

^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中 迁移实验及模拟研究

王瑞青, 陈 超, 谢 添, 陈文杰, 朱 君*

中国辐射防护研究院 核环境科学研究所, 山西 太原 030006

摘要: 采用加压的方式, 利用动态柱实验方法, 通过 ^3H 、 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的穿透曲线, 研究了 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的迁移规律, 获得 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的迁移参数。实验中控制流速为 1 mL/h, ^3H 总活度为 10^4 Bq, 迁移实验进行了 120 h, ^3H 浓度峰值出现在 8.0 h, 活度浓度峰值为 213.4 kBq/L, 穿透曲线无明显拖尾现象; ^{90}Sr 总活度为 5×10^4 Bq, 迁移实验进行了 132 d, ^{90}Sr 浓度峰值出现在 27.4 d, 活度浓度峰值为 46.26 kBq/L, 浓度下降阶段呈现明显的拖尾现象。利用数值模拟方法, 基于 ^3H 的穿透曲线计算得到微风化二长花岗岩的垂向弥散度为 3.03 cm; 对比了平衡模型、双点吸附模型、两区模型、双点吸附两区模型四种模型下 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的迁移拟合结果, 发现四种模型拟合结果相差较大, 其中双点吸附两区模型通过引入非流动区含水量、溶质交换一级速率系数、非平衡吸附一级速率系数等参数能够更好地描述核素在微风化二长花岗岩介质迁移过程中的拖尾现象。结果表明: ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的吸附分配系数为 1.23 mL/g, 溶质交换一级速率系数为 0.227 /d, 非平衡吸附一级速率系数为 0.118 /d。

关键词: 核素迁移; 花岗岩; 非平衡吸附; 双点吸附两区模型; 一级速率系数; ^{90}Sr

中图分类号: X591

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0258-06

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0258

Experiment and Simulation Study on Migration of ^{90}Sr in Weakly Weathered Granite

WANG Rui-qing, CHEN Chao, XIE Tian, CHEN Wen-jie, ZHU Jun*

Department of Nuclear Environmental Science, China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China

Abstract: In this experiment, the migration of ^{90}Sr in the weakly weathered granite was studied by using the penetration curve of ^3H and ^{90}Sr with the method of dynamic column experiment. The migration parameters of ^{90}Sr in the weakly weathered granite were obtained. The flow rate was set at 1 mL/h during the test. With 10^4 Bq ^3H , the migration test has been carried out for 120 h. The peak activity concentration appears at 8.0 hour, with the peak activity concentration of 213.4 kBq/L, and the penetration curve of ^3H has no obvious tailing phenomenon. With 5×10^4 Bq ^{90}Sr , the migration test has been carried out for 132 d. The peak activity concentration appears on 27.4 day, with the peak activity concentration of 46.26 kBq/L, and the concentration of ^{90}Sr shows an obvious tailing phenomenon in the decreasing stage. By means of

收稿日期: 2023-06-21; 修订日期: 2024-05-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806604)

* 通信联系人: 朱 君

numerical simulation, the vertical dispersion of weakly weathered granite is 3.03 cm. By comparing the fitting results of ^{90}Sr in weakly weathered granite under the following four models: equilibrium model, two-site sorption model, dual-porosity model, and dual-porosity model with two-site sorption, it is found that the fitting results of the four models are quite different. Dual-porosity model with two-site sorption can better explain the non-equilibrium adsorption phenomenon during the migration of nuclides in the weakly weathered granite by introducing the water content in the non-moving region, the first-order rate coefficient of solute exchange and the first order rate coefficient of non-equilibrium adsorption. The results show that distribution coefficient of ^{90}Sr in weakly weathered granite is 1.23 mL/g, the first order rate coefficient of solute exchange is 0.227 /d, and the first order rate coefficient of non-equilibrium adsorption is 0.118 /d.

