

尾矿库区地下水中 U() 的反应-运输耦合模拟及其参数分析

谢水波^{1,2}, 刘 奇¹, 张晓健², 陈泽昂¹, 李仕友¹

(1. 南华大学建筑工程与资源环境学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 在综合分析核工业南方某矿长期观测数据的基础上, 对矿区实际情况进行概化, 建立了溶质的反应-运输耦合模型, 利用溶质反应-运输模拟软件 PHREEQC- 以 U() 为目标对尾矿库区地下水中核素迁移进行了数值模拟。研究了在弥散度、扩散系数、pH 值、混合比以及阻滞系数等参数不同取值时 U() 在地下水中的迁移规律, 并就参数对模拟的影响进行了分析。模拟结果与现场实际情况基本吻合, 为矿区环境评价及退役环境治理提供科学依据, 也可为类似模拟研究提供参考。

关键词: 尾矿库; 数值模拟; 反应-运输耦合; PHREEQC- ; 地下水

中图分类号: X837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2006)06-0803-05

铀尾矿库区^[1]中大量尾矿露天堆放, 在天然降雨的淋滤作用下, 放射性核素随雨水下渗, 进入地下水系统并发生迁移, 对环境构成危害。因此研究核素在地下水中的迁移规律, 对放射性废物处置安全性进行评价很有必要。建立核素迁移模型, 借助计算机来模拟核素在地下水中的迁移是本领域研究热点。本文采用美国地质调查研究所开发的低温水文地球化学模拟软件 PHREEQC- 结合核工业南方某矿的具体情况, 进行了 U() 在地下水中反应-运输耦合模拟, 以便为退役治理提供科学决策。

1 矿区基本情况

1.1 矿区概况

矿区新老尾矿堆场累计堆渣 25.9 万 m³, 矿泥库沉积矿泥 1.9 万 m³。尾矿堆场渗滤出水经透水坝流出。矿区停产后, 生产期的 1 号、2 号流出口仍有液态流出物排出, 流出水为大气降水淋经废石场、露天采矿废墟、尾矿堆场等的渗出水。

1.2 尾矿库水文地质条件

尾矿库出露的地层主要为第四系地层, 主要岩层渗透系数见表 1。尾矿库区地下水赋存形式分别为第四系潜水、基岩裂隙潜水。地下水的补给主要受大气降雨补给, 地下水埋深 0.2~4.5 m, 未受污染原始地下水类型为 HCO₃⁻-SO₄²⁻-Ca²⁺-Mg²⁺型。尾矿区地下水以及尾矿水主要化学成分浓度见表 2。

表 1 岩层渗透系数 K

Table 1 Hydraulic conductivity K of terrains in the uranium mill-tailing site

岩性	含碎石亚粘土、 角砾/(m d ⁻¹)	混合地层 (碎石淤泥粘土、亚粘土)/(m d ⁻¹)	碳质泥岩 强风化层/(m d ⁻¹)	碳质泥岩 中等风化层/(m d ⁻¹)
K	0.14~4.30	1.497~5.47	0.041~0.930	0.0114~1.002

收稿日期: 2005-07-18; 修订日期: 2005-11-20

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: 谢水波(1964-), 男, 湖南岳阳人, 教授, 博士, 主要从事水环境模拟与风险评价、水处理理论与技术研究。

E-mail: xiesbmr@263.net

出于核工业部门保密原因, 文中不出现矿区中文地名, 平面图未附。

表2 尾矿库区地下水和尾矿水主要化学成分浓度

Table 2 Concentration of chemical components in the groundwater and the liquid waster in mill-tailing site

项目	地下水	尾矿水	项目	地下水	尾矿水	项目	地下水	尾矿水
pH	6.80	3.45	Cu ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.01	0.25	HCO ₃ ⁻ / (mg L ⁻¹)	158	-
PO ₄ ³⁻ / (mg L ⁻¹)	0.03	0.40	Mn ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.6	3.07	Si ⁴⁺ / (mg L ⁻¹)	4.93	-
Al ³⁺ / (mg L ⁻¹)	0.01	-	Pb ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.1	1.25	K ⁺ / (mg L ⁻¹)	21.52	-
Ca ²⁺ / (mg L ⁻¹)	72.7	-	Zn ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.04	0.214	SO ₄ ²⁻ / (mg L ⁻¹)	1041	5455
Mg ²⁺ / (mg L ⁻¹)	8.82	-	Ni ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.02	-	Cl ⁻ / (mg L ⁻¹)	59	-
总 Fe / (mg L ⁻¹)	0.35	-	Cd ²⁺ / (mg L ⁻¹)	0.02	0.016	总 U / (mg L ⁻¹)	0.02	1.07

