

W. Коллоидный транспорт радионуклидов в водоносных горизонтах

проф. Румынин В.Г.

Начиная с середины 80-х годов прошлого века, появилось исключительно большое число публикаций, обобщающих разноплановые исследования влияния коллоидов на миграционную способность загрязняющих растворенных веществ, в первую очередь радионуклидов. Основное внимание уделяется анализу физико-химических процессов, приводящих к формированию так называемых *псевдоколлоидов* – подвижных форм, представленных минеральным или органическим носителем и адсорбированным на его поверхности компонентом-загрязнителем. О данной форме массопереноса в подземных водах и пойдет в основном речь в последующих разделах книги. Полученные результаты свидетельствуют, как правило, о том, что коллоиды играют роль активных транспортеров (носителей) загрязнений, традиционно относящихся к классу хорошо сорбируемых, обеспечивая их перенос со скоростями, близкими к скоростям движения частиц воды. Таким образом, проявление данного механизма повышает опасность загрязнения подземных вод. Менее определенной является роль *истинных коллоидов* – полимерных образований, формируемых в растворах самими растворенными компонентами.

Значимость коллоидного транспорта возрастает в условиях: 1) присутствия в источнике загрязнения весьма токсичных веществ (компонентов) с низкими ПДК (например, актиноидов), так что перенос этих веществ в водоносных горизонтах в ультранизких концентрациях оказывается значимым с позиций воздействия на радиоэкологическое состояние вод; 2) достаточной мобильности коллоидных частиц; 3) образования сильных физико-химических связей между коллоидами и растворенным веществом (при низких скоростях кинетики десорбции). В связи с последним возникает довольно парадоксальная ситуация (характерная, например, для растворов, содержащих актиноиды): чем выше адсорбционные показатели, тем больше потенциальная опасность масштабного загрязнения водоносных горизонтов, и тем менее благоприятными оказываются оценки воздействия на подземные воды.

W.1. Общие представления о коллоидах и их генезисе

К коллоидам относятся частицы с диаметром, изменяющимся от 1 до 1000 нм. Коллоиды представляют собой диспергированную фазу между раствором, в котором растворенные частицы имеют размер порядка ангстрем, и частицами более 1 мкм, способными к физической адсорбции и осаждению за счет гравитационных сил. Иными словами, они представляют собой «третью фазу», которая является и не жидкой, и не твердой. Появление большинства коллоидов связывается с химическим выветриванием пород при их взаимодействии с подземной водой, а также с присутствием растворенного органического вещества. Химический состав, структура и размер коллоидов могут изменяться в широком диапазоне значений в зависимости от гидрогеохимических условий в подземных водах.

Коллоиды могут иметь: 1) естественное происхождение, т.е. присутствовать в подземных водах в «фоновых» концентрациях как результат природных процессов физико-химического выветривания пород (*in situ* мобилизационные процессы – основной источник коллоидов); 2) искусственное происхождение, обусловленное а) деструкцией

цементного (глинистого) материала – инженерных барьеров, изолирующих хранилища радиоактивных отходов от геологической среды и биосферы, б) генерацией коллоидов за счет взаимодействия мигрирующих растворов с горной породой, в) генерацией в жидкой фазе при ее пересыщении какой-либо растворимой солью.

Наиболее характерными представителями *природных коллоидов* являются высокомолекулярные органические соединения (кислоты), алюмосиликаты, окислы и гидроокислы железа и алюминия, метастабильные феррогидраты. Коллоиды могут формироваться окислами и гидроокислами актиноидов, такими как U, Np и Am. Существуют и «биокolloиды», представленные микроорганизмами (бактериями и вирусами) – также потенциальными носителями загрязняющих компонентов.

В пресных подземных водах средние концентрации коллоидов, как правило, < 1 мг/л, хотя встречаются природные растворы с содержанием коллоидных частиц до десятков миллиграмм на литр. Число коллоидных частиц на литр меняется в диапазоне от 10^8 до 10^{17} (Kim, 1990). Средний диапазон изменения содержаний коллоидов в пресных подземных водах 0.1–10 мг/л. В зоне влияния техногенных источников загрязнения концентрация коллоидов может многократно превышать эти значения.

Повышенные концентрации коллоидов характерны для водоносных горизонтов с повышенным содержанием растворенных органических веществ. Действительно, природные коллоидные системы часто ассоциируются с присутствующим в подземной воде растворенным органическим веществом (РОВ), концентрация которого измеряется в мг С/л. Суммарная концентрация РОВ в водах неглубоких водоносных горизонтов обычно не превышает первых десятков данной размерности. Преобладающие размеры органических коллоидов 1–2 нм. Увеличение содержания растворенных солей может приводить к агрегированию органических коллоидов, и их размер увеличивается до N·10–N·100 нм.

РОВ – это смесь различных органических молекул с молекулярным весом от 200 до $> 10^5$ г/моль. Структура и состав каждой из органических компонент смеси меняются в широком диапазоне. Поэтому ясно, что при одинаковой суммарной концентрации РОВ свойства природных растворов с точки зрения их участия в физико-химических взаимодействиях могут быть различными.

Искусственные (техногенные) коллоиды появляются в подземных водах при разрушении глинистых материалов (обычно – это бентониты), а также цементных гидратов, предназначенных для изоляции подземных хранилищ РАО. Коррозия материалов контейнеров, предназначенных для хранения РАО, также способствует появлению в подземных водах коллоидов главным образом Fe(II/III) состава.

Активное коллоидообразование протекает при вытеснении из породы пресной воды рассолами. Как следствие миграционного процесса коллоиды могут формироваться, когда загрязненные подземные воды с пониженным редокс-потенциалом смешиваются и взаимодействуют с кислородсодержащими водами. Так, например, это имеет место при окислении двухвалентного железа, приводящего к формированию железистых оксигидроксидов – диспергированных коллоидов. Смена гидрохимической обстановки в горизонте от окислительной к восстановительной обычно приводит к растворению железистых оксигидроксидов, входящих в цементный материал пористой матрицы. Этот материал разрушается, и дополнительное количество глинистых частиц попадает в

порую воду, что увеличивает подвижность мигрирующего растворенного вещества (например, радионуклидов).

W.2. Адсорбция компонентов на коллоидах (статические представления)

Из-за весьма малого своего размера коллоиды имеют очень высокую поверхностную энергию и большую удельную (на единицу массы) площадь поверхности. Высокая поверхностная энергия обуславливает повышенную активность коллоидов в сорбционных процессах, обеспечивающих концентрирование на их поверхности ионов из окружающего раствора, что, например, подтверждается высокими значениями коэффициента распределения, K_d , полученными в опытах с актинидами с подземной пресной водой, $I = 0.005$ М (табл. W.1). Иными словами, количество адсорбционных площадей на коллоидах на единицу массы гораздо выше по сравнению с аналогичной характеристикой пористой матрицы. Аккумулируя вещество на своей поверхности, коллоиды способны переносить его на большие расстояния.

Таблица W.1. Максимальные значения K_d (см³/г) при сорбции актинидов и урана на коллоидах, представленных тремя минеральными фазами (Lu et al., 2000).

