

УЧЕТ СОРБЦИИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДИФФУЗИИ В СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ ПОРОДАХ

DOI 10.25296/1993-5056-2017-6-46-56

УДК 556.388.001.57



<http://www.atomic-energy.ru/articles/2014/12/18/53888>

ЛЕХОВ А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, avlekhov@gmail.com

ФЕДОРОВА Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, juliafedor@mail.ru

ШВАРОВ Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, geochems@geol.msu.ru

Аннотация

Основной емкостью для многокомпонентных промышленных стоков, поступающих в геологическую среду, является поровое пространство слабопроницаемых блоков пород. Поступление компонентов промстоков в блок из проницаемых трещин или слоев происходит диффузией совместно с массообменом жидкой и твердых фаз за счет ионного обмена и растворения/осаждения минералов. Наиболее часто для прогноза миграции используют модель массообмена в виде линейной изотермы сорбции с основным параметром — коэффициентом распределения между фазами (K_d). В данной работе проведен анализ применимости такого подхода сравнением с более сложными моделями, учитывающими многокомпонентность стока. Движущей силой диффузии является градиент электрохимического потенциала. Первая относительно простая модель включает преобладающую соль, и соль микрокомпонента, катион которого может образовывать комплексы с анионом и сорбироваться по изотерме Генри. Вторая модель диффузии ионов учитывает комплексообразование, ионный обмен и взаимодействие с минералами. Результаты этих моделей сравниваются с аналитическим решением при постоянном коэффициенте распределения. Для исследования выбраны радиоактивные стоки с опасными микрокомпонентами — радиоактивными цезием и стронцием. В то же время их стабильные изотопы существуют в природных подземных водах. Используются условия двух полигонов захоронения радиоактивных отходов, выбранные по преобладающим компонентам состава: на первом (Сибирский химический комбинат — СХК) сток — нитратно-натриевый рассол, подземные воды пресные, на втором (Научно-исследовательский институт атомных реакторов — НИИАР) солоноватый нитратно-натриевый сток и подземные хлоридно-натриевые рассолы. Обе модели показывают согласие с аналитическим решением (постоянный K_d) только для доминирующего нитрата натрия. Для микрокомпонентов концентрации катионов образуют максимум и анионов минимум у границы блока даже при равенстве начального и граничного условий по этим компонентам. Причинами являются изменение ионной силы раствора и перераспределение компонентов в обменной емкости. Коэффициент распределения микрокомпонентов, рассчитанный по отношению концентраций в воде и породе, меняется и по пути миграции и во времени в десятки раз. Следовательно, использование предпосылки постоянного K_d может привести к существенным погрешностям прогноза миграции. Однако, модели многокомпонентной диффузии при региональных прогнозах требуют ресурса и быстродействия компьютеров, значительно превосходящего обычно используемые в практике исследований.

Ключевые слова:

многокомпонентная диффузия; ионный обмен; сорбция; моделирование диффузии миграция стоков

Ссылка для цитирования:

Лехов, А.В., Федорова, Ю.В., Шваров, Ю.В., 2017. Учет сорбции при моделировании диффузии в слабопроницаемых породах. Инженерная геология, № 6, с. 46–56. DOI 10.25296/1993-5056-2017-6-46-56

ACCOUNTING OF SORPTION IN THE DIFFUSION MODELING IN ROCKS OF LOW-PERMEABILITY

LEKHOV A.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, avlekhov@geol.msu.ru

FEDOROVA YU.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, juliafedor@mail.ru

SHVAROV YU.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, geochems@geol.msu.ru