注:表中数据为平均值。

2 模型的建立与求解

2.1 核素迁移反应-输运方程

单组分污染物在地下水系统中的迁移,在仅考虑吸附和放射性衰变的情况下,输运方程可表示为

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial}{\partial x_i} (c u_i) + \frac{q_s}{c_s} c_s - \left[c + {}^0 c_g \right] \quad (1)$$

$$R_d = 1 + {}^0 K_d \quad (2)$$

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,量纲为一; 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,量纲为一; θ 为骨架密度, g/cm^3 ; K_d 为分配系数, cm^3/g 。

2.2 模拟软件与模型求解

建立在模型基础之上的 PHREEQC- 软件^[2,3]能描述局部平衡反应,模拟动态生物化学反应、处理弥散以及双重介质中多组分溶质的输运问题。该模拟软件系统既能考虑溶解物和矿物之间的分解、沉淀和溶解反应,同时还将阳离子交换和表面络合作用包括在内。可进行正向模拟和反向模拟,基本能解决水、气、岩土相互作用系统中所有平衡热力学和化学动力学问题。

PHREEQC- 采用了一系列方程来描述多溶质组分溶液水的活度、离子强度、不同相物质溶解平衡、溶液电荷平衡、元素组分平衡、吸附剂表面的质量守恒等等。根据不同类型的输入命令,PHREEQC- 将选择不同的方程来描述相应的化学反应。利用改进的 Newton-Raphson 方法来求解方程组。对于一维溶质反应-输运过程,PHREEQC- 采用分裂算子(split-operator)技术,每个模拟时段内先进行对流项计算,然后进行化学反应项计算,弥散项计算,再重新进行化学反应项计算。

根据上述数学模型编制模型输入文件及数据库文件,利用 PHREEQC- 中所具有的模拟多组分化学反应对流-弥散过程的功能,得到溶质的反应-输运耦合模拟的结果。限于篇幅,仅给出部分结果。

3 结果及讨论

尾矿库中含有多种放射性核素及其子体,如 U、Th、Ra、Pb 等,其中 U 的迁移能力较强,半衰期长,为 4.5×10^9 年,相关资料丰富,本文仅给出以 U()为目标物质的模拟结果。采用 PHREEQC- 对南方某尾矿库区退役后 U()在地下水中的迁移情况进行模拟,考虑了不同的参数取值下 U()的迁移情况。根据长期观测资料和室内实验结果模拟基本参数确定如下:弥散度 α : 2.5 m、阻滞系数 R_d : 1200、混合比 M : 1/4、扩散系数 D_f : $1.6 \times 10^{-5} m^2/s$ 。铀的基本参数见表3。

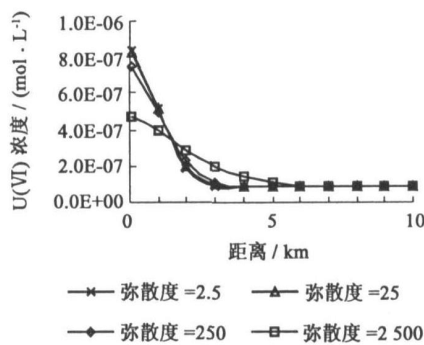
表3 铀的基本参数

Table 3 Basic parameters of Uranium

项目	²³⁸ U 的衰变系数 / (s ⁻¹)	²³⁴ U 的衰变系数 / (s ⁻¹)	²³⁸ U 所占百分比 / %	²³⁵ U 所占百分比 / %	²³⁴ U 所占百分比 / %
参数	4.88×10^{-18}	9×10^{-14}	99.27	0.70	0.03