Нуклид	Монтмориллонит	Кремнезем	Гематит
Am	1.0×10^5	2.1×10^4	1.0×10^7
Np	2.2×10^2	5.5×10^2	8.8×10^2
Pu	5.8×10^3	8.1×10^3	1.1×10^5
U	1.9×10^2	5.8×10^2	4.4×10^2

Для описания адсорбционного взаимодействия коллоидных частиц и растворенных веществ в присутствии пористой матрицы могут использоваться элементы физико-химической термодинамики и кинетики. Рассмотрим сначала равновесное состояние двухкомпонентной системы, включающей сорбируемый компонент и коллоид одной минеральной фазы и характеризующейся равновесными константами сорбции K_m (рис. W.1).

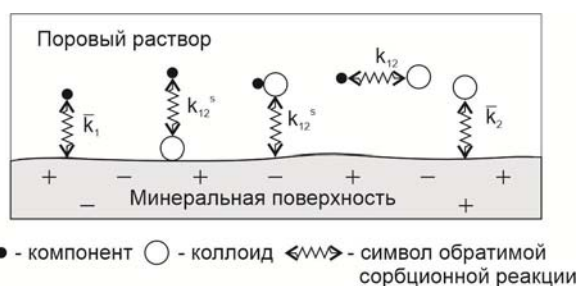


Рис. W.1. Основные сорбционные взаимодействия.

Основными реакциями являются:

1) сорбция растворенного компонента (M_1) коллоидной частицей (A_2), приводящая к образованию подвижного соединения M_1A_2 :



2) сорбция компонента (M_1) на минеральной фазе \overline{S}_R , приводящая к образованию неподвижной формы $\overline{M_1S_R}$:

$$M_1 + \overline{S}_R = \overline{M_1S_R}, \overline{K}_1; \quad (W.2)$$

3) сорбция компонента (M_1) на осажденных коллоидах ($\overline{A_2S_R}$):

$$M_1 + \overline{A_2S_R} = \overline{M_1A_2S_R}, K_{12}^S. \quad (W.3)$$

В соответствии с законом действующих масс, реакциям (W.1)–(W.3) соответствуют следующие изотермические уравнения, связывающие концентрации компонента, находящегося в различных фазах:

$$C_{12} = K_{12}C_1C_2, \quad (W.4)$$

$$S_1 = \overline{K}_1C_1, \quad (W.5)$$

$$S_{12} = K_{12}^S\overline{K}_2C_1C_2, \quad (W.6)$$

Эти равновесия должны рассматриваться совместно с реакцией осаждения (адсорбции) коллоидных частиц:

$$S_2 = \overline{K}_2C_2; \quad (W.7)$$

здесь приняты следующие обозначения для действующих концентраций: C_1 и C_2 – концентрации химического компонента и коллоида в жидкой фазе [ML^{-3}]; S_1 и S_2 – то же на минеральном скелете (породе) [ML^{-3}]; S_{12} – концентрация компонента на сорбированном коллоиде; C_{12} – концентрация компонента на коллоидах [ML^{-3}]; \overline{K}_1 – коэффициент сорбции компонента в ионной форме на породе (безразмерный); \overline{K}_2 – коэффициент сорбции коллоида породой (безразмерный); K_{12} – коэффициент сорбционного распределения компонента, на мобильном коллоиде (cm^3/g); K_{12}^S – то же на неподвижном коллоиде, адсорбированного породой (cm^3/g).

Процесс взаимодействия загрязняющих компонентов с породой и коллоидами может рассматриваться и в кинетической области. (Lührmann et al., 1998; van de Weerd et al., 1998; Румынин, 2011; Reiche et al., 2016). Это позволяет, в частности, моделировать эффекты «быстрого» транспорта радионуклидов, связанные с гистерезисом сорбции на коллоидах.

W.3. Двухкомпонентная модель (конвективно-дисперсионный перенос в гомогенных породах)

Процесс одномерной миграции радионуклида M_1 в присутствии коллоидных частиц A_2 может быть описан уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t}(nC_1^T + S_1^T) + v\frac{\partial C_1^T}{\partial x} + \lambda(nC_1^T + S_1^T) - D_{el}\frac{\partial^2 C_1^T}{\partial x^2} = 0, \quad (W.8)$$

или, принимая во внимание соотношения коэффициентов $D_L = D_{el}/n$, $u = v/n$,

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_1^T + \frac{S_1^T}{n}) + u\frac{\partial C_1^T}{\partial x} + \lambda(C_1^T + \frac{S_1^T}{n}) - D_L\frac{\partial^2 C_1^T}{\partial x^2} = 0, \quad (W.9)$$

где для суммарных концентраций справедливы выражения:

$$C_1^T = C_1 + C_{12}, \quad (W.10)$$

$$S_1^T = S_1 + S_{12}. \quad (\text{W.11})$$

При линейной адсорбции, с учетом (W.4)–(W.6),

$$C_1^T = C_1(1 + K_{12}C_2), \quad (\text{W.12})$$

$$S_1^T = C_1(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_2). \quad (\text{W.13})$$

Дальнейшие преобразования уравнения (W.9) при подстановке в него соотношений (W.12) и (W.13) дают:

$$\begin{aligned} & [1 + K_{12}C_2 + \frac{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_2}{n}] \frac{\partial C_1}{\partial t} + (K_{12} + \frac{\bar{K}_2 K_{12}^S}{n}) C_1 \frac{\partial C_2}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} [C_1(1 + K_{12}C_2)] + \\ & + \lambda [1 + K_{12}C_2 + \frac{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_2}{n}] C_1 - \\ & - D_L \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - D_L K_{12} [C_2 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + C_1 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial C_1}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_2}{\partial x}] = 0. \end{aligned} \quad (\text{W.14})$$

В равновесной линейной постановке перенос и взаимодействие коллоидов с минеральным скелетом породы, получает обобщение

$$R_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + u \frac{\partial C_2}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{W.15})$$

(с учетом того, что $\partial S_2 / \partial t = \bar{K}_2 \partial C_2 / \partial t$); $R_2 = 1 + \bar{K}_2 / n$; n – пористость (трещиноватость).

Упрощенные оценки могут быть получены, если положить, что в пределах зоны загрязнения концентрация коллоидов остается постоянной (Baek, Pitt, 1996). В этом случае, $C_2 = C_{20} = \text{const}$, откуда

$$S_1^T = \frac{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_{20}}{1 + K_{12} C_{20}} C_1^T \quad (\text{W.16})$$

и уравнение (W.8) преобразуется к виду

$$R \frac{\partial C_1^T}{\partial t} + u \frac{\partial C_1^T}{\partial x} + \lambda R C_1^T - D_L \frac{\partial^2 C_1^T}{\partial x^2} = 0, \quad (\text{W.17})$$

где фактор сорбционной задержки определяется зависимостью

$$R = 1 + \frac{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_{20}}{n(1 + K_{12} C_{20})}. \quad (\text{W.18})$$

Приближенный критерий применимости такого эффективного подхода для учета коллоидного переноса сорбируемых компонентов можно получить из условия опережения коллоидного фронта переноса (характеризуемого фактором задержки $R_2 = 1 + \bar{K}_2 / n$), определяемого эффективным коэффициентом (W.18)

$$R_2 < R,$$

откуда

$$\bar{K}_2 - \bar{K}_1 < \bar{K}_2 (K_{12}^S - K_{12}) C_{20}. \quad (\text{W.19})$$