Abstract

The main reservoir for multicomponent industrial effluents entering the geological environment is the porous space of weakly permeable blocks of rocks. The flow of components of industrial wastes from permeable cracks or layers into a block occurs by diffusion together with the mass exchange of the liquid and solid phases due to ion exchange and the dissolution/precipitation of minerals. The most popular mass exchange model for the migration forecast is a linear sorption isotherm, where the main parameter is the distribution coefficient between the phases (K_d). In this paper we analyze the applying of this approach to complex models that take into account the multicomponent composition of the waste. The driving force of diffusion is the gradient of electrochemical potential. The first relatively simple model includes the dominant salt, and the salt of the microcomponent, whose cation can form complexes with the anion and be sorbed according to the Henry isotherm. Our second model of ion diffusion takes into account complex formation, cation exchange and interaction with minerals. The results of these models are compared with the analytical solution with a constant distribution coefficient. Liquid radioactive wastes with dangerous microcomponents, radioactive cesium and strontium, were chosen for the study. At the same time, stable isotopes of cesium and strontium exist in natural groundwater. We use the conditions of two sites of the radioactive waste disposal. The sites are chosen by the prevailing components of the composition: the waste of the first one (Siberian Chemical Works — SCW), is nitrate-sodium brine, and groundwater is fresh, the second one (Research Institute of Atomic Reactors — RIAR) has brackish waste and groundwater is chloride-sodium brine. Both models show agreement with the analytical solution (constant K_d) only for the dominant sodium nitrate. For microcomponents, cation concentrations form a maximum and anions form a minimum at the block boundary, even if the initial and boundary conditions for these components are equal. The reasons are the changing ionic strength of the solution and the change in the composition of the exchange complex. The distribution coefficient of microcomponents, calculated as the ratio of concentrations in water and rock, varies along the migration path and in time by orders of magnitude. Therefore, using of a constant K_d can lead to significant errors in the prediction of migration. However, the models of multicomponent diffusion in regional forecasts require the resource and speed of computers that far exceed the commonly used in practice studies.

Key words:

multicomponent diffusion; ion exchange; sorption; diffusion modeling; waste migration

For citation:

Lekhov, A.V., Fedorova, Yu.V., Shvarov, Yu.V., 2017. Accounting of sorption in the diffusion modeling in rocks of low-permeability. *Engineering Geology*, no. 6, pp. 46–56. DOI 10.25296/1993-5056-2017-6-46-56

Введение

Миграция промстоков при потерях из накопителей или при закачках в глубокие слои чаще всего происходит в породах, имеющих гетерогенно-пластовую или гетерогенно-блоковую структуру. В проницаемых слоях или трещинах скальных пород — каналах — растворенные вещества переносятся конвекцией, осложненной гидродинамической дисперсией. В контактирующих с ними слабопроницаемых слоях или блоках пористых скальных пород — блоках — происходит преимущественно диффузионный перенос растворенных веществ. В гетерогенно-пластовых средах, представляющих собой чередование песчаных и глинистых пластов соизмеримой мощности, объем пор

слабопроницаемых пластов составляет более половины объема пор всей толщи пород. В гетерогенно-блоковых средах — скальных породах, разбитых трещинами — практически весь объем пор толщи содержится в слабопроницаемых блоках. Поэтому исследование процессов заполнения слабопроницаемых пластов песчано-глинистых толщ или блоков трещиноватых пород имеет первостепенное значение для прогнозов миграции промстоков.

Особенностью многих промстоков является резкое преобладание содержания одного компонента, чаще одной соли (макросоли), над другими, которые можно считать микрокомпонентами или микросолями. Например, в фильтрах свалок бытовых отходов макросолью является хлорид

натрия, в стоках производства радиоактивных веществ — нитрат натрия. При этом микрокомпоненты жидких радиоактивных отходов (ЖРАО) являются наиболее опасными, хотя разница концентраций макросоли и микрокомпонентов составляет несколько порядков. В данной работе основное внимание будет уделено диффузии ЖРАО в слабопроницаемые блоки глинистых или карбонатных пород полигонов изоляции Сибирского Химического комбината (СХК) в г. Томске и Научно-исследовательского института атомных реакторов (НИИАР) в г. Димитровграде.

Диффузия компонентов ЖРАО происходит в пористом пространстве блоков первоначально заполненных природной подземной водой, имеющей в рассматриваемых вариантах различный состав и минерализацию. Сами стоки также различны. На полигоне СХК нитратно-натриевый сильно минерализованный сток (30–360 г/л) взаимодействует с пресными гидрокарбонатно-кальциевыми подземными водами с минерализацией менее 1 г/л. На полигоне НИИАР слабоминерализованный нитратно-натриевый сток взаимодействует с хлоридно-натриевым рассолом минерализацией до 250 г/л [6].

