

^3H 和 ^{99}Tc 在黄土中的迁移特性比较

王金生¹, 郭敏丽¹, 刘春立², 李书绅³ (1. 北京师范大学环境科学研究所地下水科学与工程研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 3. 中国辐射防护研究院, 太原 030006)

摘要: ^3H 和 ^{99}Tc 是低中放废物处置中 2 个重要的核素, 在处置场的安全评价中十分重要. 由于介质对 ^3H 和 ^{99}Tc 的吸附较弱, 常忽略其滞留性, 并用 ^3H 标定地下水的流速. 野外实验表明: 在包气带中, 黄土对 ^{99}Tc 的吸附大于 ^3H ; 在含水层中, 黄土对 ^3H 迁移的影响大于 ^{99}Tc . 本文根据实验数据, 采用非平衡吸附模式 NESOR 程序分别模拟了 ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土包气带和含水层中的迁移过程. 模拟结果表明: ^{99}Tc 在黄土包气带中的分配系数范围为 0.05 ~ 0.055 mL/g; ^3H 在黄土含水层中分配系数为 0.116 mL/g, 该参数是黄土对 ^3H 和 ^{99}Tc 综合影响的结果, 其滞留机理尚待研究.

关键词: 黄土; ^{99}Tc ; ^3H ; 包气带; 含水层; 数值模拟

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-06-0048

Comparison of Migration Characteristic of ^3H and ^{99}Tc in Loess

Wang Jinsheng¹, Guo Minli¹, Liu Chunli², Li Shushen³ (1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. College of Chemistry and Molecule Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

Abstract: ^3H and ^{99}Tc are important nuclides in low and intermediate level radioactive wastes, and in safety assessment of near surface repository their migration characteristic usually determines the computing result. The medium of loess appears to possess the characteristic of weak adsorption ability to ^3H and ^{99}Tc when they are migrating in it, so the adsorption ability are often neglected, and ^3H are used to identify groundwater velocity. But in the field test it was showed that in the aerated zone loess possesses stronger adsorption ability to ^{99}Tc than to ^3H , and in the aquifer the stronger adsorption ability to ^3H than to ^{99}Tc . In this paper the migration tests of ^3H and ^{99}Tc were simulated by NESOR program of non-equilibrium adsorption model. The results show: ^{99}Tc distribution coefficient ranges 0.05 ~ 0.055 mL/g in the aerated zone, ^3H distribution coefficient is 0.116 mL/g in the aquifer, and the parameter reflects integrated impact of loess on ^3H and ^{99}Tc , and the mechanism of them being retarded still need proving.

Key words: loess; ^{99}Tc ; ^3H ; aerated zone; aquifer; numerical simulation

^3H 和 ^{99}Tc 是低中放废物处置中非常重要的 2 个核素^[1], 多孔介质对其的吸附性在低中放废物处置安全评价中十分重要. 由于多孔介质对 ^3H 和 ^{99}Tc 的吸附性弱, 在低中放废物近地表处置的安全评价中, 一般忽略其吸附性. 国内外对 ^3H 研究中, 常将其作为惰性示踪剂, 用来标记研究地下水的运动速度, 进行地下水的年龄测定^[2], 即使 ^3H 在土壤中有存留份额, 也认为主要是实验中 ^3H 的蒸发损失^[3], 并不考虑介质对 ^3H 的吸附性. 对 ^{99}Tc 的研究, 多集中在裂隙介质中的磁铁矿和铈矿^[4~7]. 对 ^{99}Tc 在低中

放废物处置场的迁移特性研究较少.

^3H 和 ^{99}Tc 在野外黄土中的迁移实验表明: 同样条件下, ^3H 和 ^{99}Tc 的浓度峰值在不同时刻出现^[8,9]. 由对流-弥散理论可知: 在同样条件下, 如果黄土介质对 ^3H 和 ^{99}Tc 均没有吸附, 那么它们穿透曲线的浓度峰值应该同时出现. 实验结果与理论的矛盾, 说明在迁移过程中, 黄土

基金项目: 国家自然科学基金资助项目; 水利部黄河水利委员会资助项目(50239010); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043606)

作者简介: 王金生(1957~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水资源与水环境、污染物迁移数值计算.

