为^[19]:

$$D^e = \alpha (\mu + \mu_{eo}) \frac{\partial \phi}{\partial x} + D_m^e \quad (17)$$

式中: α 表示弥散长度; μ_{eo} 表示电渗透的离子迁移率; ϕ 表示电压。

由方程(11)可得, 接收腔中核素离子示踪剂

β 的引入和调整, 经计算, 解得:

浓度的演变仅取决于 v_c^e 、 D^e 、 β 和 K_d 。通过使用 de Hoog 算法^[26] 将方程(11)转换回时域而获得 c_R 的数值解。以非线性最小二乘法将 c_R 的数值解与实测数据的突破曲线拟合, 并辅以合适的下界和上界, 识别出 v_c^e 、 D^e 、 β 和 K_d :

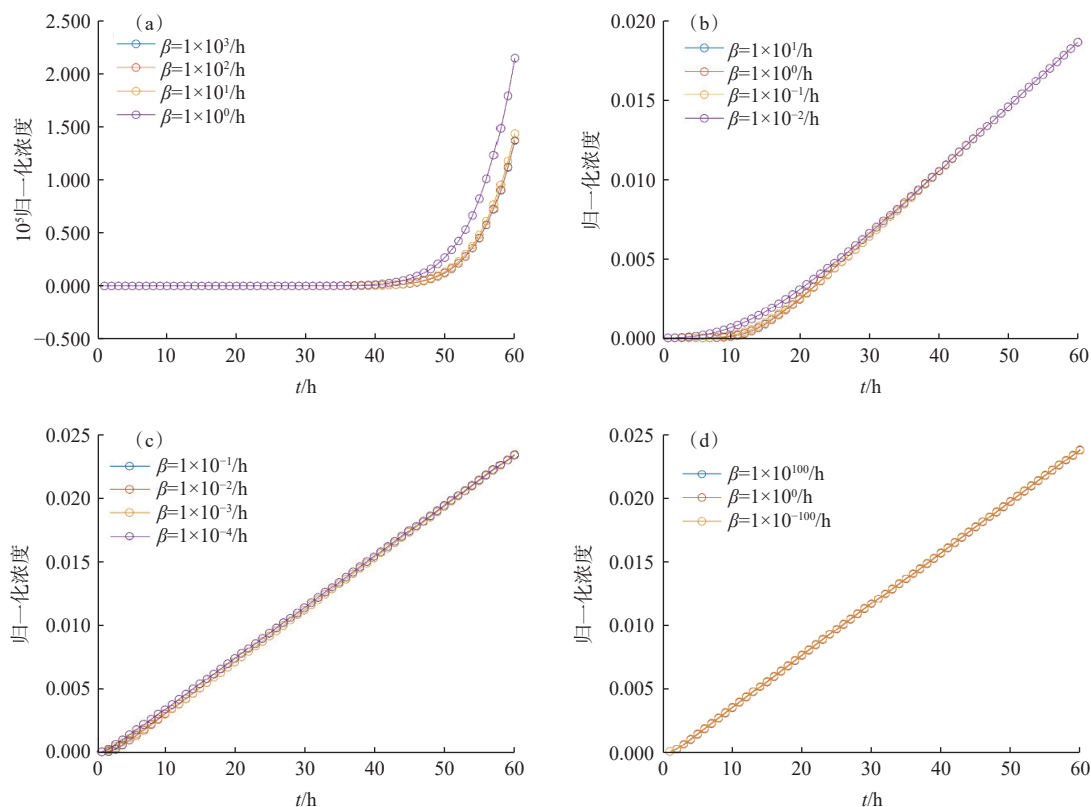
$$c_R = f(v_c^e, D^e, \beta, K_d, c_0, t) \quad (18)$$

