

存在表面络合作用情况下地下水中 U(VI) 运移耦合模拟

刘 奇¹, 谢水波^{1,2*}, 张晓健², 胡 轶¹, 谢 燕¹

(1. 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 由于地下水系统中, 孔隙介质比表面积大, 研究核素运移时应该考虑发生在固-液表面上的化学反应. 表面络合理论能很好地描述固-液界面上发生的化学反应, 解释固-液界面吸附作用. 本文研究了存在表面络合吸附作用情况下地下水中核素 U(VI) 的运移情况, 并以我国南方某尾矿库为例成功实现了对浅层地下水中核素 U(VI) 运移的数值模拟. 研究表明, 在模拟固-液比相对较大的地下水系统中溶质运移规律时, 考虑表面络合作用是必要的; 在该研究区内表面络合吸附作用与 pH 值呈非线性关系, 当 pH 为 6~7 时, 孔隙介质表面对 U(VI) 吸附量较大, 且 pH 为 6 时地下水中 U(VI) 浓度达到最低.

关键词: 表面络合; 核素; 地下水; 数值模拟

中图分类号: X837 **文献标识码:** A

Simulation of Uranium(VI) Migration in Groundwater
Considered Adsorption of Surface ComplexationLIU Qi¹, XIE Shui-bo^{1,2*}, ZHANG Xiao-jian², HU Yi¹, XIE Yan¹

(1. School of Urban Construction, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The hydrogeochemical reaction taking place on surface of porous media, which has huge specific surface area, should been taken into account in the simulation of radionuclide migration in groundwater. Surface complexation is one of successful theories to interpret mechanism of adsorption occurring on surface of solid phase and liquid phase. In this paper, the uranium(VI) migration in groundwater of one uranium mill-tailing site in southern China had been simulated using solute reaction-transport numerical model which coupled surface complexation model. The results indicate that surface complexation model is more suitable for simulation in porous media of groundwater system which has great solid-liquid ration. And the results also display that the surface complexation is a nonlinear

收稿日期: 2007-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10475038, 10375029); 国家出国留学基金资助项目(2001-3048)

作者简介: 刘 奇(1981-), 男, 湖南常德人, 南华大学城市建设学院硕士研究生. 主要研究方向: 水环境模拟与风险评估、水处理理论与技术. * 通讯作者.

function of pH, reaching a maximum under neutral pH.

Key words: Surface complexation; Radionuclide; Groundwater; Numerical simulation

地下水系统中孔隙介质固-液界面上发生的化学反应是影响核素运移的重要因素之一。描述核素运移过程中吸附与解吸作用的模式通常是采用 Langmuir、Freundlich 和 Henry 等吸附等温线方程。多数情况下仅考虑各种溶质的浓度,在模拟结果中有时出现化学、热力学难以解释的现象,尤其是解释固-液界面上的化学反应现象。表面络合模型则考虑 pH 值、溶液离子强度、液相络合作用、多吸附剂表面不同吸附点的络合性等综合因素,采用双电层理论,从而能比较准确的预测不同热力学条件下的吸附行为,反映固-液界面物理化学反应的规律。本文考虑表面络合作用与其他地球化学反应对核素运移的影响,采用水文地球化学模拟软件 PHREEQC-II,以我国南方某尾矿库浅层地下水中 U(VI) 的运移为例进行了研究。

1 表面络合理论

表面络合理论认为界面上与 OH^- 、 H^+ 和金属离子的结合属于表面络合反应,对于水合氧化物的分散稳定性中专属作用采用配位化学的处理方法,吸附量可由类似液相络合平衡的方式来表达^[1]。表面络合吸附理论最初主要是针对河流、湖泊沉积物提出来的,由于多孔介质的地下水系统中固-液比相对更大,借用表面络合理论进行刻画更合适。

表面络合理论将固体表面看成一种聚合酸与溶液中金属离子或配位体发生表面络合反应,存在相应的络合常数。与溶液中的反应区别在于界面电荷作用,在质量作用的表达形式上表面络合作用比液相络合作用多了一个静电项 $e^{-zF\Phi/RT}$,表面络合吸附作用的表现常数 K^s 可表示为:

$$K^s = K^{\text{int}} (e^{-F\Phi/RT})^z \quad (1)$$

式中, K^{int} 为表面电荷为零时固有的表面常数; $e^{-F\Phi/RT}$ 称为 Boltzmann 因子,无因次; Φ 为吸附表面电位, V; z 为离子电荷, C; F 为法拉第常数, 403 942.46 J/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为绝对温度, K。