收稿日期: 2002-11-23; 修订日期: 2003-03-11

介质对 ^3H 和 ^{99}Tc 表现出不同的吸附性.根据获得的实验数据,文中用数值方法模拟了 ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土中的迁移过程,对它们在黄土中的吸附性进行了比较.

1 实验特征

1.1 实验场概况

^3H 和 ^{99}Tc 在野外黄土中的迁移实验在北方半干旱地区的黄土台塬上进行.实验场中心地理坐标为东经 $112^{\circ}43'27''$,北纬 $37^{\circ}48'18''$.实验场外围地形北东高、西南低,北部山区海拔1200 m,黄土台塬海拔800~1000 m.实验场属半干旱气候区,平均气温 9.8°C ,年均降水量394.9 mm,年均蒸发量1923.0 mm,年均相对湿度55%.实验场岩性为上更新世马兰黄土.包气带厚度31 m,实验分别在黄土包气带和含水层中进行.

1.2 包气带实验

包气带实验是在实验大厅地面下开挖一个2 m长、2 m宽、1 m深的实验坑,在坑底铺设含示踪剂的源层,其上回填开挖的土,坑底不同深度(10 cm、20 cm和30 cm)埋置包气带水采样器.该采样器的顶部是直径2 cm,长为3 cm的陶土头,连接在口径大于陶土头,长10 cm的玻璃管上,2根细硅胶管插在陶土头中,其中一根硅胶管用于抽取负压,另外一根硅胶管用于抽取包气带水.每天定时从每一个取水器中采取一个样品送实验室测量.实验期间每天对实验坑实施3 h的人工喷淋,喷淋强度为5 mm/h.

在包气带实验层的土壤岩性以砂和粉砂为主,其中细砂粒-细粉粒(0.2~0.02 mm)约占70%,粘粒($<0.002\text{ mm}$)占7%~25%^[10].黄土的不均匀系数为7.0,干密度为 1.49 g/cm^3 ,总孔隙度为0.51,有效孔隙度为0.211,饱和渗透系数为 $4.3\times 10^{-4}\text{ cm/s}$.

包气带黄土的矿物组成分别为:石英占25%~30%,长石占30%~45%,粘土矿物占15%~20%,方解石占8%~9%.化学成分分别为: SiO_2 占60.1%, Al_2O_3 占11.2%, CaO 为8.0%, Fe_2O_3 占3.2%, K_2O 为2.1%, MgO 为1.9%, Na_2O 为1.9%,其它 $<1\%$ 氧化物含量

为11.6%;pH值为7.85,土壤阳离子交换容量 $13.5\text{ meq}/100\text{ g}^{[11]}$.

1.3 含水层实验

含水层实验在地下竖井中进行.竖井设置在地下29 m深的研究设施中,底部及周围封闭,井底埋深35 m,下部4 m为含水层.实验土柱取自含水层中的原状黄土,土柱直径13 cm,长度20 cm.为防止实验土样与大气接触,在出水口加陶土板,经投放示踪剂与检漏后,置于竖井中.为保持地下水的氧化还原条件,将地下水直接通过预留孔通入实验柱内,在实验土柱的另一端采集水样,如图1所示.测量浓度,获得穿透曲线.

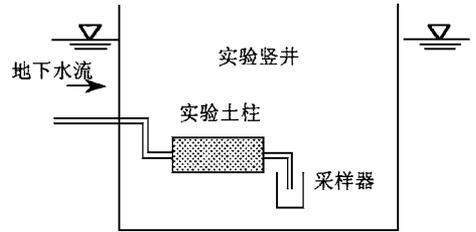


图1 含水层试验示意

Fig.1 The schematic diagram of ^3H and ^{99}Tc migration test in loess aquifer

含水层埋深31~37 m,含水介质中亚砂土含量为25.0%,粉土占60.0%,粘土含量15.0%,黄土的不均匀系数为10.

介质的干密度为 $1.62\pm 0.1\text{ g/cm}^3$,总孔隙度为 0.422 ± 0.022 ,有效孔隙度 $0.238\sim 0.269$,饱和渗透系数为 $4.7\sim 6.6\times 10^{-4}\text{ cm/s}$.

含水介质的矿物组成分别为:石英37%,长石25.4%,方解石14.3%,其它为粘土矿物.化学成分分别为: SiO_2 55.4%, Al_2O_3 12.1%, CaO 10.6%, Fe_2O_3 4.3%, K_2O 2.2%, MgO 1.8%, Na_2O 1.3%,其它 $<1\%$,氧化物含量为12.3%.