Формулу (W.18) можно переписать в виде

$$R = \frac{R_1 + [K_{12} + K_{12}^S (R_2 - 1)] C_{20}}{1 + K_{12} C_{20}}, \quad R_1 = 1 + \bar{K}_1 / n, \quad R_2 = 1 + \bar{K}_2 / n. \quad (\text{W.20})$$

При отсутствии сорбции коллоидов, несущих загрязняющий компонент, R всегда меньше R_1 , что ведет к опережению фронта, рассчитанного исходя из величины фактора задержки R_1 . Если допускается сорбция коллоидов, то расчетное значение R может быть

как больше, так и меньше R_1 . При равенстве сорбционных коэффициентов на подвижных и неподвижных коллоидах, $K_{12} = K_{12}^S$,

$$R = \frac{R_1 + K_{12}R_2C_{20}}{1 + K_{12}C_{20}}. \quad (W.21)$$

Из приведенных формул видно, что присутствие коллоидов, уменьшая величину эффективной пористости по сравнению с предельным случаем ($R = 1 + \bar{K}_1/n$), увеличивает потенциал массопереноса. Физически понятно, что при движении раствора в гомогенной пористой (трещиноватой) среде вынос частиц M_1A_2 за границу фронта адсорбции ионов M_1 приводит к нарушению равновесия и распаду соединения M_1A_2 (коллоид теряет ион). Образовавшаяся порция ионов M_1 идет на насыщение сорбционной емкости породы, что вынуждает единый фронт двигаться с повышенной скоростью, зависящей от устойчивости соединения M_1A_2 и концентрации в растворе формирующих его частиц.

W.4. Многокомпонентная модель переноса

Рассмотренный выше подход к анализу процесса коллоидного транспорта может быть обобщен на случай присутствия в системе нескольких ассоциаций коллоидных частиц, различающихся своими свойствами. Если адсорбция имеет линейный характер

$$\begin{aligned} C_{1i} &= K_{1i}C_iC_1, \\ S_{1i} &= \bar{K}_iK_{1i}^SC_iC_1, \end{aligned} \quad (W.22)$$

то суммарные концентрации компонента в растворе и твердой фазе (включая осажденные коллоиды) определяются выражениями

$$\begin{aligned} C_1^T &= C_1 \left(1 + \sum_2^{N+1} K_{1i}C_i \right), \\ S_1^T &= C_1 \left(\bar{K}_1 + \sum_2^{N+1} \bar{K}_iK_{1i}^SC_i \right), \end{aligned} \quad (W.23)$$

где $i (=2, \dots, N+1)$ – условный номер коллоидной ассоциации, N – число коллоидных фаз, $\bar{K}_i, K_{1i}, K_{1i}^S$ – коэффициенты, характеризующие адсорбцию коллоидных групп, а также взаимодействие компонентов и коллоидов, коллоидных комплексов и породы (см. выше).

В этом случае уравнение баланса загрязняющего компонента (23.4) преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} & \left[1 + \sum_2^{N+1} K_{1i}C_i + \frac{\bar{K}_1 + \sum_2^{N+1} \bar{K}_iK_{1i}^SC_i}{n} \right] \frac{\partial C_1}{\partial t} + C_1 \sum_2^{N+1} \left(K_{1i} + \frac{\bar{K}_iK_{1i}^S}{n} \right) \frac{\partial C_i}{\partial t} + \\ & + \left(1 + \sum_2^{N+1} K_{1i}C_i \right) u \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 u \sum_2^{N+1} K_{1i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \lambda \left[1 + \sum_2^{N+1} K_{1i}C_i + \frac{\bar{K}_1 + \sum_2^{N+1} \bar{K}_iK_{1i}^SC_i}{n} \right] C_1 - \\ & - D_L \left[\left(1 + \sum_2^{N+1} K_{1i}C_i \right) \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + C_1 \sum_2^{N+1} K_{1i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial C_1}{\partial x} \sum_2^{N+1} K_{1i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = 0. \end{aligned} \quad (W.24)$$

Для описания миграции каждой i -й ассоциации коллоидов, адсорбирующихся по линейному закону, справедливо уравнение

$$R_i \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0, \quad i = 2 \dots N+1, \quad R_i = 1 + \frac{\bar{K}_i}{n}. \quad (\text{W.25})$$

Полное решение уравнений, представленных в этом разделе, при соответствующих краевых условиях требует приложения численных методов, причем это предполагает нахождение равновесных парциальных граничных концентраций C_{i0} из условий химических (адсорбционных) равновесий в растворе при известных суммарных концентрациях коллоидных частиц и компонентов-загрязнителей C_{i0}^T (см. разд. 23.3). Однако логично начать с рассмотрения упрощенной математической постановки задачи, позволяющей получить некоторые аналитические оценки.

Пренебрегая вариациями C_i ($i = 2, 3, \dots$) при многокомпонентном переносе, из уравнения (23.8) также находим выражение для эффективного фактора сорбционной задержки:

$$R = \frac{R_1 + \sum_{i=2}^{N+1} [K_{1i} + K_{1i}^S (R_i - 1)] C_{i0}}{1 + \sum_{i=2}^{N+1} K_{1i} C_{i0}}, \quad R_1 = 1 + \bar{K}_1 / n, \quad R_i = 1 + \bar{K}_i / n, \quad (\text{W.26})$$

где C_{i0} – постоянная концентрация коллоида i -ой фазы на границе ($i = 2, 3, \dots$).

Расчеты с использованием формул (W.21)–(W.26) удобны при оценках смещения передовых концентрационных фронтов. Однако такого рода преобразования оказываются полезными и при описании формирования десорбционных «волн», возникающих при внедрении (в момент $t = t_p$) в пласт чистых вод, не содержащих ни загрязняющие компоненты ($C_1 = 0$), ни коллоидные частицы ($C_2 = 0$), когда $R = R_1$, где R_1 фактор сорбционной задержки при $C_2 = 0$. Возникающая при этом «пассивная волна» (Румынин, 2011), передовой фронт которой перемещается со скоростью u/R_2 (рис. W.2), характеризуется равновесной концентрацией C_p^T , причем

$$\frac{C_p^T}{C_{10}^T} = \frac{S_1^T}{S_1^{T/d}} = \frac{1 + \bar{K}_2 K_{12}^S C_{20} / \bar{K}_1}{1 + K_{12} C_{20}} \quad (\text{W.27})$$

($S_1^{T/d} = \bar{K}_1 C_1^T$ – концентрация компонента на породе в отсутствии коллоидов).

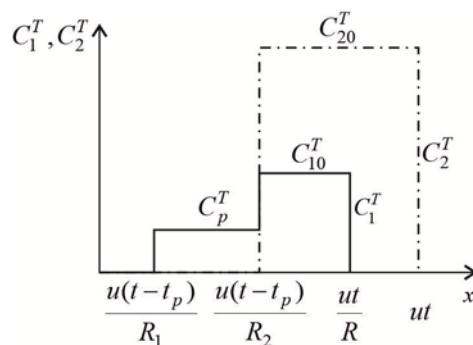


Рис. W.2. Схематичное представление процесса формирования десорбционной волны при одномерном конвективном переносе (без дисперсии).