表面络合模型以双电层理论为基础,双电层的一层假设为固定电荷或结合在固体表面上的表面电荷,另一层扩散在所接触的溶液中。表面电荷产生的原因包括表面离子优先(或不等量)溶解、表面基团直接电离、表面离子取代、特殊离子的吸

附以及特殊晶体结构等^[2]。

多数金属、金属氧化物和氢氧化物的表面呈现两性行为,表面的羟基可发生质子化和脱质子化作用产生 SOH_2^+ 和 SO^- (S 为表面)。具有两性行为的矿物表面,会随 pH 值的变化,组分 SOH_2^+ 和 SO^- 相继控制表面,表面的质子化和脱质子化反应构成了表面络合吸附模型的基础,表示为:



式中: H_s^+ 为表面上的氢离子,其值与体积容积的 H^+ 活度有关。

根据界面双电层结构的不同假设,表面络合模型可分为 3 种:恒定容量模式(CCM, constant capacitance model),扩散层模式(DLM, diffuse layer model)和三层模式(TLM, triple layer model)。这些模型都得到了成功的应用,如 Turner 采用 CCM 和 DLM 模拟了 U(VI) 的吸附行为^[3]; T P Robekto 等研究了 U(VI) 在蒙脱石表面的吸附,并进行了表面络合模拟^[4]。鉴于 DLM 模型与 CCM 和 TLM 模型相比,建模参数少,实际中应用较多^[5]。本文中选用 DLM 模型,具体建模原理详见文献[6]。

2 考虑表面络合作用的核素运移耦合模拟

在以下的工作中,综合考虑了表面络合作用及其他水文地球化学反应,利用水文地球化学模拟软件 PHREEQC-II,以我国南方某铀尾矿库为例进行 U(VI) 为目标物的溶质运移模拟,并将模拟结果与不考虑表面络合作用的表观吸附模型模拟结果进行对比分析。

2.1 表面络合作用在模拟中的实现

表面络合过程可以通过 PHREEQC-II 中非齐次质量作用方程来刻画,将表面位置摩尔平衡方程和每个表面的电荷-电势联系都包括在模型中。在 PHREEQC-II 软件中,允许多种表面、表面吸附位置类型、液相在均衡中共存,用“表面集合”表示。表面络合吸附作用通过 SURFACE, SURFACE_MASTER_SPECIES 和 SURFACE_SPECIES 三个数据块来实现。SURFACE 数据块用来确定表面层集合的物质数量、组分以及其他特征参数,用于表面初始计算;用 SURFACE_MASTER

_SPECIES 数据块来确定表面结合点和溶液表面主要组分的相关性;用 SURFACE_SPECIES 数据块来描述表面种类,包括溶液表面的主要离子种类,反应以及 $\lg K$ 。

2.2 核素运移耦合反应-输运方程

在本模拟区域内,松散介质为机械破碎的铀尾矿砂,粒度较为均匀,可假设多孔介质为均质各向同性。尾矿库区人为铺垫粘土垫层后堆放尾矿砂,实际勘测结果表明,地下水运动中,可基本忽略地下水垂直向地下含水层入渗,可简化为一维纵向弥散地下水运动。单组分污染物在该地下水系统中的一维运移,考虑吸附和放射性衰变,核素输运方程可用二级偏微分方程来描述:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial}{\partial x_i} (cu_i) + \frac{q_s}{\theta} c_s - \lambda \left(c + \frac{\rho_0}{\theta} c_g \right) \quad (4)$$

$$R_d = 1 + \frac{\rho_0}{\theta} \cdot K_d \quad (5)$$

式中: c 为污染物的浓度, g/cm^3 ; D_{ij} 为水动力弥散系数, cm^2/d ; u_i 为质量平均流速, cm/s ; q_s 为单位时间内对单位体积含水层抽(负)或注(正)水量, s^{-1} ; θ 为有效孔隙度或含水率,无量纲; c_s 为源或

汇中污染物的浓度, g/cm^3 ; λ 为核素的衰变系数, s^{-1} ; c_g 为核素固相浓度, g/g ; R_d 为阻滞因子,无量纲; ρ_0 为骨架密度, g/cm^3 ; K_d 为分配系数, cm^3/g 。