实验段地下水的矿化度为 0.38 g/L ,离子含量分别为 HCO_3^- 367.3 mg/L, SO_4^{2-} 416.1 mg/L, Cl^- 14.8 mg/L, Na^+ 70.7 mg/L, Ca^{2+} 13.1 mg/L, Mg^{2+} 15.9 mg/L,硬度 150.2 mg/L ,地下水水温 14°C ,pH值7.7~

8.3, 电导率 $0.45 \sim 0.64 \times 10^3 \mu\Omega/\text{cm}$, Eh 426 ~ 575 mV, 属于氧化还原的过渡环境。

2 核素在黄土中的迁移模拟模型

本次模拟, 选用 NESOR 模型及相应的计算机程序^[12], 该模型在本次模拟中的描述如下。

2.1 控制方程

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta + \rho F) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\theta D_h \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \left[\frac{\partial (\theta v)}{\partial x} \right] - \lambda (\theta + \rho F) + M \quad (1)$$

式中, c 为液相中核素的浓度 (Bq/cm^3); v 为速度 (cm/d); t 为时间 (d); θ 为含水量; ρ 为介质的容重 (g/cm^3); λ 为核素的衰变常数 ($1/\text{d}$); F 为固相中核素浓度 (mg/g); x, y 为坐标 (cm); M 为源汇项 [$\text{Bq}/(\text{cm}^3 \cdot \text{d})$]; D_h 为水动力弥散系数 (cm^2/d), 是机械弥散系数 D 与分子扩散系数 D_d^* 之和, 其中,

$$D = a_L \cdot v \quad (2)$$

式中, a_L 为多孔介质的弥散度 (cm)。

平衡吸附表达式为:

$$F = K_d \cdot c \quad (3)$$

非平衡吸附表达式为:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = a(K_d c - F) \quad (4)$$

式中, K_d 为分配系数 (mL/g); a 为吸附-解吸速率参数 ($1/\text{d}$)。

2.2 初始条件和边界条件

初始条件包括液相中的浓度与固相中的浓度:

$$c(x, t) |_{t=0} = c_0(x), \quad x \in D$$

$$F(x, t) |_{t=0} = F_0(x), \quad x \in D \quad (5)$$

边界条件:

$$-\left(\theta D_h \frac{\partial c}{\partial x} - v\theta c\right) \vec{n} = q_2(x, t) + \vec{n} \cdot c \quad (6)$$

式中, D 为研究区; \vec{n} 是边界外法线方向余弦向量; $q_2(x, t)$ 是给定时间 t 的弥散通量 [$\text{Bq}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; 当边界为隔水边界时, 渗流速度 $v(x, t)$ 和 q_2 为 0, 此时右端项为 0。

式(1)~(3)、(5)和(6)构成平衡吸附模式的数学模型, 式(1)、(2)和(4)~(6)构成非平衡

吸附模式的数学模型, 并据此编制了 NESOR 模型的计算机程序^[12]。

2.3 核素迁移速度和衰变系数

核素的迁移速度可通过峰位迁移进行计算。

$$u_N = \frac{X_{\max}}{t} \quad (7)$$

式中, u_N 为核素迁移的孔隙流速 (cm/d); X_{\max} 为从投放点到核素浓度峰值点的距离 (cm), t 为核素达到 X_{\max} 时需要的时间 (d)。

核素衰变系数由下式计算:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (8)$$

式中, λ 为核素衰变系数 ($1/\text{d}$); $T_{1/2}$ 为核素半衰期 (d)。

3 模拟结果与讨论

3.1 包气带实验模拟计算

3.1.1 参数确定

在 10cm、20cm 和 30cm 3 种深度上分别选取一组代表 ^3H 和 ^{99}Tc 迁移的数据进行模拟。模拟时坐标原点选在示踪源投放处, 取水流方向为 Z 方向, 水平方向为 X 方向。黄土干密度取 $1.49 \text{g}/\text{cm}^3$, 含水量取 0.211。