Key words: nuclide migration; granite; non-equilibrium adsorption; dual-porosity model with two-site sorption; first order rate coefficient; ^{90}Sr

“十四五”核电产业发展规划中明确指出:至2025年,我国核电运行装机容量达到7000万千瓦,在建装机容量约5000万千瓦。随着核电的快速发展,放射性废物的处理已成为核电行业发展极为重要的一环。目前,对于放射性废物的处置国际上比较公认可靠的方法是地质处置^[1],在工程屏障的基础上利用深达数百米至近千米的天然地质屏障永久存放、隔离放射性废物^[2]。随着时间推移,一旦地质处置库中的工程屏障失效后,天然地质体必将成为阻隔放射性废物的最后屏障。

花岗岩体是我国高放废物处置库场址最优选的天然地质屏障体。国内目前针对花岗岩介质中放射性核素迁移规律的研究主要分为两种:(1)以花岗岩薄片(厚度为3~5 mm)为载体研究基质域中放射性核素分子扩散过程,以人工贯穿单裂隙研究放射性核素在裂隙域中的对流-弥散过程^[3-5];(2)通过人工将花岗岩研磨至颗粒状,利用有机玻璃柱填充后开展迁移实验^[6]。深层花岗岩是裂隙发育极少的微风化火成岩体,呈块状发育,地下水可通过微风化岩体内部极微小的成岩裂隙或岩体间的构造裂隙流动,因此采用尺寸较小的薄片、贯穿单裂隙或者研磨至颗粒的方法都无法准确模拟地质处置场中放射性核素在花岗岩体中的迁移过程。

^{90}Sr 作为放射性废物中的关键核素之一,在花岗岩中的吸附行为受到多种因素的影响,如pH值、温度、离子强度以及共存离子等。随着pH值的增加、温度的升高, ^{90}Sr 在花岗岩表面的吸附量会增加, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等二价阳离子会竞争花岗岩表面的吸附位点。 ^{90}Sr 在花岗岩上的吸附机制主要包括表面配位、内层配位和离子交换等机制。

目前国内关于开展 ^{90}Sr 迁移特性研究的介质主要集中在第四系黏土、粉质黏土、细砂、回填土等介质上^[7-11],而对于 ^{90}Sr 在放射性废物处置空间外围的其他基岩地质体(花岗岩等)中迁移特性的研究并不常见。基于以上情况,本工作拟以实际钻孔中微风化二长花岗岩柱为实验材料,开展 ^3H 、 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中迁移实验研究,并利用数值模拟方法计算 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的迁移参数,为放射性废物地质处置环境影响评价提供参数支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

微风化浅肉红色二长花岗岩,取自中国东部某地区野外钻孔中,干密度和体积含水量分别为 2.53 g/cm^3 、1.27%,将直径90 mm($\phi=90\text{ mm}$)的花岗岩岩柱切割为80 mm长($L=80\text{ mm}$)的花岗岩柱作为样品,两端打磨光滑。所用花岗岩主要化学成分为 SiO_2 ,主要矿物成分为斜长石、钾长石、石英,其主要化学成分及矿物成分列入表1。

1.2 实验装置和仪器

花岗岩体的渗透系数很小,地下水在其中的渗流速度非常小,实验室内通过提高水位的常用注水方法并不适用,为了达到实验目的及加快实验周期,本工作采用加压的方式开展实验,其具体实验装置示于图1。

HIDEX 300SL型液体闪烁计数器,芬兰HIDEX公司。

1.3 实验步骤

(1) 压力设置

由于实验介质微风化二长花岗岩为低渗透性

表1 实验介质化学成分及矿物成分

Table 1 Chemical composition and mineral composition of test medium

化学成分/矿物成分	质量分数/%	化学成分/矿物成分	质量分数/%
SiO ₂	74.87	TiO ₂	0.167
Al ₂ O ₃	13.4	P ₂ O ₅	0.031
Fe ₂ O ₃	1.31	FeO	0.5
MgO	0.223	石英	28
CaO	0.687	斜长石	40
Na ₂ O	4.21	钾长石	27
K ₂ O	4.63	伊利石	3
MnO	0.025	角闪石	2