2.3 模拟区概况

某铀尾矿库* 经过 30 多年运营,滩面面积 1.47 km^2 ,堆存尾矿砂 $2 \times 10^7 \text{ t}$ 。尾矿库由 Y 江沿南、西、北三个方向呈“Ω”型环绕,尾矿库平面形状近似梯形,南宽北窄。所在区域内多年平均降水量为 $1\,233 \sim 1\,363 \text{ mm}$,平均蒸发量为 $1\,394 \sim 1\,533 \text{ mm}$,平均气温为 $17.5 \sim 17.9^\circ\text{C}$ 。库区西部以 Y 江为边界,东部以该区地表分水岭为界,构成一个完整的地下水系统,地下水总体流向为由东向西,在 Y 江“Ω”弯曲口的南、北边可以流线为边界。地下水及尾矿库水化学成分见表 1。

尾矿库沿北、西、南三面为 Y 江所包围,故模型中在此处边界设为河流边界。模拟区内的地下水总体流向为由东向西,故模拟区的南、北两侧可以流线为边界,亦将其设为隔水边界。整个模拟区地表设为降水入渗边界。据多年降雨资料及有关水位动态监测资料,可取区内降水入渗系数为 0.058,而该区多年平均降雨量为 $1\,233 \sim 1\,363 \text{ mm}$,故降水入渗量取 $71.5 \sim 79.0 \text{ mm/a}$ 。

表 1 地下水及库水中的化学成分浓度 (mg/L)

Table 1 The concentration of chemical components in the groundwater and the repository water (mg/L)

项目	pH	Ca	Mg	Na + K	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
地下水	6.58	134.35	34.14	59.90	1.47	73.53	366.01
尾矿库水	6.73	882	92	261.06	6.05	524	2 990
项目	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	U	地下水位/m	地下水流速 /(m · d ⁻¹)	备注
地下水	102.27	164.66	16.40	0.104	66.90	0.70	均值
尾矿库水	41.5	502	0.12	0.132	-	-	均值

铀尾矿库中废水或降雨的垂向渗漏量影响着模拟区的流场分布,也影响浓度场分布,退役后尾矿库垂向渗漏量为一定值^[5]。假设退役后每年降入库中的雨水全部下渗,则库水垂向渗漏量为 $1.73 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{a}$,折合为降雨量为 76 mm/a 。

关于溶质边界,将尾矿库设为一溶质通量边

界,对应于上述尾矿库垂向渗漏量的情况,通过给尾矿库垂向渗漏量的废水赋一铀浓度值来实现溶质通量。通过对内部资料的整理,取尾矿库在运营期间垂向渗漏废水的铀浓度为 0.705 mg/L ,尾矿库退役后库水垂向渗漏液铀浓度为 0.403 mg/L 。相关参数见表 2。

表 2 与铀相关的参数

Table 2 The related parameters of the uranium

项 目	地下水中铀的 背景浓度	废水中铀的 浓度(运营期间)	废水中铀的 浓度(退役后)	²³⁸ U 的半衰期/a
浓度/(mg · L ⁻¹)	0.029	0.705	0.403	4.5×10^9

* 由于核工业部门保密原因,具体矿库名隐去。

通过以上分析,对模拟区域水文地质条件进行概化,建立 U(VI) 在地下水中运移的概念模型.将边界条件和参数代入相应的水流方程和溶质运移方程,便得到了关于研究区 U(VI) 在地下水中运移的数学模型,编写相应的模拟程序,采用 PHREEQC-Ⅱ 来实现对 U(VI) 在浅层地下水中的耦合运移模拟.

3 模拟结果与讨论

下面主要讨论模拟尾矿库退役后 U(VI) 的运移情况.对长期现场观测资料进行整理,采用的参数如下:阻滞因子 $R_d = 428$, 扩散系数 $D_f = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 弥散度 $\alpha = 40 \text{ m}$, 渗流速度 $u = 0.70 \text{ m/d}$, ^{238}U 的半衰期 $T_h = 4.5 \times 10^9 \text{ a}$, 库水中铀的浓度 $C_0 = 0.403 \text{ mg/L}$, 地下水中铀的背景浓度 $C_b = 0.029 \text{ mg/L}$. 主要模拟了 U(VI) 的运移情况以及 pH 变化的情况下表面络合吸附作用对 U(VI) 运移的影响,将模拟结果与经验吸附模型结果进行了对比分析.