3.1 弥散度、扩散系数的影响

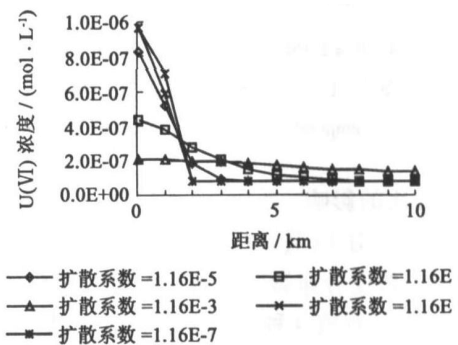
由图 1 可知,当模拟弥散度分别为 2.5 和 25 时 U(VI) 的浓度随距离变化分布曲线变化不明显。当弥散度达到 250 和 2500 时, U(VI) 浓度曲线变得平滑,表明近污染源处 U(VI) 的浓度随着弥散度的增大而降低,而距离污染源较远处 U(VI) 浓度随弥散度增大而升高。弥散作用是由于质点在微观尺度上随流速的变化而引起的相对于平流的离散运动,弥散度的大小反映质点离散运动的剧烈程度,弥散度越大核素迁移得越远。扩散系数的大小反映出分子不规则运动的剧烈程度,分子扩散越激烈核素迁移得越远。图 2 中反映出类似图 1 中浓度分布曲线的情况。当扩散系数达到 10^{-4} 数量级时,浓度分布曲线表明 U(VI) 迁移到了更远的地方。弥散度和扩散系数的模拟结果是符合迁移理论的。弥散度与扩散系数的影响主要是取决于具体地区地质介质的分布情况,本模拟结果表明弥散作用和扩散作用对于该模拟区域 U(VI) 的迁移具有较大的影响。



($T = 1000/a$, $M = 1:4$, $D_f = 1.16E - 5m \cdot s^{-1}$, $R_d = 1200$)

图 1 不同弥散度下 U(VI) 浓度空间分布

Fig.1 Concentration distribution curves for uranium (VI) under various dispersion coefficients



($T = 1000/a$, $M = 1:4$, $\alpha = 2.5 m$, $R_d = 1200$)

图 2 不同扩散系数下 U(VI) 浓度空间分布

Fig.2 Concentration distribution curves for uranium (VI) under various diffusion coefficients

3.2 U(VI) 浓度随时空的分布

从图 3 可以看出,1 km 处 U(VI) 的浓度随时间变化,在 2000 年后分布曲线斜率开始变小,5000 年后曲线趋于水平,表明介质中 U(VI) 浓度趋于饱和。比较 5 km 和 7 km 处 U(VI) 浓度分布曲线,前者在 5000 年后斜率变小,而后者斜率增大。说明 U(VI) 迁移峰面已经到达这个区域范围内,如将数据系列更加细化,得到相对更准确的结果,这样就能确定 U(VI) 迁移到达的区域。模拟时间最大跨度采用 10000 年,目的在于反映 U(VI) 在地下水中迁移的长期趋势。在如此长的时间跨度下模拟结果与实际情况会存在一定的偏差,但是总体上反映了 U(VI) 迁移的情况。

3.3 阻滞系数的影响

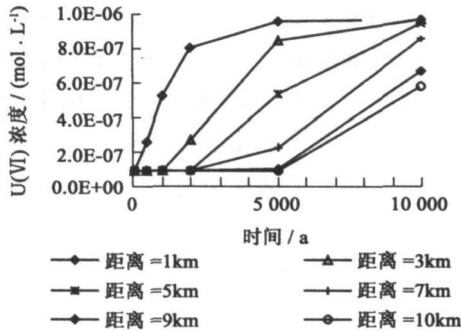
图 4 反映阻滞系数对 U(VI) 迁移的影响。阻滞系数 R_d 是描述核素在地质介质中迁移的重要物理量^[4,5],表示为同一介质中水流速度 u 与核素迁移速度 v 的比值。如以 C_{max1} 和 C_{max2} 分别表示对应于不同阻滞系数 R_{d1} 和 R_{d2} 时,同一核素在一定迁移距离处的最大浓度,则