式中, c_0 为源腔室中的初始核素离子浓度。

3 敏感性分析

本工作基于 Li 等^[12,20] 的电迁移实验数据对所建立的新模型进行分析。Meng 等^[19] 以线性吸附对流-弥散模型分析弱吸附及不吸附核素的电迁移实验数据时, 假定分配系数恒为 0。而 Li 等^[20] 以线性吸附对流-弥散模型分析中强吸附核素的电迁移实验数据时, 所得分配系数的范围为 $(8.90 \times 10^{-7}) \sim (1.14 \times 10^{-5}) \text{ m}^3/\text{kg}$, 在此研究的基础上, 分别选定与结果值相近的 $K_d = 1 \times 10^{-4}$ 、 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 、 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ 进行一级吸附动力学对流-弥散模型的敏感性分析, 结果示于图 1。如图 1 所述, 在不同的 K_d 值下, 随着 β 值增加至一定阈值, β 值的进一步增大不会影响非线性阻滞因子 R 的大小, 吸附相中的核素离子吸附量与溶液相中核素离子浓度的变化率成线性关系。这一现象揭示了在一定条件下, 吸附动力学过程由非平衡状态向平衡状态的转化。本工作的发现强调了理解和量化 β 这一关键参数对解释多孔介质中核素迁移行为的重要性。

图 1 通过展示不同的 β 值和 K_d 值设定下的突破曲线, 阐释了 β 的变化对一级吸附动力学对流-弥散模型输出结果的影响。由图 1(a)可知, 当 $K_d = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, β 由 $1 \times 10^0/\text{h}$ 变化到 $1 \times 10^1/\text{h}$ 时, 一级吸附动力学对流-弥散模型模拟得到的突破曲线中拐角斜率明显不同, 非线性阻滞因子 R 变化显著。这表明 β 在该范围内变化时, 溶质中的核素离子吸附在岩石样品上的速率增加导致非平衡吸附趋向平衡状态。同时, 核素离子迁移行为受到新的分散机制的影响, 即动态吸附机



$$v_c^e = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m/s}, \varepsilon_{TS} = 0.007, c_0 = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$K_d, \text{ m}^3/\text{kg}: \text{(a)} \text{---} 1 \times 10^{-4}, \text{(b)} \text{---} 1 \times 10^{-5}, \text{(c)} \text{---} 1 \times 10^{-6}, \text{(d)} \text{---} 1 \times 10^{-7}$$

图1 一级吸附速率系数 β 的敏感性分析Fig. 1 Sensitivity analysis of the first-order adsorption rate coefficient β

制的影响。

由图1(b)可见,当 $K_d = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, β 在 $(1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1})/\text{h}$ 的变化范围内,非线性阻滞因子 R 变化较明显。但是,在 β 增大至 $1 \times 10^{-1}/\text{h}$ 及更大值的过程中,非线性阻滞因子 R 几乎不再变化。

由图1(c)可见,当 $K_d = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, β 在 $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1})/\text{h}$ 的变化范围内,非线性阻滞因子 R 变化相对较小。这一结果表明,当 $K_d = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, β 的变化对一级吸附动力学对流-弥散模型输出结果影响并不明显,动态吸附机制在这种状态下对核素离子迁移行为的影响并不十分重要。

由图1(d)可见,在极小的 $K_d = 1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, β 的变化对非线性阻滞因子 R 没有影响。在这种特殊情况下,无论 β 取极大值或极小值,非线性阻滞因子 R 恒定不变。一级吸附动力学对流-弥散模型中的动态吸附机制达到线性吸附状态,一级吸附动力学对流-弥散模型输出结果与线性吸附对流-弥散模型输出结果无任何差别。

同时,图1的敏感性分析结果表明,当突破曲线拐角斜率越大时,一级动力学吸附对流-弥散模型输出结果受动态吸附机制的影响越强。在 K_d 变小的过程中,非线性阻滞因子 R 受关键参数 β 值的影响减弱。