模拟铀尾矿库区浅层地下水中核素 U(VI) 在不同时间跨度下浓度分布情况见图 1. 从图中可以看出 U(VI) 运移的整体趋势,以及不同时间

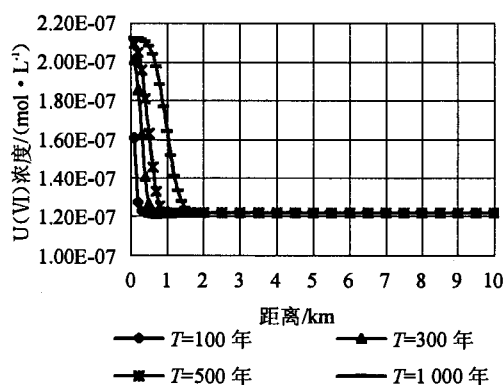


图1 不同时间跨度下 U(VI) 运移情况

Fig. 1 Distribution profile of uranium(VI) according to the spatio-temporal change

跨度下水流主轴方向上 U(VI) 浓度随距离分布情况. 模拟结果与经验吸附模型模拟结果^[7] 的对比见图 2. 图中 SCM 浓度分布曲线表示采用表面络合模型的模拟结果,对照分布曲线为经验模型模拟结果. 经比较发现,表面络合吸附模拟结果中地下水中 U(VI) 的最高浓度低于经验吸附模型模拟结果,对这种现象的解释是一部分铀被吸附在多孔介质表面上,从而降低了地下水中 U(VI) 的浓度. 认为在地下水系统中,孔隙介质固-液表

面的化学反应对 U(VI) 的运移影响是不能忽视的,所以在类似模拟中考虑表面络合吸附作用是比较合理的. 同时,模拟结果也为选择适当填料作为尾矿库的垫层和回填材料,阻滞核素在地下水中的运移,从物理化学角度提供思路.

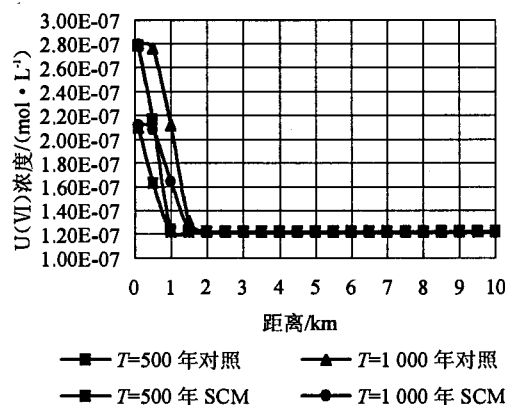


图2 表面络合吸附与经验模型模拟结果比较
Fig. 2 Comparison of results from surface complexation model and experiential models

图 3 给出了是模拟年限为 1000 年, pH 对 U(VI) 浓度分布的影响. 结果表明,在考虑表面络合作用情况下,地下水中 U(VI) 浓度分布与 pH 呈非线性关系. 当 pH 为 6~7 时,孔隙介质表面对 U(VI) 吸附量较大,且 pH 为 6 时地下水中 U(VI) 浓度达到最低. 这表明在中性偏酸的条件下面络合吸附作用强烈. 这与马腾等利用 MINTEQA2 对实验数据进行拟合建立的 DLM 模型结果相吻合^[8]. 由于曲线分布太密集,图中只给出了具有代表性的浓度曲线. 在 pH 为 1~3 时,即酸性条件下,浓度分布曲线基本重合. 在碱性条件下,地下水中 U(VI) 浓度升高较快,这主要是由铀酰与 CO_3^{2-} , HCO_3^- 形成不易被吸附的碳酸铀酰所造成的,以至在碱性环境中, U(VI) 的吸

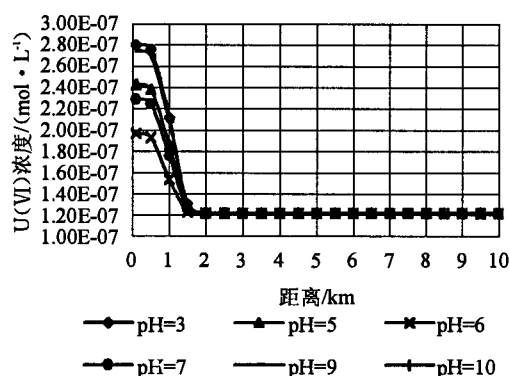


图3 pH 对 U(VI) 浓度分布的影响

Fig. 3 Distribution profile of uranium(VI) according to pH change

附量急剧降低. 在 pH 大于 10 的情况下, U(VI) 浓度变化幅度已经很小.