$$\frac{C_{max1}}{C_{max2}} = [\exp(-x/u)](R_{d1} - R_{d2}) \quad (3)$$

式中 λ 为核素的衰变系数, s^{-1} ; x 为核素释放点到下游计算点的距离, cm; u 为水流速度, cm/s。

出现图 4 所示的不同阻滞系数下浓度曲线分布情况,是因为 ^{238}U 的衰变系数为 $4.88 \times 10^{-18} s^{-1}$, 计算最大浓度 C_{max1} 和 C_{max2} 的比值时,尽管阻滞系数差别达到 6 个数量级时也趋近于 1。放射性同位素 ^{234}U 的衰变系数与 ^{238}U 的衰变系数相差 4 个数量级,为 $9 \times 10^{-14} s^{-1}$, 在相对较大的衰变系数下可以看出不同阻滞系数对核素迁移浓度的影响。阻滞系数对 U 同位素浓度分布情况存在较大差异,而 ^{234}U 所占百分比很小,仅为 0.7%,

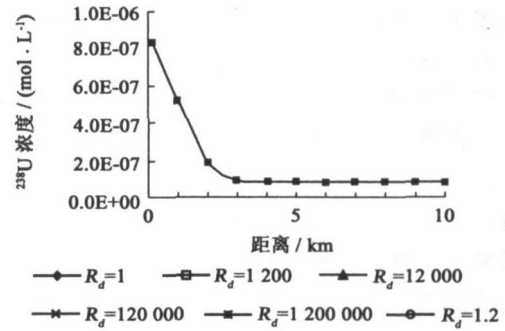
而²³⁸U 占到 99.27%，故阻滞系数对 U() 总浓度分布影响并不显著。比较不同尾矿库区的模拟结果^[6]，阻滞系数对 U() 迁移情况的影响受地区因素影响较大。



($M = 1:4, D_f = 1.16E - 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \alpha = 2.5 \text{ m}, R_d = 1200$)

图 3 U(VI) 浓度随时空分布情况

Fig.3 Spatiotemporal distribution profile for uranium (VI)



($T = 1000/a, M = 1:4, D_f = 1.16E - 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \alpha = 2.5 \text{ m}$)

图 4 ²³⁸U 在不同阻滞系数下浓度分布

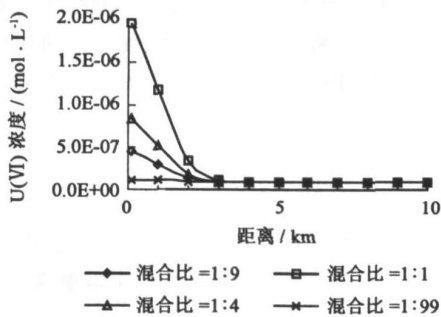
Fig.4 Concentration distribution curves for ²³⁸U under various retardation coefficients

3.4 混合比的影响

淋滤作用对 U() 浓度分布的影响在模拟程序中是通过混合比来实现的。由图 5 可知，不同混合比对近距离处 U() 浓度分布影响显著。经过长距离的迁移后，不同混合比的影响已经被均化。考虑 1000 年的时间跨度，在 3 km 处观察 4 种不同混合比时 U() 的浓度，模拟曲线表明浓度差别不明显，说明不同混合比对 U() 的迁移影响不显著。该研究区内，淋滤作用对 U() 浓度分布的影响范围大致在 3 km 范围内。可见对于较大范围内的模拟，淋滤作用可以被均化。

3.5 pH 值的影响

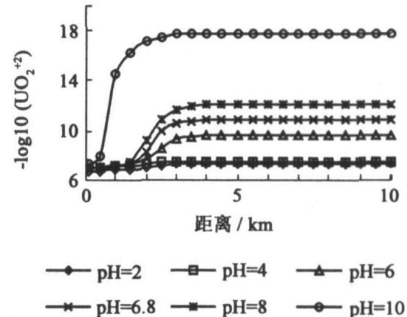
图 6 是考虑 pH 对 U() 迁移的影响。pH 值在 2 到 4 这个取值范围内，U() 浓度(以 10 为底的对数值表示)分布曲线变化不明显，说明强酸性条件下 U() 浓度变化不显著。在模拟 pH 值为 2 和 10 的情况下，U() 浓度相差达到 10 个数量级。表明 pH 值对 U 的存在形态有显著影响。可以考虑通过适当调节尾矿库库水 pH 值，以确保库区环境治理的效果。



($T = 1000/a, D_f = 1.16E - 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \alpha = 2.5 \text{ m}, R_d = 1200$)