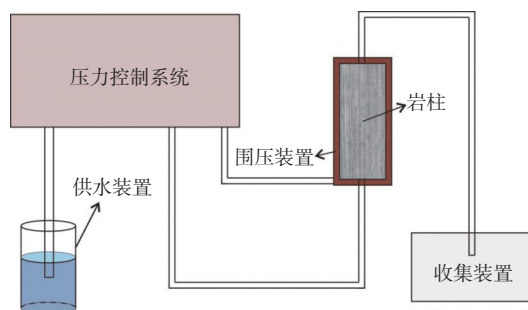


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of test device

岩石,需采用加压方式开展核素迁移实验,为保证施加的围压与驱动压力不会破坏实验介质内部结构,实验压力控制在实验介质抗压强度的一半以内(<33.5 MPa),以防止长时间加压过程破坏岩石内部结构。

(2) 渗流特性实验

花岗岩体为低渗透性介质,地下水在低渗透介质里的渗流存在启动水力梯度^[12]。为了获取实验岩样的渗透系数,利用逐级递增法^[13]开展微风化二长花岗岩中渗流规律实验。将饱和岩芯放入增压驱动设备中,通过逐渐加压的方式施加垂直驱动压力,从0.5 MPa起开始,定期测量出水口流出液的体积,当流出液体积维持稳定后增加驱动压力,施加岩芯的围压保持在高于驱动压力的3~5 MPa,以防止渗流过程中水流从边壁窜流。渗流实验中微风化二长花岗岩的渗流曲线结果示于图2。由图2可知:在实验压力范围内(0.5~16 MPa),地下水在微风化二长花岗岩中的渗流表现出线性规律,无明显的启动压力,根据渗流曲线计算出的微风化二长花岗岩的渗透系数为 1.37×10^{-4} cm/d。结合花岗岩介质来源区域地下水

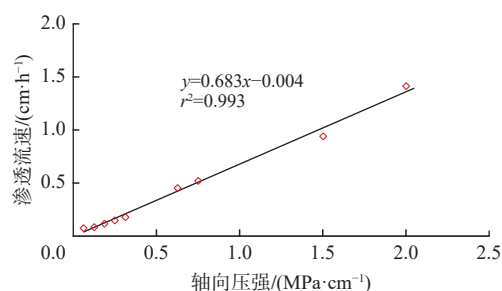


图2 渗流曲线

Fig. 2 Seepage curve

流速数据,选取2.5 MPa开展实验,控制流速为1 mL/h。

(3) 核素迁移实验

正式开展核素迁移实验前,对花岗岩柱体开展示踪实验,以获得花岗岩柱的垂向弥散度等核素迁移参数。示踪剂选择无吸附作用的³H,采用瞬时注入方式,总活度为 1.00×10^4 Bq,定期收集顶部流出液并测量体积,用液体闪烁器测量³H的活度,得到³H的穿透曲线。⁹⁰Sr核素迁移实验同样采用瞬时注入的方式,总活度 5.00×10^4 Bq,定期收集顶部流出液并测量体积,用液体闪烁器测量⁹⁰Sr的活度,得到⁹⁰Sr的穿透曲线。

2 实验结果

开展核素迁移实验,获得了³H及⁹⁰Sr的穿透曲线,结果示于图3。由图3可知:³H活度浓度峰值为213.4 kBq/L,出现在实验前期约8.0 h处,此后活度浓度迅速减小,无明显拖尾现象;⁹⁰Sr活度浓度峰值为46.26 kBq/L,出现在约27.4 d处,随后⁹⁰Sr活度浓度缓慢降低,具有很明显的拖尾现象,到实验结束时流出液仍具有较低的活度浓度,拖尾现象表明了⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩的迁移过程中的吸附作用表现出非平衡吸附的特性。

