

地下水中铀的反应运移模拟

B. Merkel

(德国弗莱堡工业大学地质学院, 弗莱堡)

摘要: 地下水中铀的反应运移模拟对地下水保护和铀矿区的恢复都很重要, 因为铀是一种化学毒性很高的放射性元素. 在地下水及水与固体之间都应考虑对流、弥散、稀释、吸附等化学相互作用. 介绍了德国德累斯顿市附近的 Koenigstein 矿区淋滤条件的可行性研究结果. 由于反应运移模拟需占用大量的 CPU 时间, 所有的运行在一天内完成, 但用简单的混合法进行了稀释. 对于这种研究, PHREEQC 2.2 证明是一个功能很强的工具. 与 PHREEQC 相对应的数据库 WATEQ4F 涉及到 48 种元素、400 多种物质、300 多种矿物. 根据铀和镭的特性, 对其作了一定的修改, 以使它更具相容性和可靠性.

关键词: 地下水; 铀; 反应运移模拟.

中图分类号: P641.2; P641.3; X753

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)05-0451-05

作者简介: Broder Merkel, 男, 1983 年获德国慕尼黑大学博士学位, 现任德国 Freiberg 工业大学地质生态学院院长、水文地质主讲教授, 主要从事地下水污染研究和教学工作.

0 引言

铀是一个有 3 种天然同位素 ($99.27\%^{238}\text{U}$, $0.70\%^{235}\text{U}$, $0.03\%^{234}\text{U}$) 的放射性元素. ^{238}U (半衰期 $4.9 \times 10^9 \text{ a}$) 和 ^{235}U (半衰期 $7.13 \times 10^8 \text{ a}$) 是放射性衰变系列的母体, 且 ^{234}U 是 ^{238}U 的蜕变物. 铀和子体核素如镭 (Ra)、钍 (Th)、氡 (Rn) 和子氡都是放射线发射体, 尤其对饮用水而言, 即使它们浓度很低, 高能量的 α 辐射也是很危险的. 由于居住区空气中氡的浓度偏高, 其来源和运移已经变得相当重要. 但是, 目前有关毒性资料证明, 铀所有的毒性主要取决于它的化学特性^①. 因此几个国家正在讨论铀在国际标准中 $1 \times 10^{-9} \sim 20 \times 10^{-9}$ 范围内的 MCL (最大污染浓度). 目前美国环境保护署 (EPA) 建议饮用水中铀的质量分数为 20×10^{-9} , 但它只考虑了铀的放射毒性, 应当有所调整. 相反, 当前德国放射保护委员会 300×10^{-9} 的建议相对 EPA 的 MCL (20×10^{-9}) 更不可靠.

地下水中铀的天然质量分数变化很大, 可从

0.001×10^{-6} 变化到约 1×10^{-6} , 这取决于不同地球化学边界条件和铀矿物的产出条件. 深部采矿和露天采矿改变了地球化学边界条件 (如氧气的供应), 堆浸和铀水冶改变了 pH 值, 这些都危及到地下水. 在地下水污染中铀的淋滤已受到特别关注. 在冷战时期 (1945—1989 年), 前东德是世界上第三大产铀国, 在面积相当小的萨克森州和图林根州就有几个采矿和选矿区. 因此恢复这些目前废弃的矿区是德国一项重要而费用昂贵的工作. 危害最大的是邻近德累斯顿市 (图 1) 的 Koenigstein 深矿, 该区砂岩卷积前缘的铀矿床已用常规法和一种特殊的原位硫酸淋滤法进行了开采. 此矿区埋藏于上森诺曼阶 (Cenomanian) 的砂岩中, 上覆土仑阶 (Turonian) 砂岩, 其中含有为有效隔水层的 Plaener-Mergel 夹层.

图 2 为 4 号含水层中穿过采铀区的示意横剖面. 自 Koenigstein 作为一个常规的深矿开采以来, 4 号含水层完全被疏干, 3 号含水层也在一定程度上被疏干.