Десорбционная волна C_p^T / C_{10}^T «догоняет» передний сорбционный фронт, скорость перемещения которого определяется константой (W.18), в момент времени

$$t^* = \frac{Rt_p}{(R - R_2)}. \quad (W.28)$$

W.5. Численные примеры (гомогенные породы)

Рассматриваемые ниже примеры иллюстрируют возможности использования эффективного фактора сорбционной задержки при описании миграции одного из наиболее сорбируемых радионуклидов, Am-243, – представителя актинидов (наряду с Pu-239 и Np-237) в составе высокоактивных РАО класса 1 опасности, подлежащих захоронению в геологических формациях. Принятые в расчетах значения скорости Дарси и пористости отвечают глубоким зонам кристаллических массивов, часто рассматриваемых в качестве сред-кандидатов для изоляции РАО. Поэтому временной масштаб процесса измеряется тысячами лет, что достаточно характерно для данного класса гидрогеологических задач, связанных с проблемой оценки долговременной безопасности пунктов глубинного захоронения РАО. Численные расчеты с эффективным параметром R сравниваются с решениями, полученными на сеточной 1D модели, в которой все сорбционные процессы рассматриваются в строгой постановке (Румынин, 2011).

W.5.1. Сорбция радионуклида на коллоидах, представленных одной минеральной фазой

Для всех рассматриваемых примеров (вариантов расчета, табл. W.2) следующие характеристики миграционного процесса приняты одинаковыми: трещиноватость массива $n = 0.003$, скорость Дарси $v = 1.18 \times 10^{-5}$ м/сут (соответственно, действительная скорость $u = v/n$ равна 4.31×10^{-3} м/сут = 1.43 м/год), сорбция радионуклида на трещинах в отсутствии коллоидов характеризуется фактором сорбционной задержки $R_1 = 500$ ($\bar{K}_1 = K_d \rho_b = 1.497$), содержания коллоидов 10, 50 и 100 мг/л (высокие значения концентрации коллоидов объясняются присутствием большого содержания глинистых частиц – продуктов разрушения инженерных глинистых барьеров на участке захоронения РАО). В расчетных вариантах 1 и 2 граничная концентрация постоянная $C_{10} = 10^6$ Бк/л, в варианте 3 – на границе концентрация падает по экспоненциальному закону, в варианте 4 – входная концентрационная функция – концентрационный «пакет» продолжительностью $t_p = 2000$ лет. Поступление коллоидов в тех же концентрациях происходит и в случае пакетной входной функции для радионуклида ($C_{20} = \text{const}$). Во всех вариантах учитывается радиоактивный распад (для Am-243 принято $T_{1/2} = 7380.149$ лет, $\lambda = 9.38 \times 10^{-5}$ год $^{-1}$).

Таблица W.2. Расчетные варианты и параметры

Вариант	$\delta_L, \text{ м}$	\bar{K}_1	\bar{K}_2	$K_{12} = K_{12}^S, \text{ л/мг}$	ГУ $C(x=0)$
1	10	1.497 ^{*)}	0	0.0317 ^{***)}	C_{10}
2	10	1.497	0.25 ^{**)}	0.0317	C_{10}
3	1	1.497	0	0.0317	$C_{10} \exp(-\lambda t)$
4	10	1.497	0	0.0317	$C_{10}(t < 2000)$

^{*)} $R_1 = 500$; ^{**)} $R_2 = 8.33$; ^{***)} $3.17 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$;

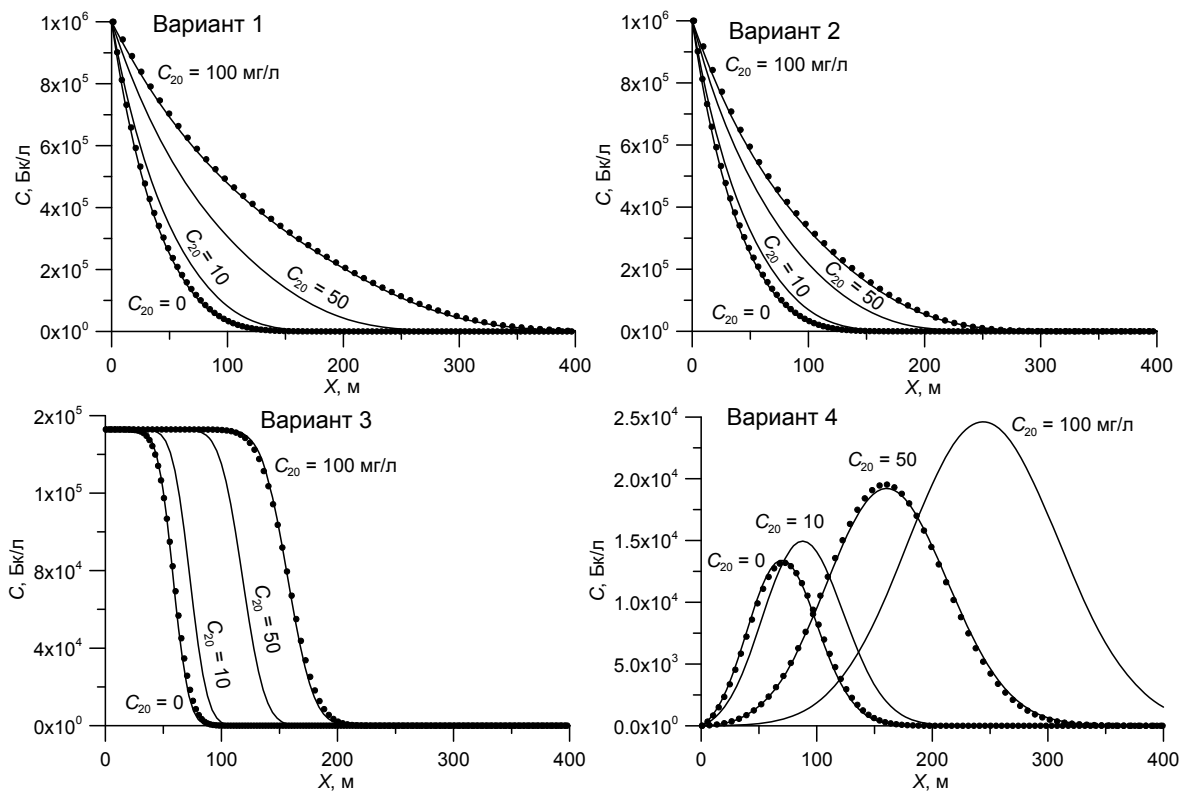


Рис. W.3. Влияние коллоидного транспорта на концентрационные распределения. Сплошные линии – приближенные решения, точки на графике – точные решения, полученные методом конечных разностей. $C \equiv C_1 > 0$. Расчетное время 20 000 лет.

Как видно, во всех расчетных вариантах повышение концентрации коллоидов в растворе приводит к росту интенсивности миграции радионуклида. Сравнение вариантов 1 и 2 показывает, что сорбция коллоидных частиц ($\bar{K}_2 > 0$) приводит к сокращению зоны загрязнения подземных вод – в сравнении с вариантом $\bar{K}_2 = 0$. Одновременный распад вещества в породе и в источнике радионуклида (вариант 3) дает более контрастные профили в сравнении со случаем его постоянной концентрации в источнике (вариант 1), однако размер зоны загрязнения сокращается. Графики иллюстрируют хорошее совпадение приближенных решений, использующих эффективный коэффициент R , с решениями миграционных задач на численной модели в строгой постановке.