3 核素迁移模拟

3.1 核素迁移模型

20世纪中叶,基于质量守恒原理和连续性原理上推导建立的对流-弥散方程(CDE)已经成为经典的溶质运移机理模型^[14]。目前基于CDE方程应用于核素迁移的数学模型中最简易的是平衡吸附模式,该模型中核素的吸附/解吸行为瞬时完成或者在实验周期内达到吸附/解吸平衡,但该模式无法用来解释在实际迁移实验结果中所出现的非对称峰及拖尾现象^[15-16]。为了解释复杂非

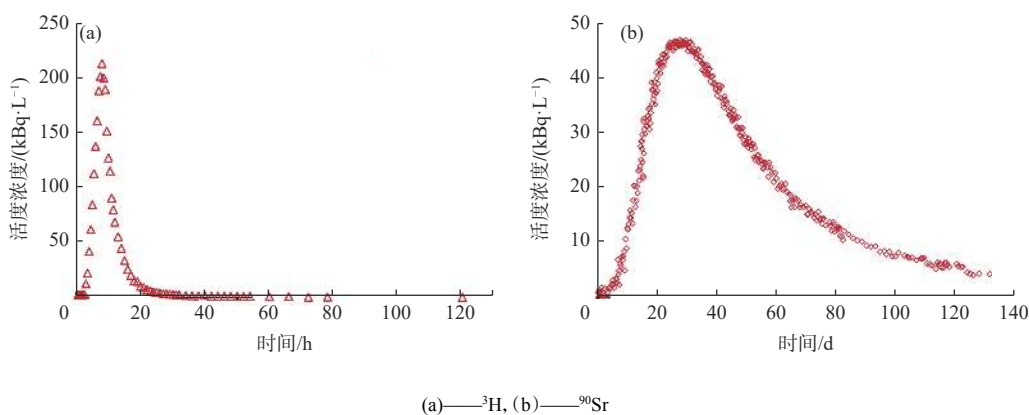


图3 核素穿透曲线

Fig. 3 Nuclide penetration curves

对称和拖尾现象,通常利用非平衡吸附模式(例如双点吸附模型^[17]、两区模型^[18]等)来解释核素的迁移行为。

应用 HYDRUS-1D 软件分别建立平衡模型、双点吸附模型(化学非平衡)、两区模型(物理非平衡)、双点吸附两区模型(物理及化学非平衡)4种核素迁移一维垂直数值模型。其中双点吸附模型考虑到了溶质迁移过程中吸附速率的问题;两区模型将介质分为流动区和非流动区,考虑到了流动区与非流动区溶质交换速率;双点吸附两区模型则是既考虑到了溶质迁移过程中吸附速率又考虑到了流动区与非流动区溶质交换速率。其中双点吸附模型数学表达式为:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \frac{\partial c}{\partial z} - \rho \frac{\partial s^e}{\partial t} - \rho \frac{\partial s^k}{\partial t} - \lambda c \\ s^e = K_d c \\ \rho \frac{\partial s^k}{\partial t} = \omega \rho [(1 - f_m) K_d c - s^k] \end{cases} \quad (1)$$

其中: c 为溶解相活度浓度, Bq/cm^3 ; s^e 、 s^k 为平衡吸附相、非平衡吸附相的比活度, Bq/g ; ω 为溶解相与非平衡吸附相之间的一级速率系数, d^{-1} ; f_m 为平衡吸附位点的比例; t 为核素迁移时间, d ; z 为垂向迁移距离, cm ; D 为垂向弥散系数, cm^2/d ; q 为渗透流速, cm/d ; ρ 为容重, g/cm^3 ; K_d 为平衡时的吸附分配系数, cm^3/g ; λ 为衰变常数, d^{-1} 。

两区模型的数学表达式为:

$$\begin{cases} \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + f_e \rho \frac{\partial s_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - q_m \frac{\partial c_m}{\partial z} - \alpha(c_m - c_{im}) - \lambda c \\ \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} + (1 - f_e) \rho \frac{\partial s_{im}}{\partial t} = \alpha(c_m - c_{im}) \\ s_m = K_d c_m \end{cases} \quad (2)$$