该矿 1990 年停止采矿, 但由于淋滤区仍有大量的硫酸, 故以 $60 \text{ m}^3/\text{h}$ 的抽水使矿区保持无水. 抽出的水经过处理后排入易北河 (Elbe). 总体上考虑了以下措施来恢复矿区: (1) 自然衰减法 (不采取任何措施); (2) 增强型自然衰减法 (在隧道和矿井中填入

收稿日期: 2000-05-26

① US Department of Health and Human Services. Toxicological profile for uranium (Draft for public comment), Atlanta, Georgia. 1997.

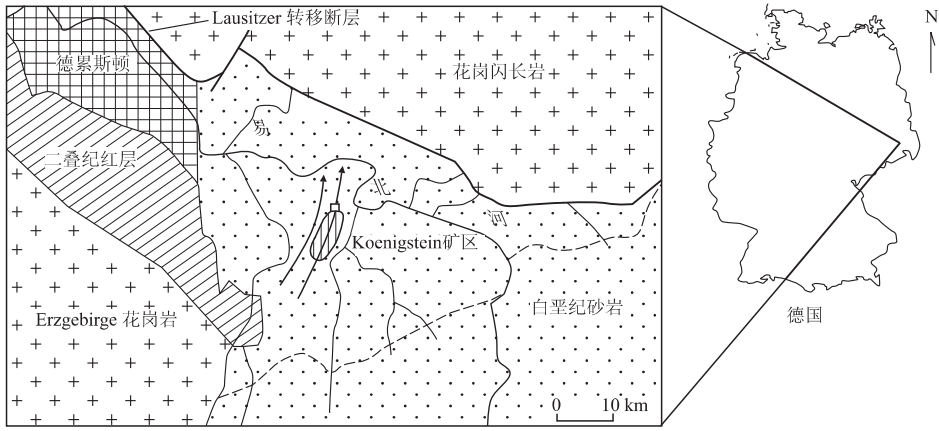


图 1 德累斯顿市东南的 Koenigstein 矿区(萨克森州)

Fig. 1 Site map of the Koenigstein uranium mine in southeast of Dresden (Saxonia)

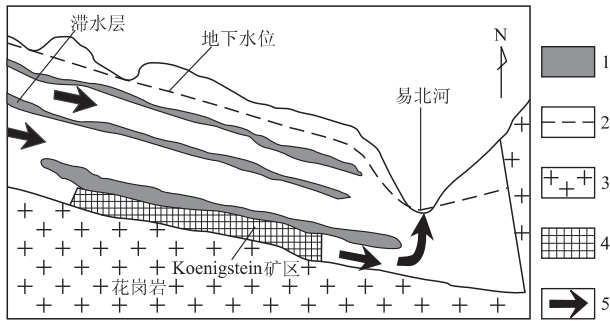


图 2 Koenigstein 矿区穿过易北河地堑山谷的南北向横剖面

Fig. 2 S-N cross section through the Elbe graben valley at the Koenigstein site

1. 滞水层; 2. 地下水位; 3. 花岗岩; 4. Koenigstein 矿区; 5. 径流方向

反应物质); (3)通过环形排水进行水力隔绝; (4)修建排入易北河的隧道; (5)带水处理的控制淹水法; (6)带水处理的冲洗法。

本文的目的不是讨论上述措施或各措施结合的优缺点,而是表明反应运移模拟对决策者是一非常重要的工具.因此选择“自然衰减法”来模拟污染物如 U, Ra, 和 Ca, Mg, K, Na, Cd, Pb, Zn, As, S, N, Cl 的运移以及氧化还原反应和 pH 的变化情况。

1 数据处理

含水系统中浓度为 c_i 的溶质 i 的运移可用二级偏差方程表示

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\mu \Delta c_i + \Delta(D + D_m) \Delta c_i + \sigma_i.$$

式中: D_m , 分子扩散系数; D , 弥散系数; c_i , 元素 i 的浓度; μ , 水相的实际流速; $\partial S / \partial t$, 源汇项; σ_i , 元素 i 的衰减速率。

当孔隙水多多少少不能运移,水主要在裂隙(连通的孔隙)中流动时,砂岩可能成为“双重孔隙度”系统.但是裂隙水和孔隙水之间会发生扩散.一个简单的处理方法是假设在这两相之间存在恒定的交换速率,并可进行动力学描述^[1].通过示踪实验或试错法可确定该方法中的动力学参数。