Диффузия компонентов протоктов в слабопроницаемые блоки пород сопровождается процессами элиминации ряда компонентов. В результате емкость пород по этим компонентам повышается. А так как удельная поверхность взаимодействия пород с раствором существенно выше в слабопроницаемых породах, учет процесса накопления вещества в блоках при диффузионном переносе приобретает еще большее значение.

Краткое описание моделей диффузии

Рассматривается блок-пластина глинистых пород, использование другой формы блока не скажется на уравнении переноса, но будет отражаться в его решении. Вследствие латеральной миграции стока по песчаным слоям выше и ниже слоя глинистых пород, можно выделить половину мощности пластины L , одна поверхность которой будет контактировать с каналом, другая считается непроницаемой для потока массы. Радиоактивный распад компонента не учитывается вследствие того, что время полураспада заметно превосходит время наиболее интенсивного диффузионного переноса вещества. Уравнение диффузии одного компонента имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial nC}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} + R, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии L^2/T , n — пористость, C — концентрация вещества в растворе M/L^3 , N — концентрация в объеме породы, включая пористость M/L^3 , R — общее обозначение процессов трансформации растворенного вещества $M/(L^3 \times T)$, x — путь миграции L , t — время T . Краевые условия для дальнейшего рассмотрения:

$$C(x,0) = C_0; \quad N(x,0) = N_0; \quad C(0,t) = C^0; \quad \frac{\partial C(L,t)}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Коэффициент диффузии в пористой среде определяется по закону Арчи [10]:

$$D = D_w n \chi = D_w n^m; \quad m \approx 1,5 - 2,0, \quad (3)$$

где D_w — коэффициент диффузии в объеме раствора, χ — извилистость поровой среды, зависящая от пористости.

Однокомпонентная модель

Наиболее простой способ учета элиминации — представление ее равновесной сорбцией с линейной изотермой:

$$N = K_d C, \quad (4)$$

при этом раствор считается однокомпонентным, содержащим только одно интересующее вещество. При таком подходе к прогнозу используется известный закон диффузии Фика и коэффициент диффузии может считаться постоянным, уравнение (1) упрощается до вида:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = (n + K_d) \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{или} \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = n_e \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (5)$$

где $n_e = n + K_d$ — эффективная пористость. Решение этого уравнения при заданных краевых условиях¹:

$$\frac{C - C^0}{C_0 - C^0} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_s} (-1)^{s+1} \cos \mu_s \frac{L-x}{L} \exp \left(-\mu_s^2 \frac{Dt}{n_e L^2} \right); \quad \mu_s = (2s-1) \frac{\pi}{2}. \quad (6)$$

Массовая скорость вещества или массовый расход через единичное сечение поверхности блока ($x = 0$):

$$J|_{x=0} = (C^0 - C_0) \frac{2D}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\mu_s^2 \frac{Dt}{n_e L^2} \right). \quad (7)$$

Вследствие наличия аналитического решения для этой модели и только численных решений для моделей, описанных далее, эта модель может называться аналитической.

Солевая модель

Проток, особенно ЖРАО, обычно содержит макросоль — NaNO_3 , существенно превосходящую по концентрации микрокомпоненты — радионуклиды. В этом случае необходимо использовать закон диффузии Онзагера, определяющий массовую скорость через градиент химического потенциала. Переменная концентрация макросоли приводит к переменным значениям коэффициента диффузии [9]:

$$D = D^0 \left[\frac{1}{1 - VC} + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right], \quad (8)$$

где D^0 — коэффициент диффузии вещества в бесконечно разбавленном растворе, V — парциальный мольный объем вещества в л/моль, C — концентрация в моль/л, γ — коэффициент активности по теории Дебая-Хюккеля. В целом для макросоли γ определяется на основе коэффициентов активности ионов²:

$$\lg \gamma_i = \frac{-A_d z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_d a_i^0 \sqrt{I}} - \lg(X_w) + C_d I; \quad I = 0,5 \sum_{s=1}^S m_s z_s^2, \quad (9)$$

где A_d , B_d — коэффициенты, зависящие от температуры и давления, C_d — коэффициент, определяемый преобладающим электролитом, a^0 — размер иона, X_w — мольная доля воды, m — моляльность, z — заряд иона, I — ионная сила раствора, S — количество ионов. Для всей соли, например, для NaNO_3 :

$$\gamma = (\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-})^{1/2}.$$

Уравнение (9) имеет ограничения по ионной силе раствора. Для природных вод при ионной силе более

¹ Лыков, А.В., 1967. Теория теплопроводности. Высшая школа, М.