其中: c_m 、 c_{im} 为可流动区、非流动区溶解相活度浓度, Bq/cm^3 ; s_m 、 s_{im} 为可流动区、非流动区吸附相的比活度, Bq/g ; θ_m 、 θ_{im} 为可流动区、非流动区的含水量, cm^3/cm^3 ; f_e 为与流动水接触的吸附位点的比例; α 为可流动区与非流动区溶质交换一级动力学系数, d^{-1} ; D_m 为可流动区垂向弥散系数, cm^2/d ; q_m 为可流动区渗透流速, cm/d 。

双点吸附两区模型的数学表达式为:

$$\begin{cases} \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + f_e \rho \frac{\partial s_m^e}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - q_m \frac{\partial c_m}{\partial z} - \alpha(c_m - c_{im}) - \omega(s_{m,e}^k - s_m^k) \\ \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} + (1 - f_e) \rho \frac{\partial s_{im}}{\partial t} = \alpha(c_m - c_{im}) \\ s_m^e = f_m K_d c_m \\ s_{m,e}^k = (1 - f_m) K_d c_m \end{cases} \quad (3)$$

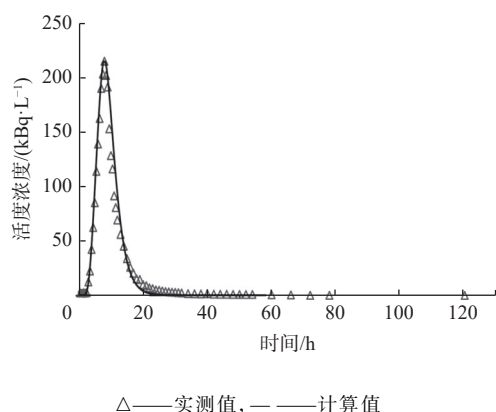
其中: s_m^e 、 s_m^k 为可流动区平衡吸附相、非平衡吸附相的比活度, Bq/g ; $s_{m,e}^k$ 为可流动区非平衡吸附相在平衡状态下吸附相的比活度, Bq/g 。

3.2 弥散度拟合

基于平衡模型建立一维垂直数值模型,计算得到示踪剂 ^3H 的穿透曲线,将计算值与实测示踪剂迁移数据进行拟合,结果示于图4,根据拟合程度求得实验尺寸($\phi=90\text{ mm}$, $L=80\text{ mm}$)下的微风化二长花岗岩介质的弥散度为3.03 cm。

3.3 ^{90}Sr 迁移参数模拟及不同模型模拟结果对比

分别用平衡模型、双点吸附模型、两区模型和双点吸附两区模型4种核素迁移一维垂直数值模型,计算 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中的穿透曲线,将其与实测穿透曲线进行拟合,结果示于图5,根据拟合结果分别计算不同模型下 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中迁移的拟合参数,结果列入表2。