^3H 和 ^{99}Tc 的半衰期分别为 12.3a 和 $2.13 \times 10^5 \text{a}$ 。由(8)式计算得到 ^3H 和 ^{99}Tc 的衰变系数分别为: $1.544 \times 10^{-4} 1/\text{d}$ 和 $8.916 \times 10^{-9} 1/\text{d}$ 。

3.1.2 ^3H 和 ^{99}Tc 的迁移速度比较

为了比较 ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土中的迁移速度, 用式(7)计算, 3 组不同深度的计算结果见表 1。

表 1 ^3H 和 ^{99}Tc 的峰位迁移速度计算

编号	10cm 处		20cm 处		30cm 处	
	^3H	^{99}Tc	^3H	^{99}Tc	^3H	^{99}Tc
N1	2.00	2.00	2.86	2.86	3.33	3.33
N2	1.67	1.25	2.86	2.86	3.33	2.73
N3	2.00	2.00	3.33	2.86	2.73	2.50

从表 1 可看出: 在黄土包气带中迁移时, 随着迁移深度的加深, ^3H 和 ^{99}Tc 的迁移速度逐渐增大。在同样的迁移深度, ^3H 的迁移速度大于 ^{99}Tc 的迁移速度。

3. 1. 3 ³H 和⁹⁹Tc 迁移的模拟计算

从上节可以看出, ⁹⁹Tc 在黄土中的迁移速度慢于³H 迁移速度, 意味着⁹⁹Tc 在本次实验的包气带黄土中的滞留作用的影响大于³H. 为了模拟⁹⁹Tc 的这种滞留特征, 暂且假设³H 的吸附性为基准 0 点, 用 NESOR 程序中的平衡吸附模式模拟³H 的迁移实验数据, 先获得实验的水流参数.

分别从 3 组不同迁移深度的试验中选取数据进行模拟. 模拟结果见表 2. 表 2 中 q 为达西流速, α_L 为黄土介质的弥散度.

表 2 包气带中³H 的迁移实验模拟结果

Table 2 The simulation results of ³H Migration test in aerated zone

编号	N2	N1	N3
深度/cm	10	20	30
$q/\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$	0.21	0.51	0.52
α_L/cm	1.20	0.92	1.16

从表 2 可以看出, 不同深度介质的渗透性不同, 源项以下 10cm 的渗透性低, 20cm 和 30cm 处的介质渗透性相近, 但较前 10cm 处高.

图 2 是距源项 20cm 处, 编号 N1 取样点³H 在包气带中迁移时计算值与实验值的对比结果.

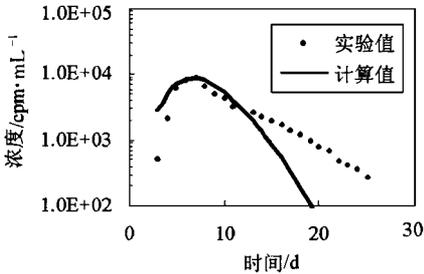


图 2 ³H 在包气带中迁移的模拟结果

Fig. 2 The simulation results of ³H migration test in aerated loess

在³H 模拟结果基础上, 采用 NESOR 程序中的非平衡吸附模式模拟⁹⁹Tc 的迁移实验数据, 通过优化调参模拟所得参数见表 3.

表 3 中, α 是非平衡速率参数, 其大小反映核素的吸附与解吸能力^[13], $0.1 < \alpha < 1$ 时, 为吸附与解吸的敏感区, $\alpha > 1$ 为接近平衡吸附, $\alpha = 0$ 时表明无吸附. ⁹⁹Tc 在包气带黄土中的迁移反映其从非平衡吸附到平衡吸附过渡到无吸附的过程. 大致的时间是 8 d、15 d 和 26 d.

表 3 包气带中⁹⁹Tc 的迁移实验模拟结果

Table 3 The simulation results of ⁹⁹Tc migration test in aerated zone

编号	N2	N1	N3
深度/cm	10	20	30
$K_d/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.05	0.055	0
α/d^{-1}	0.414	1.80	0

图 3 为迁移深度 20cm 处⁹⁹Tc 在包气带中迁移时计算值与实验值的对比结果.