² Борисов, М.В., Шваров, Ю.В., 1992. Термодинамика геохимических процессов. Изд-во МГУ, М.

2 моль/кг H₂O используют дополнительные члены — модель Питцера [12] — определенные для преобладания в растворе NaCl. Так как далее рассматриваются примеры с преобладанием либо NaCl, либо NaNO₃, уравнение (9) даст возможность сравнительных оценок исследуемых процессов.

Для макросоли и коэффициент активности, и парциальный мольный объем изменяются в зависимости от концентрации (рис. 1 и рис. 2). Соответственно, изменяется коэффициент диффузии (рис. 3). Из графиков рис. 2 и рис. 3 четко видно, что нитратные и хлоридные соли имеют различный характер зависимости коэффициента диффузии от концентрации, что определяется различием коэффициента C_d в уравнении (9). Для микрокомпонента концентрация макросоли, составляющей практически всю минерализацию раствора, является определяющей в расчете коэффициентов активности и диффузии микрокомпонента.

Солевая модель строится на использовании для элиминации той же линейной изотермы сорбции (4). Причиной ее использования является достаточно большой набор экспериментально определенных коэффициентов распределения в растворах, содержащих одну соль в небольших концентрациях, или в растворах с заданной концентрацией макросоли. При использовании этой модели предполагается, что сорбция практически не изменяет концентрации катиона макросоли вследствие его большой концентрации, но существенно влияет на поведение катиона микросоли. При этом влияние макросоли выражается в образовании комплекса аниона макросоли и катиона микросоли, что уменьшает концентрацию свободного сорбирующегося иона. Поэтому вводится коррекция коэффициента распределения K_d за счет комплексообразования. В результате изотерма Генри для катиона микросоли, например, Cs⁺ и аниона макросоли (NO₃⁻), имеет вид³:

$$N_{Cs^+} = \frac{K_d}{(C_w M_w + K C_{NO_3^-})} C_{Cs^+}^T = K'_d C_{Cs^+}^T, \quad (10)$$

где C_w — молярность H₂O, M_w — мольный вес H₂O, C^T — валовая молярность, K — концентрационная константа равновесия комплекса CsNO₃ в виде:

$$K = K_{TD} \frac{\gamma_{Cs^+} \gamma_{NO_3^-}}{\gamma_{CsNO_3}}, \quad K_{TD}, K_{TD} — \text{термодинамическая}$$

константа равновесия.

Из выражения (10) видно, что при увеличении концентрации макро-аниона и, соответственно, возрастания закомплексованности, эффективный коэффициент распределения уменьшается. Закомплексованность цезия в среднеактивных стоках может достигать 50%, стронция — 70%. Вследствие этого действующий или эффективный коэффициент распределения будет изменяться по пути миграции, возрастая от границы блока к его центральной части.

Возможна только численная реализация модели, для чего используется расщепление уравнения миграции по процессам. На каждом шаге по времени сначала решается задача межфазного взаимодействия, после чего решаются задачи переноса массы каждого компонента. В результате получаются распределения концентрации

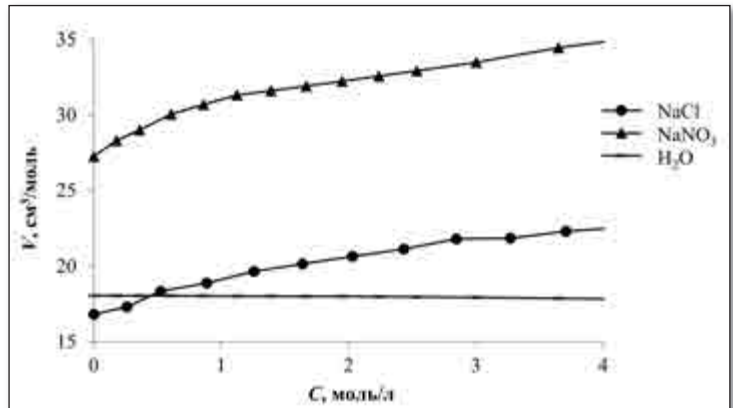


Рис. 1. Зависимость парциальных мольных объемов макросолей стоков от их концентрации (расчет по данным [5])