△——实测值, ————计算值

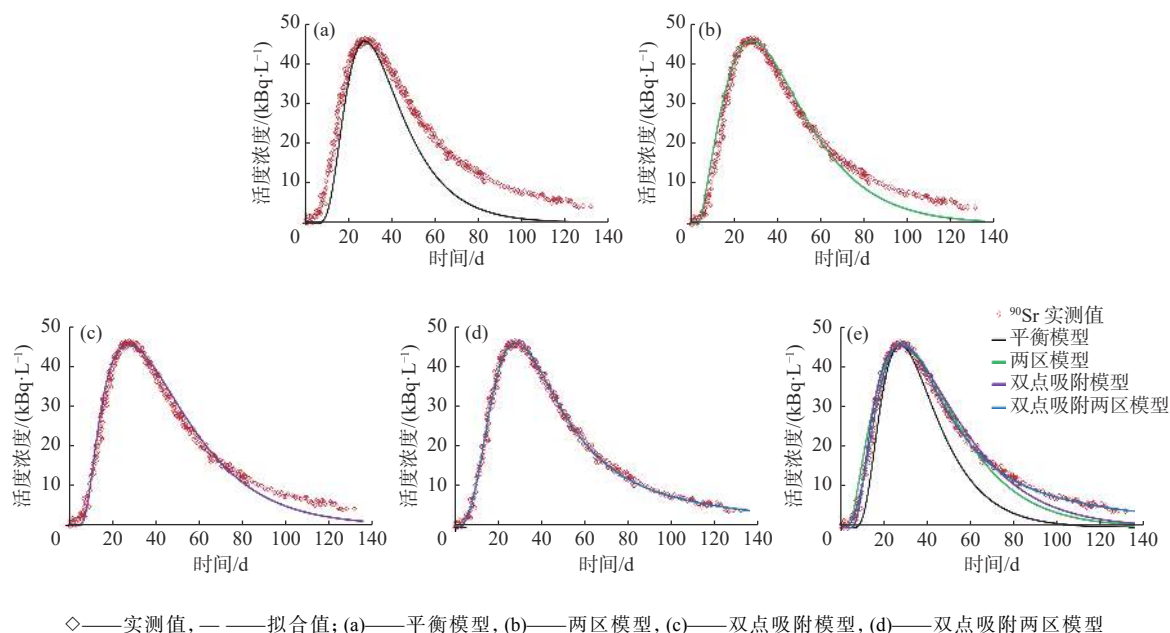
图4 示踪剂³H活度浓度拟合计算

Fig. 4 Fitting plot of tracer ³H activity concentration

由图5和表2可知:4种模型的计算结果中,平衡模型计算出的⁹⁰Sr穿透曲线呈明显的对称性,无明显拖尾现象,无法描述在实际过程中⁹⁰Sr浓度上升和下降阶段的变化过程,其拟合得到⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中迁移的吸附分配系数 K_d 为0.530 mL/g;双点吸附模型考虑到了非平衡吸附速

率问题,该模型计算出的⁹⁰Sr穿透曲线能较好地模拟⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中的迁移过程,但无法较好描述实测浓度在80 d之后的拖尾现象,其拟合得到⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中迁移的 K_d 为0.584 mL/g;两区模型考虑到了花岗岩介质的裂隙流特点,该模型计算出的⁹⁰Sr穿透曲线也能较好地模拟⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中的迁移过程,但无法较好描述实测浓度在70 d之后的拖尾现象,其拟合得到⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中迁移的 K_d 为0.559 mL/g;双点吸附两区模型在考虑到了花岗岩介质的裂隙流特点之上又考虑到了裂隙流过程中的非平衡吸附速率问题,该模型能很好地模拟⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中的迁移过程,能够描述实测浓度过程中浓度上升过程及下降过程中的变化过程,其拟合得到⁹⁰Sr在微风化二长花岗岩中迁移的 K_d 为1.23 mL/g。

4种模型拟合效果比较如下:双点吸附两区模型>双点吸附模型>两区模型>平衡模型。这是



◇——实测值, ————拟合值; (a)——平衡模型, (b)——两区模型, (c)——双点吸附模型, (d)——双点吸附两区模型

图5 不同模型⁹⁰Sr活度浓度拟合(a—d)及对比(e)

Fig. 5 Fitting(a-d) and comparison(e) of ⁹⁰Sr activity concentration in different models

表2 不同模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of different models

模型种类	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	α/d^{-1}	ω/d^{-1}	θ_m	f_c	f_m
平衡模型	0.530					
双点吸附模型	0.584		0.155			0.655
两区模型	0.559	0.242		0.008	0.420	
双点吸附两区模型	1.23	0.227	0.118	0.004	0.421	0.025

因为双点吸附两区模型不仅考虑到了花岗岩中裂隙流特点而且考虑到了吸附位点与水流接触比例、非平衡吸附速率及平衡吸附位点比例等各种因素,该模型能很好地描述核素在裂隙介质迁移过程中的非平衡吸附问题。

4种模型拟合得到 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩中迁移的吸附分配系数为 $0.530\sim 1.23\text{ mL/g}$,平衡模型、双点吸附模型、两区模型计算出的 K_d 值相差不大,而双点吸附两区模型计算出的 K_d 值是前三种模型的两倍以上。