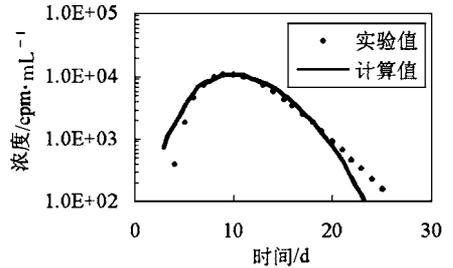


图 3 ⁹⁹Tc 在包气带中迁移的模拟结果

Fig. 3 The simulation results of ⁹⁹Tc migration test in aerated loess

从图 3 和表 3 的模拟结果可以看出, ⁹⁹Tc 在野外黄土包气带中迁移时, 在假设³H 的吸附性为基准 0 点的前提下, 模拟获得⁹⁹Tc 的分配系数范围为 0.05 ~ 0.055 mL/g.

3. 2 含水层实验模拟计算

(1) 参数确定 模拟长度取 20cm. 模拟时 0 点选在源项投放处, 设水流方向为 Z 方向, 水平方向为 X 方向. 黄土干密度取 1.623g/cm³, 有效孔隙度取 0.262.

(2) ³H 和⁹⁹Tc 的峰位迁移速度比较 由式(7) 计算得到含水层中³H 和⁹⁹Tc 的峰位迁移速度分别为: 0.95 cm/d 和 1.18 cm/d. 显然, 在

含水层的迁移过程中, ^{99}Tc 的迁移速度大于 ^3H ,即受综合滞留的影响 ^3H 大于 ^{99}Tc ,换句话说:黄土对 ^3H 迁移的影响大于 ^{99}Tc .

(3) ^3H 的滞留模拟 到目前为止,无法得知 ^{99}Tc 在黄土含水层中的滞留情况,即无法找到参照系,为了比较 ^3H 和 ^{99}Tc 滞留的相对大小,假设黄土对 ^{99}Tc 的吸附性为基准0点,采用上述初选参数,用 NESOR 程序中的平衡吸附模式模拟 ^{99}Tc 的迁移实验数据,计算得到黄土含水层中的达西流速为 0.24 cm/d ,弥散度为 0.22 cm .图4为 ^{99}Tc 在含水层中迁移时的计算值与实验值的对比.

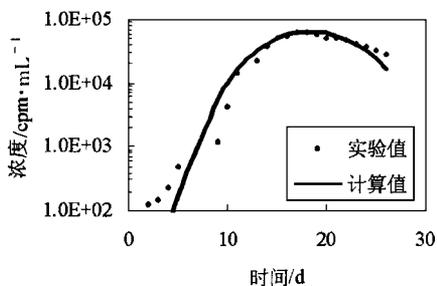


图4 ^{99}Tc 在含水层中迁移的模拟结果

Fig. 4 The simulation results of ^{99}Tc migration test in aquifer loess

在 ^{99}Tc 模拟结果的基础上,采用 NESOR 程序中的非平衡吸附模式模拟 ^3H 的迁移实验数据,通过优化调参获得 ^3H 的非平衡吸附系数为 $\alpha = 0.088\text{ 1/d}$;分配系数 $K_d = 0.116\text{ mL/g}$,该参数综合性很强,黄土对 ^3H 是否有吸附很难证明,但滞留是客观存在的.

图5为 ^3H 在含水层中迁移时的计算值与实验值的对比.

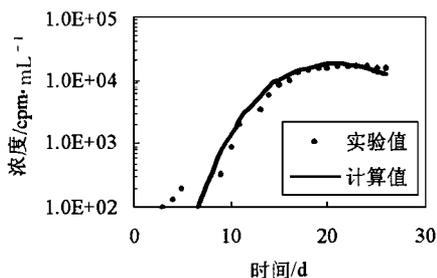


图5 ^3H 在含水层中迁移的模拟结果

Fig. 5 The simulation results of ^3H migration test in aquifer loess

3.3 包气带与含水层的模拟对比

含水层的模拟结果显示: ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土含水层中迁移时, ^{99}Tc 的迁移速度大于 ^3H ,表现在实验现象上, ^{99}Tc 的穿透曲线浓度峰值出现的时间比 ^3H 早.但包气带的模拟结果则显示:在黄土包气带中迁移时, ^{99}Tc 的迁移速度小于 ^3H .