W.5.2. Пакетный характер граничного условия для радионуклида и коллоидов

Для иллюстрации влияния пакетного характера входной концентрационной функции на распределение концентрации в одномерном потоке, когда одновременно с прекращением поступления радионуклида в пласт концентрация коллоидов падает до нуля, воспользуемся сеточным решением соответствующей задачи (численный код Colloid MS). Значения скорости Дарси, трещиноватости, дисперсивности остаются прежними ($v = 1.18 \times 10^{-5}$, $n = 0.003$, $\delta_L = 10$ м). Продолжительность пакета, t_p , равна 2000 лет. Другие параметры: $\bar{K}_1 = 1.497$, $\bar{K}_2 = 0.008$, $K_{12}^S = 0.01$ л/мг, расчеты выполнены при двух

значениях коэффициента: $K_{12} = 0.2$ и 0.15 л/мг, соответственно, $R = 24.9$ (при $K_{12} = 0.2$ л/мг) и 32.4 (при $K_{12} = 0.15$ л/мг) – рис. W.4. Во всех вариантах $R_2 = 3.67$ (W.20).

Как видно, концентрационные кривые $C(x)$ характеризуются наличием экстремумов, формирование которых обусловлено наличием десорбционных фронтов, и платообразных участков, характеризующихся равновесными концентрациями C_p^T (разд. W.4). Эти концентрации примерно отвечают значениям, определяемым из формулы (W.27). Время t^* , найденное по формуле (W.28), составляет 2345 лет ($R = 24.9$ – вариант $K_{12} = 0.2$ л/мг) и 2255 лет ($R = 32.4$ – вариант $K_{12} = 0.15$ л/мг), что несколько ниже периодов времени, наблюдаемых на графиках (рис. W.4). Такие отличия объясняются как приближенным характером полученных аналитических зависимостей, так и наложением дисперсионных эффектов, не учитываемых в аналитической модели.

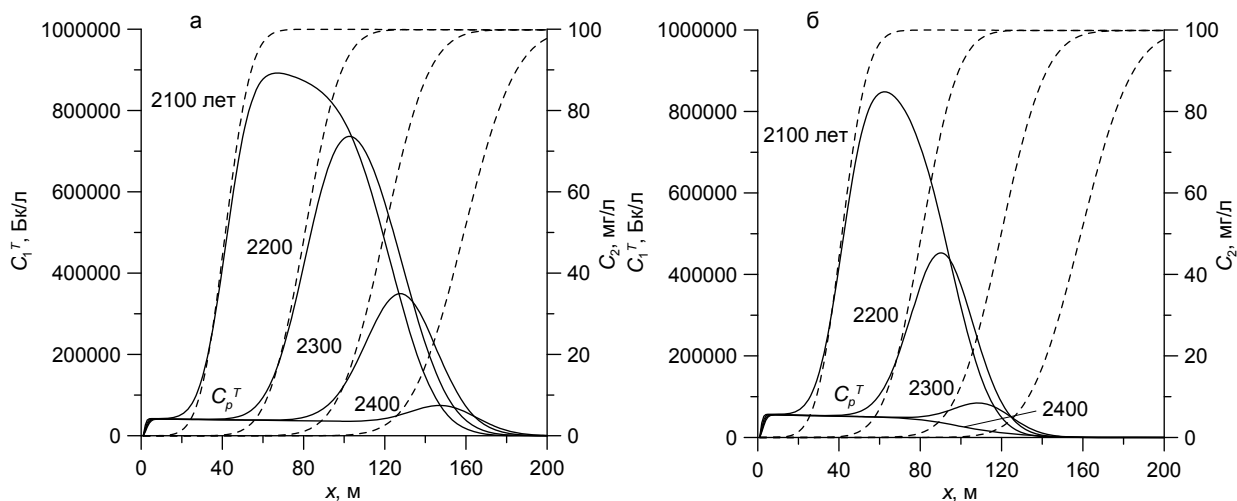


Рис. W.4. Концентрационные кривые $C_1(x)$ и $C_2(x)$ для пакетной входной концентрационной функции: а – $K_{12} = 0.2$ л/мг, б – $K_{12} = 0.15$ л/мг. Числа у кривых – время в годах.

Таким образом, моделирование подтверждает эффект интерференции сорбционного и десорбционного фронтов (разд. W.4), приводящий к резкому падению интенсивности миграции радионуклида в пластовых условиях в случае пакетного входного концентрационного сигнала.

W.5.3. Сорбция радионуклида на коллоидах, представленных несколькими минеральными фазами

Данный пример иллюстрирует: (а) возможности использования эффективного фактора сорбционной задержки R , определяемого по формуле (W.26), для многофазной системы (влияние неоднородности свойств коллоидной смеси ($N = 6$, табл. W.3), а также (б) погрешности, возникающие при использовании осредненных коэффициентов \bar{K}_{12}^{Av} и \bar{K}_2^{Av} ,

$$\bar{K}_{12}^{Av} = \frac{\sum_2^N \bar{K}_{1i} C_{i0}^T}{\sum_2^N C_{i0}^T}, \quad \bar{K}_2^{Av} = \frac{\sum_2^N \bar{K}_i C_{i0}^T}{\sum_2^N C_{i0}^T}, \quad (W.28)$$

в рамках однокомпонентной модели.

Таблица W.3 . Значения C_{i0}^T , \bar{K}_i и $\bar{K}_{1i} (= K_{1i}^S)$ для коллоидной «смеси»

i	C_{i0}^T , мг/л	\bar{K}_i	\bar{K}_{1i} , л/мг
2	0.5	0.0	3
3	1.0	0.1	0.3
4	2.0	0.3	0.15
5	5.0	0.5	0.1
6	1.5	0.7	0.03
Среднее (ф. W.28)		0.47	0.265

Как следует из рис. W.5, расчеты с эффективным фактором R приводят к результатам, практически совпадающими с точным решением. Сопоставление точного решения с решением для однокомпонентной системы с осредненными коэффициентами сорбции \bar{K}_{12}^{Av} и \bar{K}_2^{Av} , показывает заметное расхождение результатов (рис. W.6): наличие в составе раствора относительно небольшого количества частиц с повышенной сорбционной активностью (по отношению к компоненту-загрязнителю) приводит к заметному увеличению скорости смещения общего концентрационного фронта – по сравнению с оценками, основанными на осредненных (W.28) параметрах (для растворов с одним типом коллоидов).