总体而言, K_d 值与 β 值的变化,均会影响一级吸附动力学对流-弥散模型突破曲线的拐角斜率和非线性阻滞因子 R 。一级吸附动力学对流-弥散模型的敏感性分析结果不仅证明了其有效性,同时为评估花岗岩中核素示踪剂离子的扩散和吸附特性提供了可靠的理论基础。

4 数据分析

以一级吸附动力学对流-弥散模型拟合分析I的电迁移实验数据^[12],结果示于图2。如图2所示,该模型的拟合结果能很好地描述不同电势下实验数据的变化趋势。

表1列出了本工作模型与平衡吸附的对流-弥散模型对I电迁移实验数据拟合得到的关键参

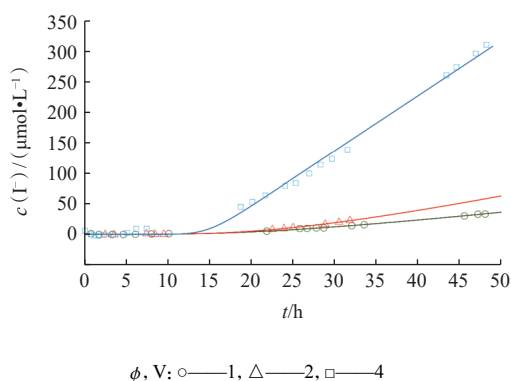


图2 以一级吸附动力学对流-弥散模型拟合 NaI 示踪剂的突破曲线

Fig. 2 Fitting breakthrough curves of NaI tracer with the first-order adsorption kinetic advection-dispersion model

表1 一级吸附动力学对流-弥散模型对 NaI 示踪剂的突破曲线分析结果及对比

Table 1 Results and comparison of breakthrough curves analysis of NaI tracer by the first-order kinetic adsorption advection-dispersion model

引用模型	NaI示踪剂		
	$10^{14} D_m^e / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^5 F_t$	$10^7 K_d / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$
线性吸附的对流-弥散模型	11.5 ± 0.60	5.61 ± 0.29	
本工作的一级吸附动力学对流-弥散模型	2.25 ± 0.35	1.10 ± 0.02	9.05
文献[19]报道结果	1.0~46.0	1.0~20.0	0

数结果的对比。本工作的一级吸附动力学对流-弥散模型拟合分析 Li 等^[12]获取的 1、2、4 V 电压下 I⁻的电迁移实验数据,分别得到三种不同电压下的 D_m^e 值。再通过线性拟合三种不同电压下的 D_m^e 值(图 3),以式(17)估算得到无电场作用下的 D_m^e 为 $(2.25 \pm 0.35) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 。与 Meng 等^[19]应用线性吸附对流-弥散模型估算得到的 D_m^e ,均在文献[23]报道的结果范围内。文献[27]报道 I⁻的 D_m 为 $2.048 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,以方程(14)计算得到 F_t 为 $(1.10 \pm 0.02) \times 10^{-5}$,与 Meng 等^[19]的 F_t 结果相近,都在文献[4]报道的合理范围内。值得注意的是, Meng 等^[19]以线性吸附对流-弥散模型估算无电场作用下 I⁻的 D_m^e 是求 2 V 和 4 V 电压下 D_m^e 的平均值。而在本工作中,以一级吸附动力学对流-弥散模型分别获取 1、2、4 V 下的 D_m^e 值,通过线性回归分析估算得到 I⁻在无电场作用下的 D_m^e 。显然,一级吸附动力学对流-弥散模型相较线性吸附对流-弥散模型拟合所得误差更小, D_m^e 参数获取方式更