针对 ^3H 和 ^{99}Tc 在不同含水条件下迁移出现的相反结论,目前普遍采用“电性理论”来解释^[5].在黄土含水层中,地下水呈弱碱性,显负电性.当 ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土含水层中迁移时, ^3H 在水溶液中带有正电荷,在迁移过程中由于异性相吸,减慢了 ^3H 的迁移速度.而 ^{99}Tc 在水溶液中主要以 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 形式存在^[14],在含水层迁移过程中由于同性相斥,加快了 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 迁移速度,因此,在宏观上表现为 ^{99}Tc 在含水层中的迁移速度大于 ^3H .

该理论还需进行进一步地验证.它尚不能解释 ^3H 和 ^{99}Tc 在包气带中的迁移结果, ^{99}Tc 非饱和状态下的存在形式,也需进一步证实.

另一种解释是包气带与含水层的水文地球化学条件不同,前者是氧化条件,后者 Eh 为 $426 \sim 575\text{ mV}$,属于氧化还原的过渡环境,因为二者的岩石矿物成分没有太大差异.

4 结论

(1) 人工喷淋条件下,在黄土包气带中迁移的核素, ^3H 的迁移速度略大于 ^{99}Tc .

(2) ^{99}Tc 在包气带黄土中的迁移过程中,黄土对其的吸附表现为,从非平衡吸附到平衡吸附过渡到无吸附的过程.大致的时间是 8 d 、 15 d 和 26 d .模拟获得 ^{99}Tc 的分配系数范围为 $0.05 \sim 0.055\text{ mL/g}$.

(3) 黄土含水层中,介质对 ^3H 迁移的影响大于 ^{99}Tc ,模拟获得 ^3H 的分配系数为 0.116 mL/g .

(4) ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土不同含水条件下的分配系数是多因素综合影响的结果, ^3H 和 ^{99}Tc 在黄土中迁移时的滞留机理尚待证实.

致谢 本文同时得到英国贝尔法斯特女皇大学 Robert M. Kalin 和 Yang Yuesuo 博士的帮

助和英国皇家协会 Q778 基金资助,对此谨致谢意.

参考文献:

- 1 王金生,李书绅,王志明.低中放废物浅地层处置安全评价模式研究[J].环境科学学报,1996,16(3):356~363.
- 2 李大通,张之淦等编译.核技术在水文地质中的应用指南(联合国国际原子能机构技术报告丛书 No.91)[R].北京:地质出版社,1990.131~144.
- 3 王志明,郭择德,李书绅等.天然条件下 ^3H 在黄土包气带中的迁移[J].辐射防护,2000,20(1~2):57~61.
- 4 沈东,范显华,苏锡光等.镅在磁黄铁矿上的吸附行为和机理的研究[J].核化学与放射化学,2001,23(2):72~78.
- 5 刘春立. ^{99}Tc 在黄土中的迁移及在花岗岩中的扩散行为研究[R].北京大学博士后出站报告,2001.52~95.
- 6 夏德迎,曾继述.放射性镅在含铈矿物上吸附行为和机理的研究[J].核化学与放射化学,1993,15(2):94~97.
- 7 郭敏丽. ^{99}Tc 、 ^{237}Np 和 ^{238}Pu 在黄土中迁移的数值模拟[D].北京师范大学硕士论文,2002.33~51.
- 8 Liu C L, Li S S, Wang X Y et al. Migration of ^{99}Tc in unsaturated Chinese loess under artificial rainfall condition: an in situ test [J]. Radiochim. Acta89, 2001: 643~645.
- 9 Liu C L, Wang X Y, Wang Z M et al. Migration of ^{99}Tc in a weak loess aquifer: A field column experiment[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 250(3): 587~591.
- 10 谢建勋,谷存礼,黄雅文等.野外实验场黄土的理化分析[J].辐射防护,2000,20(1~2):114~118.
- 11 李书绅,王志明,郭择德等.低中放水平放射性废物浅地层处置安全评价方法研究[J].辐射防护,2000,20(1~2):1~19.
- 12 王金生,李书绅,王志明等.核素在非饱和带中迁移的非平衡吸附数值模式——NESOR[J].辐射防护,2000,20(1~2):62~67.
- 13 陈家军,王金生,李合莲.非平衡吸附对核素迁移的影响及平衡速率参数的确定[J].中国环境科学,2000,20(1):73~76.
- 14 Elis Holm. Radioanalytical studies of Tc in the environment: Progress and Problems [J]. Radiochim. Acta63, 1993: 57~62.