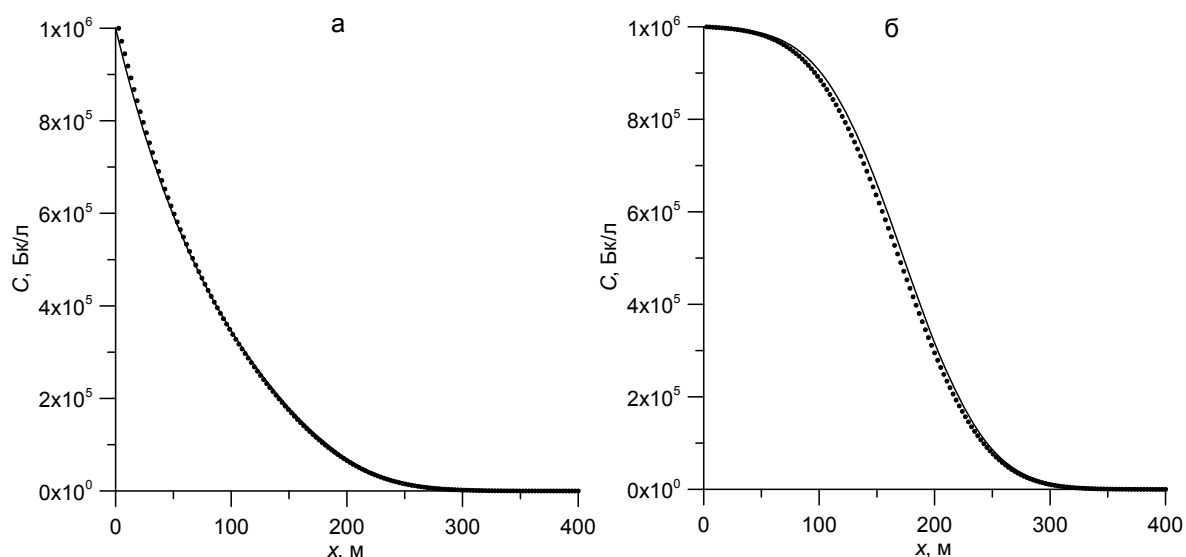


Рис. W.5. Сравнение точного (модельного – точки) и приближенного решения задачи миграции Am-243 в составе раствора, содержащего семейство коллоидов с распределенными параметрами (а – с учетом радиоактивного распада, $\lambda = 9.38 \times 10^{-5} \text{ год}^{-1}$; б – $\lambda = 0$). Расчетное время 20 000 лет.

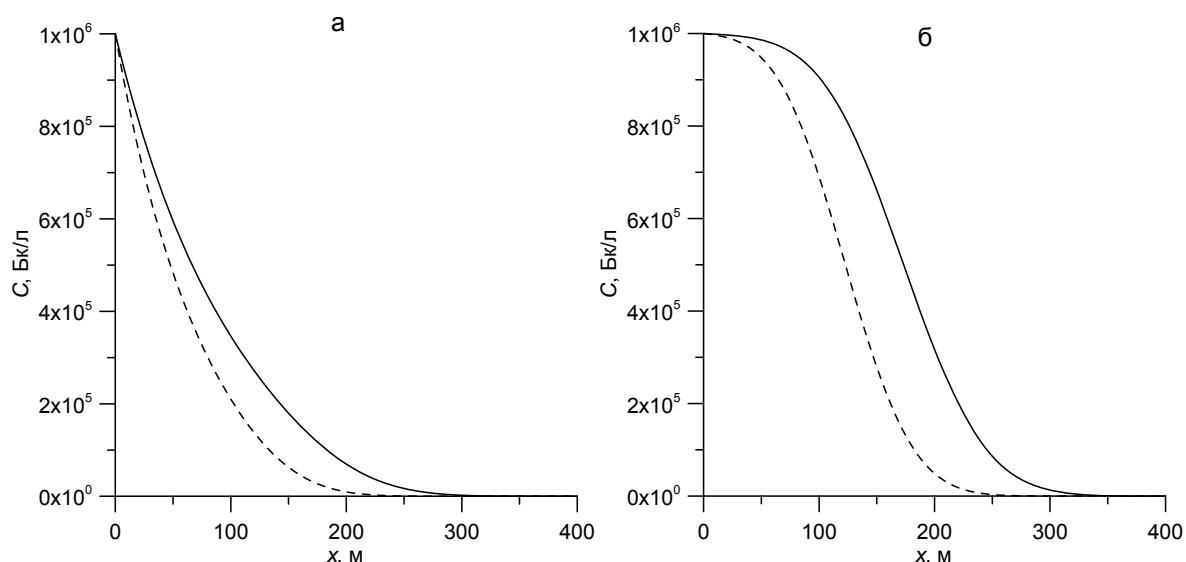


Рис. W.6. Влияние использования осредненных параметров сорбции в однокомпонентной модели (пунктирные кривые) на концентрационные распределения Am-243. Сплошные кривые – решение задачи миграции Am-243 в составе раствора, содержащего семейство коллоидов с распределенными параметрами (а – с учетом радиоактивного распада, $\lambda = 9.38 \times 10^{-5} \text{ год}^{-1}$; б – $\lambda = 0$). Расчетное время 20 000 лет.

W.6. Коллоидный транспорт в гетерогенных горизонтах

Использование предпосылки об эффективном факторе сорбционной задержки (разд. W.3–W.4), учитывающем адсорбцию компонентов коллоидными частицами, позволяет описывать массоперенос и в гетерогенных водоносных породах. В программном комплексе ANSDIMAT предусмотрены возможности моделирования трещиновато-пористых сред (разд. ...) и гетерогенных сред, характеризующихся пространственной изменчивостью проницаемости (разд. ...). Ниже рассматриваются примеры, иллюстрирующие влияние сорбции на коллоидах на миграцию загрязнения в трещиновато-пористом пласте. Физической предпосылкой, позволяющей корректировать только фактор сорбционной задержки R_1 , является допущение об отсутствии диффузии минеральных коллоидов в порах породной матрицы (Baek, Pitt, 1996).

W.6.1. Примеры решения тестовых задач

Предполагается, что процесс одномерной миграции может быть описан либо в рамках предпосылки неограниченной емкости пористых блоков, либо – сосредоточенной емкости. Параметры, использованные в расчетах, представлены в табл. W.4. Скорость Дарси $v = 0.02 \text{ м/сут}$. Граничная концентрация компонента $C_{10}=1 \text{ мг/л}$, коллоидов $C_{20}=10 \text{ мг/л}$. Во всех вариантах рассматривается миграция стабильного ($\lambda=0$) или распадающегося ($\lambda = 1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/сут}$).

Таблица W.4. Значения параметров

n	n_m	R_1	R_m	δ_L	K_{12}	K_{12}^S	\bar{K}_2	λ_m	α_m	λ
–	–	–	–	м	л/мг		–	1/сут		
0.01	0.1	2	5	1	0.15	0.15	0; 0.005	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	2.57×10^{-7}