可靠。由此表明,一级吸附动力学对流-弥散模型解释不吸附核素在完整花岗岩中迁移行为更具准确性和有效性。

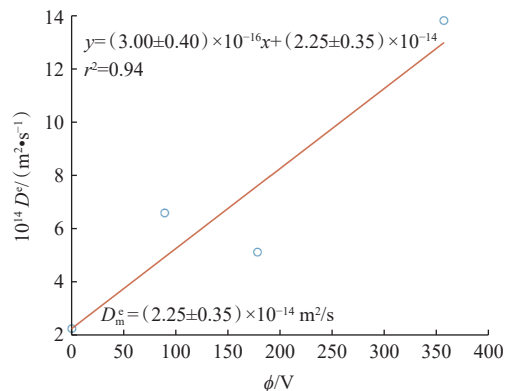


图3 线性回归分析 I⁻在无电场作用下的 D_m^e

Fig. 3 Linear regression analysis of D_m^e of I⁻ in absence of electric field

线性吸附对流-弥散模型的应用是基于阻滞因子恒为 1 和吸附分配系数恒为 0 的假设,考虑到完整花岗岩孔隙表面对 I⁻不吸附的性质,这种可能性仍然成立。但是,以一级吸附动力学对流-弥散模型分析 I⁻的电迁移实验数据^[12]时,计算 1、2、4 V 三个不同电压下 K_d 的平均值,估算得到无电场作用下的 K_d 值为 $9.05 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$,这可以很好地反映 I⁻在完整花岗岩孔隙表面的不吸附特性。同时,一级吸附动力学对流-弥散模型以式(18)得到 I⁻在三个不同电压下的 β 值,并求其平均值估算无电场作用下的 $\beta = 3.07 \times 10^{-2}/\text{h}$ 。由此估算得到 I⁻在无电场作用下的 β/K_d 为 $3.39 \times 10^4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。结果表明,在无电场作用下, I⁻的解吸过程显著快于吸附过程,即在饱水花岗岩孔隙中, I⁻的动态吸附状态趋近于线性吸附平衡状态。基于以上分析,本工作确认了在无外加电场的条件下, I⁻维持吸附和解吸的动态平衡状态。

以一级吸附动力学对流-弥散模型拟合分析 Li 等^[20]的 Sr^{2+} 电迁移实验数据,结果示于图 4。如图 4 所示,该模型的拟合结果能很好地描述四种不同电压下实验数据的变化趋势。

表 2 总结了两种不同的对流-弥散模型对 Sr^{2+} 电迁移实验数据拟合得到的关键参数结果。本研究以一级吸附动力学对流-弥散模型拟合分析 Li 等^[20]获取的 1、2、3、4 V 电压下 Sr^{2+} 的电迁移实验数据,分别得到四种不同电压下的 D_m^e 值。

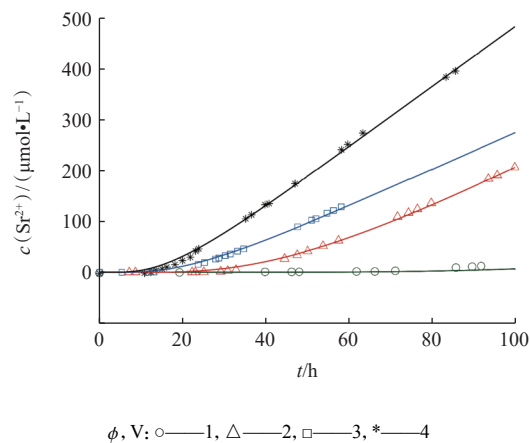


图4 以一级吸附动力学对流-弥散模型拟合 SrCl₂ 示踪剂的突破曲线

Fig. 4 Fitting breakthrough curves of SrCl₂ tracer with advection-dispersion model of the first-order adsorption kinetics

表2 一级吸附动力学对流-弥散模型对 SrCl₂ 示踪剂的突破曲线分析及对比

Table 2 Results and comparison of breakthrough curves analysis of SrCl₂ tracer by the first-order kinetic adsorption convection-dispersion model