对运输模拟和热动力学模拟进行迭代耦合,以及同时求解运输和热动力学方程,都有现成的技术.运输模拟中的极限点与陡浓度梯度有关,因为这时数值弥散现象很可能出现.另一个众所周知的问题是弥散系数的尺度效应.但是在地下水反应系统中,化学反应的影响总比弥散的影响要重要得多。

通过计算机程序 PHREEQC 2.2 版,运移和化学相互反应都在一天内完成^②.目前 PHREEQC 可以处理弥散和双重孔隙运移问题. PHREEQC 既考虑了溶解物和矿物之间的分解、沉淀和溶解反应,又考虑了阳离子交换和表面络合反应.分解动力学或矿物反应是引起观察和模拟的地下水组分之间存在偏差的主要原因.通过反应速率或根据非零饱和指数定义不平衡状态,可用 PHREEQC 处理反应动力学.由于未考虑水动力弥散,这种 1 d 运输模拟很大的一个缺陷就是稀释问题,但这可以通过 PHREEQC 的混合选项来解决。

② Parkhurst D L, Apello C A J. Users guide to PHREEQC. Version 2. Water-resources investigation report. Denver, Colorado, 1999.

2 有关过程

元素与无机或有机配位体的络合反应可用物质反应定律描述,并且对于许多这样的反应,热力学常数是已知的,但是这些数据有时是从离子强度很高的实验导出的,因此它对低矿化的水系统是否有效还不能确定.有时甚至用分析法还不能确定是否生成某些络合物.

氧化还原反应的描述类似于络合反应,基本考虑两个半反应(氧化/还原反应),但主要的区别在于氧化还原反应的反应速率一般较低.大部分的氧化还原反应都有微生物作催化剂,因此反应速率取决于相关的生物元素如 C,O,S,N,P 和温度条件.

只要矿物不是固溶体,它在地下水中的溶解过程可以很好地描述.许多矿物溶度积均已列表公布,但是一些数据的可靠性值得怀疑.只有几种矿物(如方解石、长石类等)有可靠的动力学常数(溶解速率).另外一个问题是能否确定在某含水层中会出现某些特定的矿物.标准矿物学研究矿物的特征就是具有非常高的检出限.因此对地下水水质有重要影响的少部分矿物组分还不能检出.故需要用能检出微量矿物的方法.

地下水中的微量元素大部分并不取决于微量矿物的溶度积,而是或者取决于微量元素对造岩矿物的主要元素的不规则取代,或者取决于表面控制的风化作用(某种矿物是否暴露于风化表面?).矿物的沉淀并不总是与饱和指数(SI)相关.因此饱和或过饱和只是简单地表示了矿物或岩石组分的潜在趋势.温度、压力、和微生物边界条件都应考虑,还应具备特定知识,才能预测是否会生成某种矿物.

在水岩界面上的反应可以概括为离子交换和吸附.尤其是粘土矿物,由于表面具永久负电荷,可以吸附阳离子,但是一些粘土矿物跟可被质子化的表面电荷一样,在 pH 很低时,吸附阴离子.氢氧化物和腐殖酸的吸附现象可用几个模型来描述,它可以概括为具不同键合能力(强或弱)的表面络合反应.尤其是氢氧化铁根据 pH 大小,可吸附阳离子、阴离子、和不带电荷的络合物.与溶度积和稳定常数不同的是,交换能力、选择性常数和表面络合及反应常数则是取决于特定部位的参数,不能从目前的热力学数据库中获得.

反应运移模拟基本上不是数值运算问题,但却强烈依赖于可取得的数据.在含水层中,少部分矿物

如方解石和黄铁矿,对含水层中的化学反应可能有巨大影响.更为关键的问题是,在特定的时间内是否会发生某一特定的氧化还原反应.因此在反应模拟时做任何预测时都应特别小心.尽管保守的运移模拟并不总是带来最坏的结果,但它不可能解决这个问题.