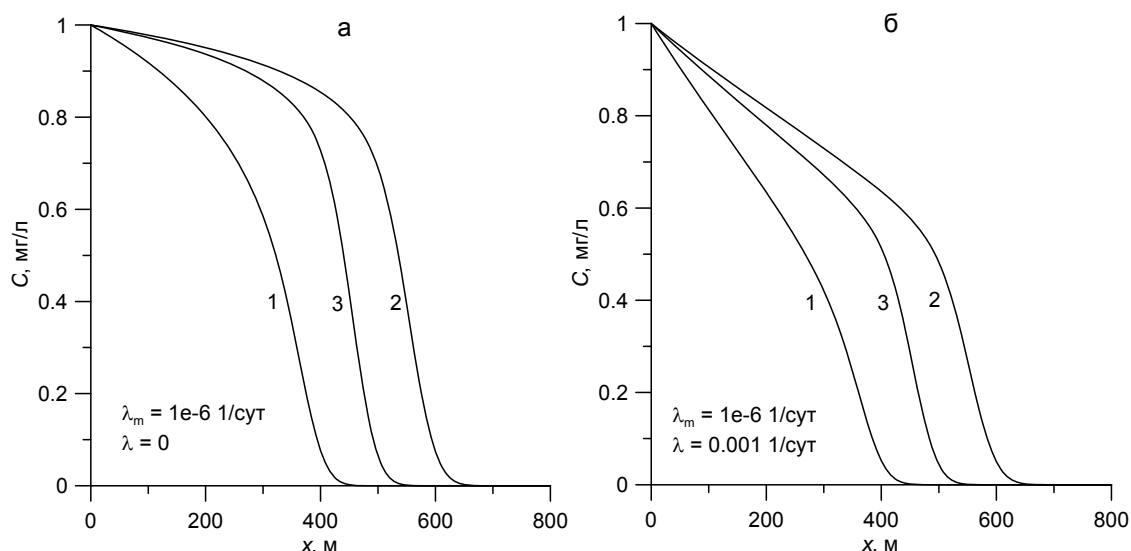


Рис. W.7. Влияние коллоидов на миграцию сорбируемого компонента (расчетная модель неограниченной емкости): а – стабильный компонент, б – компонент, подверженный распаду. Кривые на графиках: 1 – сорбция стенками трещин при отсутствии сорбционного взаимодействия с коллоидами, 2 – сорбция компонентов стенками трещин и на коллоидах, не сорбируемых породой, 3 – сорбция компонентов стенками трещин и на коллоидах, также сорбируемых породой. $t = 400$ сут.

Фронт инертного вещества в координатах $C(x)$ при миграции в трещиновато-пористых породах (расчетная схема неограниченной емкости) имеет асимметричную форму (рис. W.7а), как это и следует из известных физических представлений (Миرونенко, Румынин, 1998). Присутствие в растворе коллоидов, адсорбирующих загрязняющий компонент, ускоряет перемещение концентрационных точек в направлении потока, причем это ускорение максимальное при отсутствии сорбции коллоидов на стенках трещин ($\bar{K}_2 = 0, R_2 = 0$). В противном случае ($\bar{K}_2 = 0.005, R_2 = 1.5$) фронт занимает промежуточное положение. В случае миграции распадающегося вещества (рис. W.7б), тенденции смещения фронта сохраняются, однако фронта становятся более пологими.

Корректировка концентрационного фронта $C(x)$, описываемого в рамках решения в предпосылке сосредоточенной емкости блоков, приводит качественно к тем же результатам – с точки зрения соотношений в скоростях смещения концентрационных точек (рис. W.8а). Влияние распада вещества на характер концентрационных распределений более существенно (рис. W.8б), что объясняется различиями во временных масштабах миграционного процесса, соответственно, 400 суток (модель неограниченной емкости) и 4000 суток (модель сосредоточенной емкости).

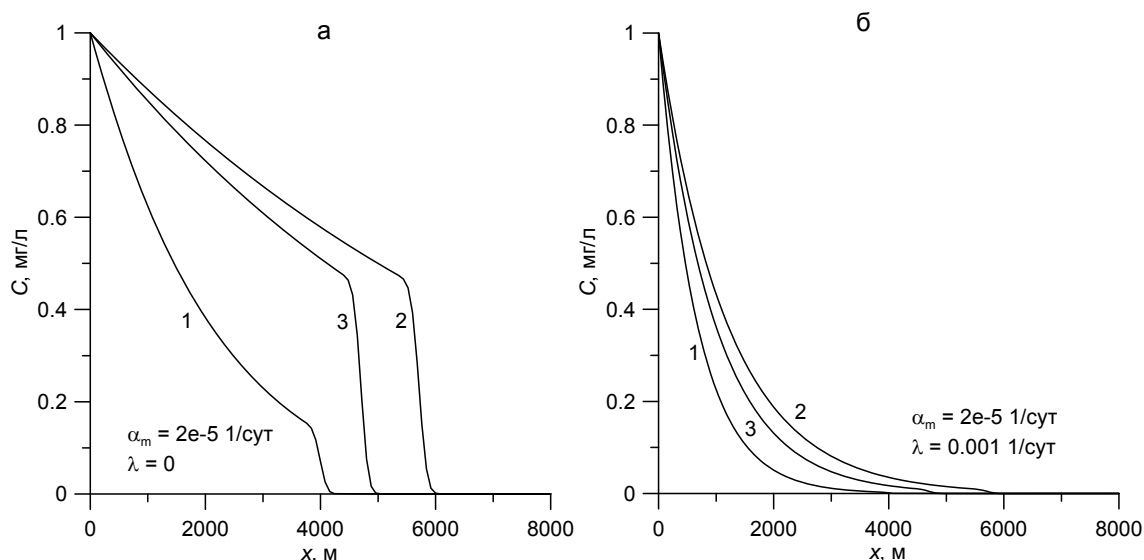


Рис. W.8. Влияние коллоидов на миграцию сорбируемого компонента (расчетная модель сосредоточенной емкости): а – стабильный компонент, б – компонент, подверженный распаду. Кривые на графиках: 1 – сорбция стенками трещин при отсутствии сорбционного взаимодействия с коллоидами, 2 – сорбция компонентов стенками трещин и на коллоидах, не сорбируемых породой, 3 – сорбция компонентов стенками трещин и на коллоидах, также сорбируемых породой. $t = 4000$ сут.

W.6.2. Пример расчета миграции Am-243 в трещиновато-пористом пласте

Исходные данные для этого примера, характеризующие условия фильтрации подземных вод на участке захоронения РАО, отвечают ранее приведенным (разд. W.5.1): скорость Дарси $v = 1.18 \times 10^{-5}$ м/сут, трещиноватость $n = 0.003$, дисперсивность $\delta_L = 10$ м. Также остаются неизменными фактор сорбционной задержки Am-243 в трещинах $R_1 = 500$ ($\bar{K}_1 = K_{d\rho_b} = 1.497$) и коэффициент, характеризующий его сорбцию коллоидами и «загрязненных» коллоидов породой (стенками трещин): $K_{12} = K_{12}^S = 0.0317$ л/мг ($3.17 \cdot 10^4$ см³/г) и радиоактивный распад $\lambda = 2.57 \cdot 10^{-7}$ 1/сут – табл. W.5. Дополнительно учитывается диффузия растворенного радионуклида из трещин в пористые блоки, характеризуемая кинетическим коэффициентом λ_m (рассматриваются два расчетных варианта $\lambda_m = 1 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ 1/сут). Диффузия коллоидных частиц в пористой матрице исключается. Пористость блоков принята равной $n_m = 0.005$, сорбция радионуклида в блоках характеризуется коэффициентом $R_2 = 100$ (табл. W.5). Концентрация радионуклида в источнике $C_{10} = 1 \cdot 10^6$ Бк/л, коллоидов $C_{20} = 50$ мг/л. Продолжительность пакета $t_p = 2000$ лет (отвечает времени выщелачивания радиоактивных веществ из контейнера после разрушения его защитной оболочки).

Таблица W.5. Параметры, используемые при расчетах миграции Am-243 в трещиновато-пористом пласте.

n	n_m	R_1	R_m	δ_L	K_{12}	K_{12}^S	\bar{K}_2	λ_m	λ
–	–	–	–	м	л/мг	л/мг	–	1/сут	1/сут
0.003	0.005	500	100	10	0.0317 ^{*)}	0.0317 ^{*)}	0	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

^{*)} $3.17 \cdot 10^4$ см³/г.