引用模型	SrCl ₂ 示踪剂		
	$10^{13}D_m^e / (m^2 \cdot s^{-1})$	$10^5 F_t$	$10^3 K_d / (m^3 \cdot kg^{-1})$
线性吸附的对流-弥散模型	2.86	3.62	0.01
本工作的一级吸附动力学 对流-弥散模型	4.80 ± 0.31	6.07 ± 0.39	0.32
文献[28]报道结果	0.32~1.7	1.0~20.0	1.4~13.3

再通过线性拟合四种不同电压下的 D^e 值, 结果示于图5。如图5所示, 以式(17)估算得到无电场作用下的 D_m^e 为 $(4.80 \pm 0.31) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 与 Li 等[20]应用线性吸附对流-弥散模型估算得到的 D_m^e 值相近。Yamaguchi 等[28]的研究结果指出, 其研究所选用的岩石样品孔隙度为 $(0.68 \pm 0.03)\%$, 相较于 Li 等[20]所用岩石样品, 存在不同的孔隙特征。孔隙度作为影响核素传输特性的关键参数, 其差异需在数学模型的应用与解释中被充分考虑。因此, Yamaguchi 等[28]提供的核素迁移相关参数范围对理解不同孔隙度下花岗岩中的核素迁移行为仅作为有益参考。文献[20, 29]报道 Sr^{2+} 的 D_m 为 $7.91 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 采用式(14)计算得到 F_t 为 $(6.07 \pm 0.39) \times 10^{-5}$, 在文献[28]报道的合理范围内。值得注意的是, Li 等[20]以线性吸附对流-弥散模型估算无电

场作用下 Sr^{2+} 的 D_m^e 是求 2、3、4 V 电压下 D^e 的平均值。而在本研究中, 以一级吸附动力学对流-弥散模型分别获取 1、2、3、4 V 下的 D^e 值, 通过线性回归分析估算得到 Sr^{2+} 在无电场作用下的 D_m^e 。本研究实验数据较多, 一级吸附动力学对流-弥散模型相较线性吸附对流-弥散模型拟合效果更好, D_m^e 参数获取方式更可靠。这一比较揭示了一级吸附动力学对流-弥散模型解析中强吸附核素在完整花岗岩中迁移行为更具准确性和有效性。

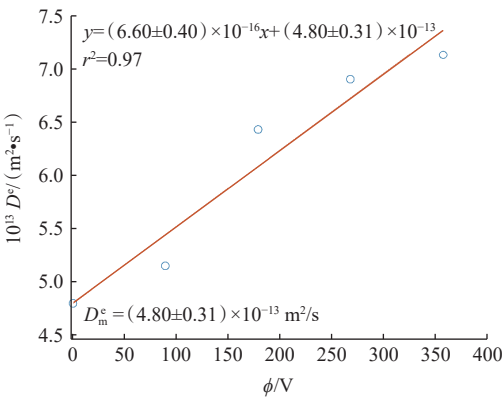


图5 线性回归分析 Sr^{2+} 在无电场作用下的 D_m^e
Fig. 5 Linear regression analysis of D_m^e of Sr^{2+} in absence of an electric field

线性吸附对流-弥散模型分析 Sr^{2+} 的电迁移实验数据[20]时, 由于对阻滞因子和吸附分配系数的恒定假设, 可能未充分考虑一级吸附速率系数对扩散的影响, 而忽略了动态吸附机制的贡献, 并不能提供较准确的核素迁移参数结果值。一级吸附动力学对流-弥散模型分析 Sr^{2+} 的电迁移实验数据[20]时, 引入一级吸附速率系数 β 对线性吸附对流-弥散模型进行校正, 调整其他参数, 例如线性吸附中的阻滞因子, 以适应新的动力学模型。应用一级吸附动力学对流-弥散模型计算四个不同电压下 K_d 的平均值, 得到无电场作用下的 K_d 值为 $3.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。同时, 基于一级吸附动力学对流-弥散模型计算 Sr^{2+} 在四个不同电压条件下的平均 β 值, 并据此估算出无电场作用下的 β 值为 $2.56 \times 10^{-1}/\text{h}$, 进一步估算得出 Sr^{2+} 在无电场作用下的 β/K_d 为 $8 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。Wen 等[30]的研究与本研究结果相似, 均表明 Sr^{2+} 的有效扩散系数比 D 大。此外, 两项基于吸附动力学的研究[30]均表明, Sr^{2+} 在花岗岩中的吸附速率显著高于其扩散速率, 表明其在花岗岩内部的吸附过程主要受限