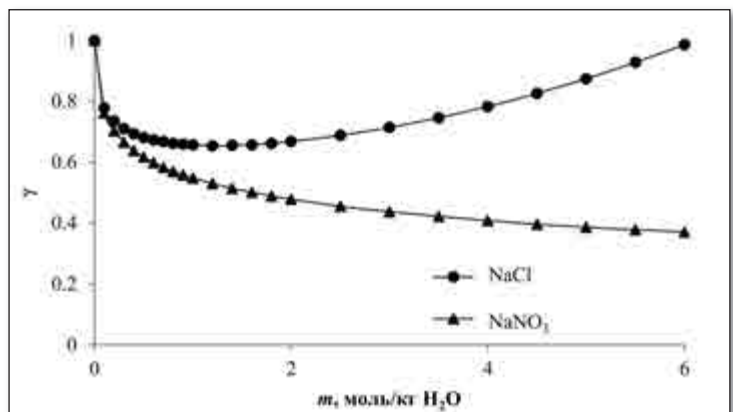


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности макросолей от их моляльности по экспериментальным данным [5]

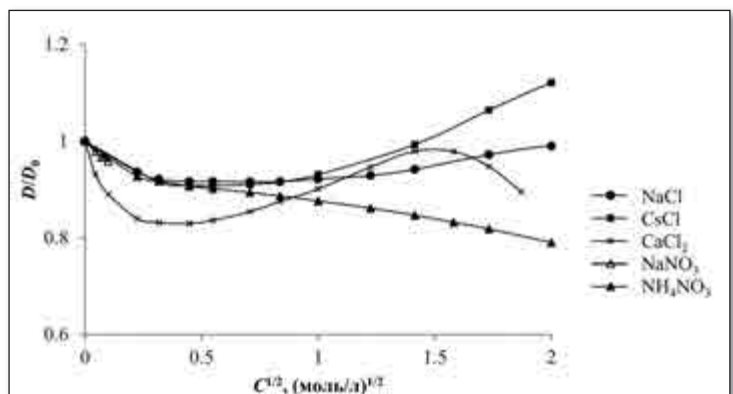


Рис. 3. Изменения коэффициентов диффузии солей по фактическим данным [5]

макросоли и микрокомпонента в растворе и в сорбционной емкости. Массовая скорость поступления вещества i в блок определяется на основании баланса массы модели [7]:

$$J_i = \frac{\Delta x_p}{\Delta t} \sum_p^P ((C_i)_{p+1}^{r+1} - (C_i)_p^r) n_p + ((N_i)_{p+1}^{r+1} - (N_i)_p^r), \quad (11)$$

где P — количество блоков модели, Δx — длина блока модели, Δt — шаг решения по времени, индексы p — номер шага по пути диффузии (блока модели), r — номер шага по времени.

³ Лехов, А.В., 2010. Физико-химическая гидрогеодинамика. Изд-во КДУ, М.

Ионная модель

Наиболее развитой является модель миграции ионизированных солей (ионной миграции), позволяющая корректно учесть межфазные процессы — ионный обмен, растворение/осаждение. В этой модели так же необходимо использовать закон диффузии Онзагера, но, в отличие от солевой модели, определяющий массовую скорость через градиент электрохимического потенциала. В этой модели можно учитывать и изменение коэффициента диффузии в зависимости от состава раствора, и проводить расчеты химических равновесий и кинетики химических реакций. Кроме того, можно учесть изменение объема порового пространства породы за счет растворения/осаждения минералов. Такая модель наиболее адекватна процессу миграции, но трудоемка в реализации — требует большого времени счета и большого набора параметров, что видно из дальнейшего изложения.