На графиках рис. W.9 хорошо видно, что при низком значении кинетической константы λ_m ($1 \cdot 10^{-9}$ 1/сут) и отсутствии коллоидов в растворе ($C_{20} = 0$) скорость перемещения пиковых концентраций радионуклида отвечает, примерно, действительной скорости u/R_1 , составляя около 0.003 м/год. Повышенный массообмен с блоками ($\lambda_m = 1 \cdot 10^{-7}$ 1/сут) несколько уменьшает это значение. Присутствие коллоидов во всех вариантах увеличивает интенсивность миграции радионуклида. Интересно отметить, что различия в скоростях смещения пиковых значений концентраций, полученные в присутствии коллоидных частиц и их отсутствии, сглаживаются с ростом коэффициента массообмена λ_m . Транспорт радионуклида коллоидами ($C_{20} > 0$) увеличивает размер зоны дисперсионного рассеяния в сравнении со случаем $C_{20} = 0$. Наконец, соотношение максимальных значений концентрации (C_{\max}) зависит от свойств матрицы: так, в нашем примере, при низком значении $\lambda_m = 1 \cdot 10^{-9}$ 1/сут величина C_{\max} (в присутствии коллоидов) больше C_{\max} (отсутствие коллоидов); при $\lambda_m = 1 \cdot 10^{-7}$ 1/сут – картина обратная.

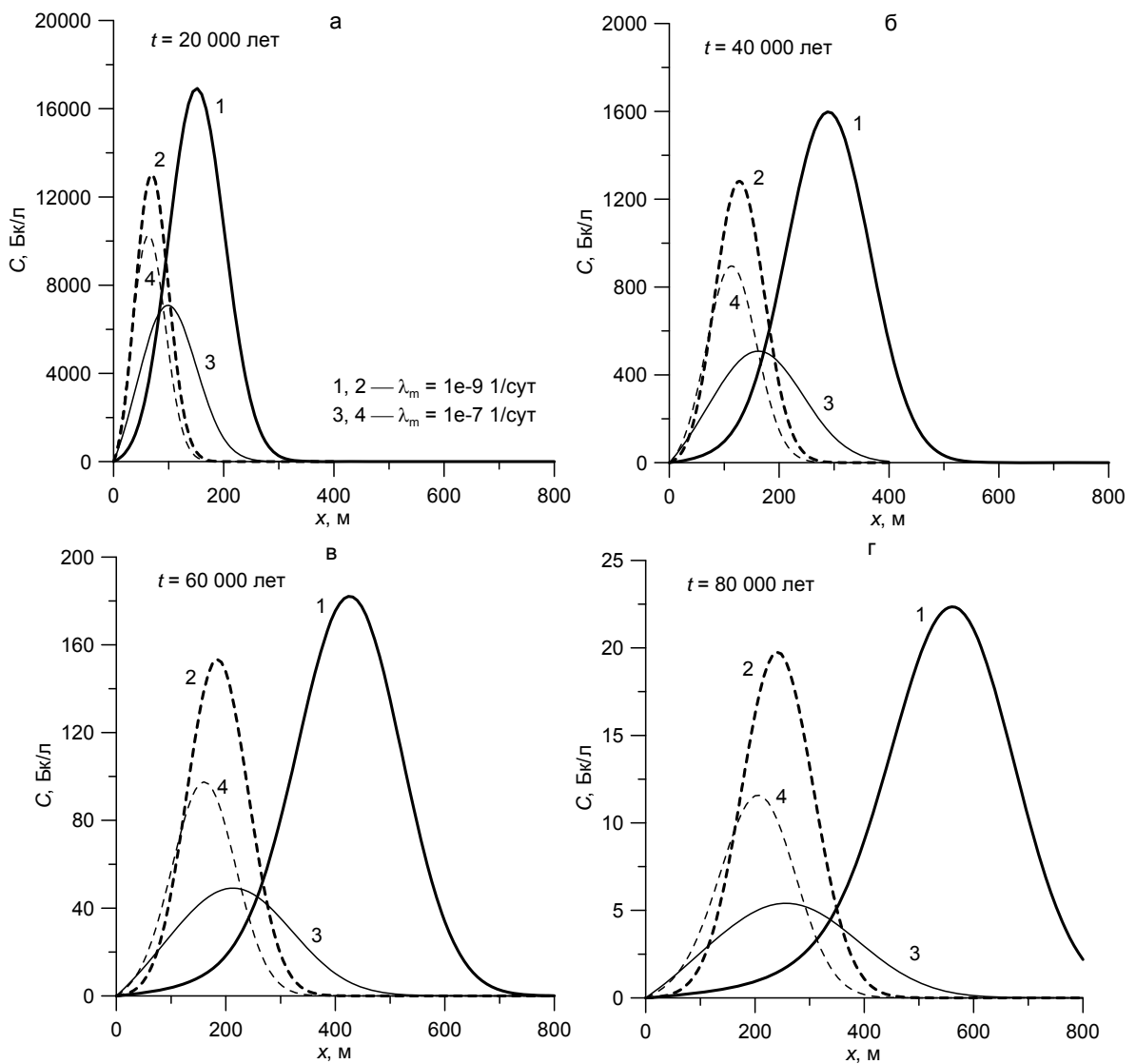


Рис. W.9. Влияние коллоидных частиц на миграцию Am-243 в трещиновато-пористом горизонте. Сплошные кривые (1, 3) – в присутствии коллоидов, штриховые (2, 4) – при их отсутствии, толстые линии – $\lambda_m = 1 \cdot 10^{-9}$ 1/сут, тонкие – $\lambda_m = 1 \cdot 10^{-7}$ 1/сут.

а – $t = 20\ 000$ лет, б – $t = 40\ 000$ лет, в – $t = 60\ 000$ лет, г – $t = 80\ 000$ лет,

Литература

Мироненко В.А., Румынин В.Г. Том 1. Проблемы гидрогеоэкологии. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов. 1998. Изд. МГГУ.

Румынин В.Г. Геомиграционные модели в гидрогеологии. СПб. Наука, 2011.

Baek I., Pitt W.W., Jr. Colloid-facilitated radionuclide transport in fractured porous rock. Waste Management. 1996, V. 16, No. 4, 313–325.

Kim J.I. Actinide colloid generation in groundwater. Final Report for the CEC project MIRAGE II. RCM 01190, 1990. Institut für Radiochemie der Technischen Universität München. 33 p.

Lu N., Conca J., Parker G.R., Leonard P.A., Moore B., Strietelmeier B., Triay I.R. Adsorption of actinides onto colloids as a function of time, temperature, ionic strength, and colloid concentration. LA-UR-00-5121. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory. 2000.

Lührmann L., Noseck U., Tix C. Model on contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. Water Res. Res. 1998. Vol. 34. N 3. P. 421–426.

Reiche T., Noseck U., Schäfer T. Migration of Contaminants in Fractured-Porous Media in the Presence of Colloids: Effects of Kinetic Interactions. Transport in Porous Med. 2016, 111. Pp. 143–170 DOI 10.1007/s11242-015-0585-7.

Van de Weerd H., Leijnse A., van Riemsdijk W.H. Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions. Journ of Contam. Hydrol. 1998. Vol. 32. P. 313–331.