于向内部孔隙结构中的扩散,从而说明扩散机制在该吸附过程中起主导作用。Wen 等^[30]的研究进一步指出,在无电场作用下, Sr^{2+} 的解吸和吸附之间的差异较 I 更小,揭示了 Sr^{2+} 主要以离子交换的形式吸附于花岗岩孔隙表面,而非完全不吸附状态。因此,以一级吸附动力学对流-弥散模型可以更合理地解释 Sr^{2+} 在花岗岩中的迁移机制。

5 结 论

本工作得到如下初步结论:

(1) 针对完整花岗岩的放射性核素电迁移实验,建立了吸附动力学对流-弥散的多重耦合模型;

(2) 对新模型的解析解和敏感性分析表明,新模型相对于其他模型更具有普适性,不管是对于中强吸附核素还是弱吸附核素,均能够很好地解释核素离子在完整花岗岩岩芯当中的核素迁移机理,尤其是动态吸附机制对核素迁移行为的影响;

(3) 本工作模型估算 D_m^e 值较线性吸附的对流-弥散模型得到的迁移参数结果误差更小,结果更可靠,这对于高放射性废物地质处置库的设计和安全评估尤为重要。

该模型能有效地利用处置库现场电迁移实验数据获取核素迁移的关键参数,为高放废物处置库安全评价提供更为准确的研究方法。然而,一级吸附动力学对流-弥散模型由于使用少量电迁移实验数据进行拟合分析,在数据分析过程中可能会产生较大的误差影响,在不久的将来,将引入集合卡尔曼滤波对实验数据和模型得到的评价参数进行校正,以得到更适合实际应用的关键评价参数。

参考文献:

- [1] 叶奇蓁. 开创中国核能现代化发展[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 1-2.
- [2] 王驹, 苏锐, 陈亮, 等. 中国高放废物地质处置地下实验室场址筛选[J]. 世界核地质科学, 2022, 39(1): 1-13.
- [3] Boyle C H, Meguid S A. Mechanical performance of integrally bonded copper coatings for the long term disposal of used nuclear fuel[J]. *Nucl Eng Des*, 2015, 293: 403-412.
- [4] Vomvoris S, Claudel A, Blechschmidt I, et al. The Swiss radioactive waste management program: brief history, status, and outlook[J]. *J Nucl Fuel Cycle Waste Technol*, 2013, 1(1): 9-27.
- [5] Yim M S. Geological barriers for disposal of nuclear waste[M]//Nuclear Waste Management. Dordrecht: Springer Netherlands, 2021: 461-500.
- [6] Yu H, Lu C, Chen W, et al. Law of nuclide migration in clayey rocks considering diffusion and fluid transport[J]. *Front Earth Sci*, 2022, 10: 927232.
- [7] Olhoeft G R. Electrical properties of granite with implications for the lower crust[J]. *J Geophys Res*, 1981, 86(B2): 931-936.
- [8] Skagius K, Svedberg G, Neretnieks I. A study of strontium and cesium sorption on granite[J]. *Nucl Technol*, 1982, 59(2): 302-313.
- [9] Ikonen J, Voutilainen M, Söderlund M, et al. Sorption and diffusion of selenium oxyanions in granitic rock[J]. *J Contam Hydrol*, 2016, 192: 203-211.
- [10] Nilsson K, Byegård J, Selnert E, et al. Äspö hard rock laboratory: long term sorption diffusion experiment (LTDE-SD) results from rock sample analyses and modeling, R-10-68[R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company(SKB), 2010.
- [11] Löfgren M, Neretnieks I. Formation factor logging by electrical methods comparison of formation factor logs obtained *in situ* and in the laboratory[J]. *J Contam Hydrol*, 2003, 61(1-4): 107-115.
- [12] Li X, Meng S, Puhakka E, et al. A modification of the electromigration device and modelling methods for diffusion and sorption studies of radionuclides in intact crystalline rocks[J]. *J Contam Hydrol*, 2020, 231: 103585.
- [13] Zhang X, Ma F, Dai Z, et al. Radionuclide transport in multi-scale fractured rocks: a review[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127550.
- [14] Du Z, Dai Z, Yang Z, et al. Uncertainty and sensitivity analysis of radionuclide migration through fractured granite aquifer[J]. *J Environ Radioact*, 2022, 255: 107020.
- [15] Jia S, Dai Z, Yang Z, et al. Uncertainty quantification of radionuclide migration in fractured granite[J]. *J Clean Prod*, 2022, 366: 132944.
- [16] Jia S, Dai Z, Zhou Z, et al. Upscaling dispersivity for conservative solute transport in naturally fractured media[J]. *Water Res*, 2023, 235: 119844.
- [17] Hu Y, Xu W, Zhan L, et al. Quantitative characterization of solute transport in fractures with different surface roughness based on ten Barton profiles[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(12): 13534-13549.
- [18] Puukko E, Lehto J, Lindberg A, et al. Electromigration experiments for studying transport parameters and sorption of cesium and strontium on intact crystalline rock[J]. *J*