3 结论

下面将讨论一些结果.在 pH 为 4~8 的范围内,铀酰-碳酸络合物被认为是最重要的物质.但是由于 Koenigstein 矿区的硫酸浓度很高,在 pH 为 2~5.5 时, UO_2SO_4 和 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 络合物为主要物质,故这个结论在此并不正确.图 3 列出了经砂岩淋滤得到的酸性孔隙水和未被污染的地下水混合后的结果.从图 3 可明显看出,由于 UO_2^{2+} 和 UO_2F^+ 带正电荷,因此阳离子交换并不是很重要,只在 pH 值小于 3 时才发生.

假设弥散度为 10 m,弥散速度(kf)为 10^{-6} m/s;裂隙体积为 0.01,孔隙体积为 0.15,并在含水层中出现了不同浓度的不同矿物(如氢氧化铁,方解石,黄铁矿),用 PHREEQC 运移模拟软件来计算矿区 4.5 km 处的穿透曲线.可以看出,方解石、黄铁矿和铀的浓度呈正相关,若 pH 值变到 6.5 时,黄铁矿就会降低氧化还原势,这样铀矿就可沉淀下来.但是

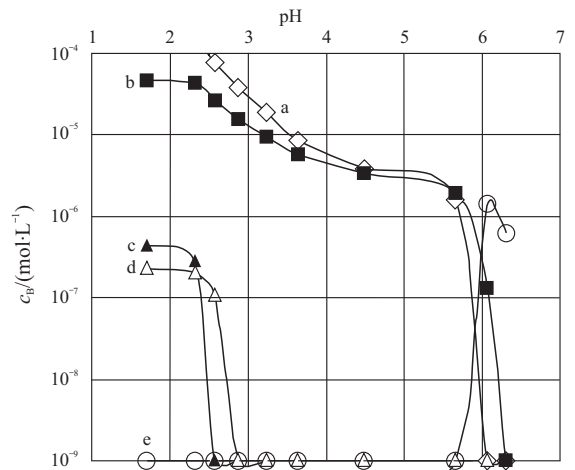


图 3 酸性矿淋滤水和未被污染的地下水混合后铀的浓度随 pH 变化

Fig. 3 Concentration of uranium-species with respect to pH-value due to mixing acid mine leaching water with uncontaminated groundwater

a. UO_2SO_4 ; b. $UO_2(SO_4)_2^{2-}$; c. UO_2^{2+} ; d. UO_2F^+ ; e. UO_2CO_3

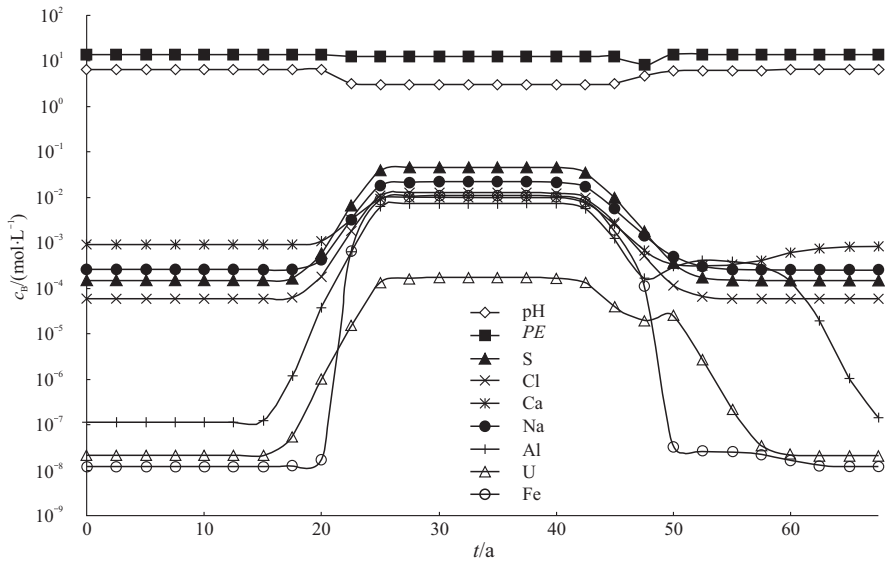


图 4 铀和一些元素的穿透曲线,表明阳离子交换对铝和钙很重要,但对铀却并非如此

Fig. 4 Breakthrough curve for uranium and selected elements showing that cation exchange is an important process for aluminum and calcium but not for uranium