图 5 不同混合比下 U(VI) 浓度空间分布

Fig.5 Concentration distribution curves for uranium (VI) under various mixing ratios



($T = 1000/a, M = 1:4, D_f = 1.16E - 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \alpha = 2.5 \text{ m}, R_d = 1200$)

图 6 不同 pH 值下 U(VI) 浓度空间分布

Fig.6 Concentration distribution curves for uranium(VI) according to pH change

4 结 论

模拟结果表明影响本模拟区 U() 在地下水中迁移的主要因素是弥散度、扩散系数和 pH 值。混合比对小范围内的核素迁移有较大的影响，随着迁移距离的增加，混合比的影响将逐渐减小。阻滞系数对本研究区 U() 迁移的影响较小。强酸条件对 U() 浓度分布影响不显著，而碱性环境中 U() 浓度明显降低。此外，地

下水中不同组分以及组分浓度的大小对模拟结果影响显著。可见,模拟参数的选取对模拟结果与实际情况的逼近度极为重要。所以,通过实验室实验和现场试验来获取具体模拟参数是获得有价值的模拟结果的重要手段。

采用水文地球化学模拟软件 PHREEQC^① 可以实现对核工业南方某矿尾矿库内核素在地下水中的迁移的溶质反应-运输耦合数值模拟。该软件对于一维多组分溶质在地下水中的迁移模拟是比较有效的,模拟结果可用于指导铀矿开采地区环境评价以及退役治理。

PHREEQC^① 模拟的侧重点在于描述地球化学反应的功能^[7],对于复杂情况下的三维地下水流动以及溶质迁移的模拟能力不理想。应该考虑将注重地球化学模拟的 PHREEQC 与具有三维地下水运动模拟能力的水动力模拟软件相结合,改善模拟效果。国外已经有学者做过这样的尝试,并取得了一定的成果,这也可能成为今后研究的一个方向。

参考文献:

- [1] Nitzsche O, Merkel B. Reactive transport modeling of uranium 238 and radium 226 in groundwater of the Königstein uranium mine, Germany [J]. Hydrogeology Journal, 1999, 7:423 - 430.
- [2] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's Guide to PHREEQC(Version 2) - - A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations[M]. Denver: Geological Survey, 1999.
- [3] 毛晓敏,刘翔, Barry D A. PHREEQC 在地下水溶质反应-运移模拟中的应用[J]. 水文地质工程地质, 2004(2): 20 - 24.
- [4] 王志明. 核素迁移延迟系数对环境评价结果的影响[J]. 辐射防护, 2004, 24(5): 314 - 317.
- [5] 武贵斌,钱天伟,杜晓丽,等. 非饱和带核素迁移过程中滞留因子 R_d 意义的探讨[J]. 辐射防护通讯, 2003, 23(6): 30 - 32.
- [6] 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. 2005. 146 - 152.
- [7] 陈泽昂,谢水波,何超兵,等. 浅层地下水中污染物迁移模拟技术研究现状与发展趋势[J]. 南华大学学报, 2005, 19(1): 6 - 10.

Coupled reaction-transport simulation of U() migration in groundwater at the uranium mill-tailing site and the analysis of the parameter^{*}

XIE Shui-bo^{1,2}, LIU Qi¹, ZHANG Xiao-jian², CHEN Ze-ang¹, LI Shi-you¹

(1. School of Architectural Engineering & Resources Environment, Nanhua University, Hengyang 421001, China;

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

Abstract: Based on the analysis of the historical data of the uranium mill-tailing site in southern China, the actual conditions are generalized, and a coupled reaction-transport numerical model is set up to simulate the representative radionuclide-uranium () adopting the PHREEQC^① code. This work is carried out with the various parameters such as dispersion coefficient, the diffuse coefficient, pH, the mix-ratio, and the retardation coefficient. The sensitivities for the parameters are also analyzed in this paper. The results of this simulation accord with the actual information observed on site. So the simulation, which can be a reference for analogical research, can provide theoretical base for environment assessment and treatment after the decommission of uranium mill-tailing sites.

Key words: uranium mill-tailing site; numerical simulation; couple reaction-transport; PHREEQC^①; ground water

* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10475038, 10375029) and the State Scholarship Fund (No. 2001-3048).