4 结论与建议

利用 PHREEQC - II 实现了在考虑表面络合吸附作用的情况下, 浅层地下水中 U(VI) 反应 - 运输耦合数值模拟. 模拟结果表明:

地下水系统中孔隙介质比表面积大, 发生在表面上的化学反应对 U(VI) 运移的影响不容忽略. 在地下水系统中, 采用考虑表面吸附作用的反应 - 运输耦合模型来进行溶质运移模拟是比较合适的, 其模拟结果较经验吸附模型更能反映实际的输运情况.

研究区内地下水中 U(VI) 浓度与 pH 变化呈非线性关系, pH 为 6~7 的中性偏酸的环境下表面络合吸附作用强烈. 可通过调整库水 pH 值, 来达到降低地下水中 U(VI) 浓度的目的.

综合考虑表面络合吸附和其他水文地球化学反应环境下, 研究地下水中 U(VI) 迁移, 为地下水中 U(VI) 反应 - 运输耦合数值模拟提供了途径. 但关于表面络合吸附模型的研究尚处于初步阶段, 模型简单, 而且众多建模参数的选取还有待进一步的研究. 有关表面络合吸附模型多吸附质、多吸附剂体系的研究也将是以后研究工作的重点.

参考文献:

- [1] 钱天伟, 陈繁荣, 武贵斌, 等. 一种耦合表面络合吸附作用的地下水溶质迁移模型初探[J]. 辐射防护通讯, 2003, 23(3): 14 - 18.
- [2] Drew Myers. 表面、界面核胶体—原理与应用[M]. 吴大诚等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Turner D R. A uniform approach to surface complexation modeling of radionuclide sorption[A]. In: Anon. Report CN - WRA 95 - 001[R]. San Antonio, TX: Center for unclear Waste Regulatory Anal, 1995.
- [4] Robekto T P, David R T. Uranium(6+) sorption on montmorillonite: experimental and surface modeling study[J]. Aquatic Geochemistry, 1997, (2): 203 - 226.
- [5] 马 腾, 王焰新. U(VI) 在浅层地下水系统中迁移的反应 - 运输耦合模拟——以我国南方核工业某尾矿库为例[J]. 地球科学——中国地质大学学报. 2000, 25(5): 454 - 461.
- [6] 马 腾, 王焰新. 放射性核素在地下介质中迁移机理与模型研究[J]. 地质科技情报. 2000, 19(2): 78 - 82.
- [7] ShuiBo Xie, Zeang Chen, XiaoJian Zhang. Modeling of Migration of the Radionuclides in Shallow Groundwater and Uncertainty Factors Analysis at the Uranium Mill - Tailing Site—A Case Study of Uranium Mill - Tailing Site in Southern China[C]//The 4th International Conference on Environmental Informatics. Xiamen: Xiamen University Press, 2005.
- [8] 马 腾, 王焰新, 郝振纯. 粘土对地下水中 U(VI) 的吸附作用及其污染控制研究[J]. 华东地质学院学报, 2001, 24(3): 181 - 184.
- [9] 徐家鸾, 金尚宪. 等离子体物理学[M]. 北京: 原子能出版社, 1981.
- [10] Jaeger E F, Berry L A. Reduced Order Methods for Full Wave ICRF Calculations In Tokamaks[J]. Nuclear fusion, 1998, 38(3): 437 - 447.
- [11] Brambilla M. Finite Larmor Radius Wave Equations in Tokamak Plasmas in The Ion Cyclotron Frequency Range[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 1989, 31(5): 723 - 757.
- [12] Brambilla M, Ottaviani M. Mode Conversion Near Ion - Ion Hybrid and IC Harmonic Resonances in Tokamaks[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 1985, 27(1): 1 - 16.
- [13] Bruton D, FRIED. The Plasma Dispersion Function[M]. New York: Academic Press Inc., 1961.
- [14] Poppe G P M, Wijers C M J. More Efficient Computation of the Complex Error Function[J]. ACM Transactions on Mathematical Software, 1990, 16(1): 38 - 46.

(上接第 10 页)