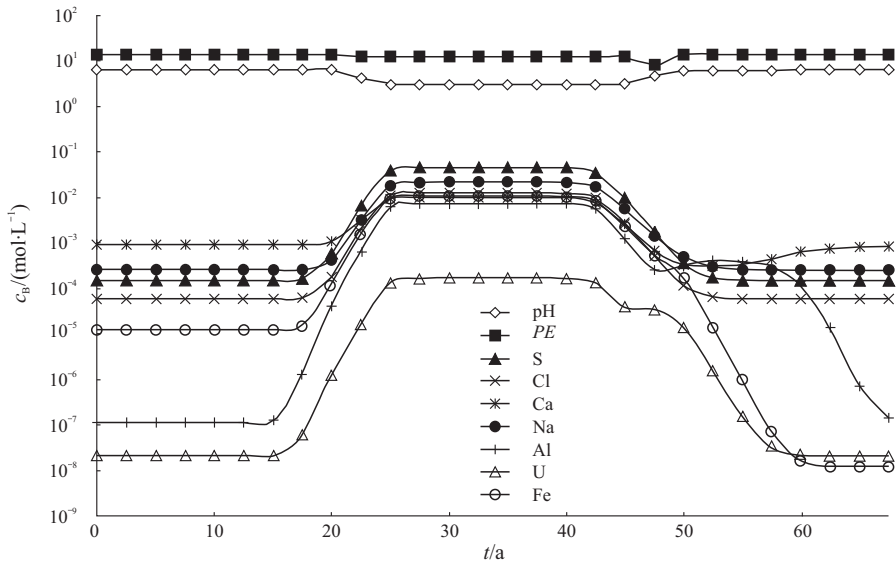


图 5 铀和一些元素的穿透曲线,假设柱铀矿、石膏和氢氧化铁可能出现

Fig. 5 Breakthrough curve for uranium and selected elements assuming that schoepite, gypsum and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ may form

铀矿的沉淀是一个漫长的过程,可获得的数据非常少.而且,在未被污染的地下水中 pH(6)和氧化还原条件(600 mV)表明出现方解石和黄铁矿的量不多.阳离子交换对铝和钙都有重要影响(图 4).同样它表明柱铀矿和石膏都不限制矿物的状态.相反,非晶质的氢氧化铁可能沉淀(图 5).因此模拟了氢氧化铁上的铀表面络合物,但是其对穿透曲线的影响并不重要,对铀的浓度也没有显著影响.

即使考虑了热力学常数的不确定性,尤其是阳离子交换和表面络合反应常数,“自然衰减法”也可能并非一个好的选择,因为没有可识别的自然衰减过程可以把矿区下游铀的浓度减少到一个适宜的值.有关镭的结果由 Nitzsche 等^[2]提供.

(付素蓉译,王焰新校)

参考文献:

- [1] Kinzelbach W. Numerische Methoden zur Modellierung des Stofftransports von Schadstoffen im Grundwasser [J]. München, Wien: Oldenbourg Verlag, 1987.
- [2] Nitzsche O, Merkel B. Reactive transport modeling of uranium 238 and radium 226 in groundwater of the Koenigstein uranium mine, Germany [J]. Hydrogeology Journal, 1999, 7(5): 423~430.

REACTIVE TRANSPORT MODELING OF URANIUM IN GROUNDWATER

B. Merkel

(Institute of Geology, Freiberg Technical University, Freiberg, Germany)

Abstract: Modeling migration of uranium in groundwater is important for both groundwater protection and rehabilitation strategies of uranium mining sites due to the fact that uranium is both a radioactive element and an element with high chemical toxicity. Advection, dispersion, dilution, sorption and chemical interactions both in water and between water and solids have to be taken into account. This paper presents results which have been done in the context of the feasibility study for the in situ leaching mine Koenigstein near Dresden (Germany). Since reactive transport modeling is consuming a lot of CPU time all runs were performed 1 d but taken into account dilution by means of a simple mixing approach. PHREEQC version 2.2 proved to be a powerful tool for this kind of investigations. The database WATEQ4F which comes with PHREEQC containing 48 elements, more than 400 species and more than 300 minerals, was modified with respect to uranium and radium making it more consistent and reliable.

Key words: groundwater; uranium; reactive transport modeling.