- [Contam Hydrol](#), 2018, 217: 1-7.
- [19] Meng S, Li X, Siitari-Kauppi M, et al. Development and application of an advection-dispersion model for data analysis of electromigration experiments with intact rock cores[J]. [J Contam Hydrol](#), 2020, 231: 103618.
- [20] Li X, Sammaljärvi J, Meng S, et al. Diffusion and sorption studies of Cs, Sr and Co in intact crystalline rock[J]. [Minerals](#), 2022, 12(2): 231.
- [21] Appelo C A J. Solute transport solved with the Nernst-Planck equation for concrete pores with 'free' water and a double layer[J]. [Cem Concr Res](#), 2017, 101: 102-113.
- [22] Han K, Guo X, Wang X, et al. The electrical conductivity of granite: the role of hydrous accessory minerals and the structure water in major minerals[J]. [Tectonophysics](#), 2023, 856: 229857.
- [23] Neretnieks I. Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation?[J]. [J Geophys Res](#), 1980, 85(B8): 4379-4397.
- [24] Soler J M, Landa J, Havlova V, et al. Comparative modeling of an *in situ* diffusion experiment in granite at the Grimsel Test Site[J]. [J Contam Hydrol](#), 2015, 179: 89-101.
- [25] Tang D H, Frind E O, Sudicky E A. Contaminant transport in fractured porous media: analytical solution for a single fracture[J]. [Water Resour Res](#), 1981, 17(3): 555-564.
- [26] de Hoog F R, Knight J H, Stokes A N. An improved method for numerical inversion of Laplace transforms[J]. [SIAM J Sci Stat Comput](#), 1982, 3(3): 357-366.
- [27] Atkins P, de Paula J. Elements of physical chemistry[M]. 5th ed. New York: Oxford University Press, 2009.
- [28] Yamaguchi T, Sakamoto Y, Senoo M. Consideration on effective diffusivity of strontium in granite[J]. [J Nucl Sci Technol](#), 1993, 30(8): 796-803.
- [29] Haynes W M, Lide D R, Bruno T J. CRC handbook of chemistry and physics[M]. UK: Taylor & Francis Group, 2014.
- [30] Wen R Y, Gao H C, Wang X Y, et al. Diffusion of fission fragment nuclides in granite[J]. [Radiochim Acta](#), 1997, 76(3): 137-142.