4 结 论

利用加压装置开展 ^3H 、 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩柱($\phi=90\text{ mm}$, $L=80\text{ mm}$)中的迁移实验,研究 ^{90}Sr 在微风化花岗岩中的迁移规律,得出以下结论:

(1)利用 ^3H 迁移数据计算得到了实验尺寸微风化二长花岗岩柱的弥散度为 3.03 cm ;

(2)对比了平衡模型、吸附双点吸附模型、两区模型、双点吸附两区模型4种模型对 ^{90}Sr 迁移数据的拟合结果,发现双点吸附两区模型通过引入非流动区含水量、溶质交换一级速率系数、非平衡吸附一级速率系数等参数能够更好地描述核素在花岗岩裂隙介质中迁移过程中的拖尾现象;

(3)得到了 ^{90}Sr 在微风化二长花岗岩介质迁移过程中的吸附分配系数为 1.23 mL/g ,溶质交换一级速率系数为 $0.227/\text{d}$,非平衡吸附一级速率系数为 $0.118/\text{d}$,这可为放射性废物处置选址过程中的环境影响评价工作提供参数支持。

参考文献:

- [1] 李露露,张秋兰,李星宇,等.高放废物深地质处置地下水数值模拟应用综述[J].水文地质工程地质,2022,49(2): 43-53.
- [2] 王驹.中国高放废物地质处置21世纪进展[J].原子能科学技术,2019,53(10):2072-2082.
- [3] 王超梅.花岗岩裂隙中放射性核素迁移试验及模拟研究[D].抚州:东华理工大学,2017.
- [4] 石云峰.钠、铜、铀在花岗岩裂隙中的迁移模拟研究[D].抚州:东华理工大学,2016.
- [5] 苏锐.花岗岩体中核素迁移特性研究[D].北京:核工业北京地质研究院,2001.
- [6] 刘德军,范显华,章英杰,等.粉碎型花岗岩的弥散度测定[J].核化学与放射化学,2004,26(2):108-113.
- [7] 朱君,邓安嫦,石云峰,等.不同质地土壤对核素Sr-90阻滞及迁移的影响[J].安全与环境学报,2018,18(1):330-334.
- [8] 刘东旭,司高华,李哲,等.非均质条件下铀迁移的反向随机模拟[J].原子能科学技术,2017,51(4):609-616.
- [9] 李洋,张艾明,陈海龙,等. ^{90}Sr 在北方几种典型土壤包气带中的迁移[C]//第七届废物地下处置学术研讨会论文集.北京:中国原子能出版社,2018:327-330.
- [10] 谢玉娟.双重屏障回填土中 ^{90}Sr 的迁移规律研究[J].化工管理,2013(8):156-157.
- [11] 朱欢.核素在包气带中迁移的数值模拟研究[D].西安:长安大学,2010.
- [12] Hansbo S. Consolidation of clay with special reference to influence of vertical sanddrains[J]. Proceedings of the Swedish Geotechnical Society, 1960, 18: 160-173.
- [13] Ito D, Akaku K, Okabe T, et al. Measurement of threshold capillary pressure for seal rocks using the step-by-step approach and the residual pressure approach[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 5211-5218.
- [14] 李韵珠,李保国.土壤溶质运移[M].北京:科学出版社,1998.
- [15] Levy M, Berkowitz B. Measurement and analysis of non-Fickian dispersion in heterogeneous porous media[J]. J Contam Hydrol, 2003, 64(3-4): 203-226.
- [16] 李三奇,叶祖洋,胡英涛,等.岩体粗糙裂隙几何特征对其溶质运移特性的影响[J].水动力学研究与进展A辑,2023, 38(1):88-96.
- [17] 赵颖,梁冰,薛强,等.土壤水环境中污染物运移双点吸附解吸动力学模型[J].岩土力学,2007,28(12):2574-2578.
- [18] 高光耀,冯绍元,马英,等.考虑弥散尺度效应的一维反应性溶质运移两区模型及应用[J].水利学报,2011,42(6): 631-640.