Дифференциальное уравнение миграции одного иона имеет вид:

$$\frac{\partial nC_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial t} + k_i(nC_i + N_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(n\chi D_{ij}^V \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(n\chi \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{ij}^V \frac{\partial C_j}{\partial x} \right), \quad (12)$$

где C_i — молярность иона i , N_i — концентрация иона в твердой фазе, k_i — константа скорости радиоактивного распада, N — количество ионов в системе, n — пористость, χ — извилистость, D_{ij}^V — коэффициент ионной диффузии, показывающий скорость диффузии иона i относительно иона j . Верхний индекс V показывает, что коэффициенты диффузии взяты в системе с постоянным объемом. Член уравнения, описывающий диффузию иона i , выделен для использования численного решения.

Формула для расчета коэффициентов ионной диффузии [11] представлена ниже:

$$D_{ij}^V = \frac{RT}{c_0 M_0} \left(\sum_{k=1}^N L_{ik} \left(h_{kj} - h_{k0} \frac{V_j}{V_0} \right) - \frac{1}{ZL} \sum_{m=1}^N \sum_{k=1}^N L_{ik} z_k z_m L_{mn} \left(h_{nj} - h_{n0} \frac{V_j}{V_0} \right) \right), \quad (13)$$

$$ZL = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N z_m z_n L_{mn}, \quad h_{ij} = \frac{\partial \ln a_i}{\partial m_j}, \quad h_{k0} = \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{C_0} h_{km},$$

где V_i — парциальный мольный объем иона i , M — молярная масса, индекс 0 обозначает растворитель.

Выражение для расчета коэффициентов ионной диффузии (13) записано для системы с неподвижным растворителем, а уравнение движения (12) — для системы с постоянным объемом. Поэтому коэффициенты ионной диффузии D_{ij}^V , полученные по формуле (13), необходимо пересчитать, используя следующее отношение:

$$D_{ij}^V = D_{ij} - c_i \sum_{k=1}^N V_j D_{kj}; \quad (14)$$

Массообмен твердой и жидкой фаз предполагался происходящим за счет равновесных процессов ионного обмена и растворения/осаждения минералов. Кинетика этих процессов достаточно быстрая [2] по сравнению с изменениями концентраций компонентов раствора за счет диффузии. Расчет химических равновесий в многокомпонентной мультифазной системе и парциальных мольных объемов растворенных веществ проводилось при помощи включения в программу моделирования модуля GibbsLib [8].

Моделирование осуществлялось при помощи авторской программы, как и в предыдущем случае, разделени-

ем по процессам с постоянным пересчетом параметров: 1) химическое равновесие в каждом блоке модели, 2) расчет изменений пористости за счет растворения/осаждения минералов, 3) расчет коэффициентов диффузии, 4) решение уравнения диффузионного переноса, 5) расчет массовой скорости веществ на внешней границе блока породы. Параметры диффузионного переноса получены при анализе соответствующей литературы и справочников [1, 3, 4, 6]. Для расчета химических равновесий использовалась база термодинамических параметров Unitherm [8] с дополнением параметров ионного обмена по базе данных программы PHREEQC [12].

Сравнение моделей диффузионного переноса

Исследования проводились для слабопроницаемого блока пород и составов реальных растворов — среднеактивных промстоков полигонов захоронения ЖРАО СХК и НИИАР, и составов природных подземных вод. Для полигона СХК производится закачка раствора минерализацией около 120 г/л в основном нитрата натрия в почти пресные гидрокарбонатно-кальциевые воды. На полигоне НИИАР наоборот — природные воды хлоридно-натриевые рассолы с минерализацией 250 г/л, промсток имеет минерализацию около 5 г/л, опять же с преобладанием нитрата натрия. Составы растворов приведены в таблице.

В солевой модели природная вода и промсток представляются растворами двух солей — нитрата натрия (основная соль), и нитрата стронция или цезия (соль-примесь). За счет низкой концентрации соли-примеси практически не влияют на диффузию основной соли NaNO_3 , концентрация которой на несколько порядков больше концентрации солей-примесей. Также и диффузия отдельных примесей полагается независимой от других компонентов, находящихся в микроконцентрациях. При этом основная соль создает среду диффузии для остальных компонентов (за счет ионной силы раствора), что учтено при выводе уравнений переноса. В составе стока присутствуют стабильные и радиоактивные изотопы катиона примеси (^{88}Sr и ^{90}Sr , ^{133}Cs и ^{137}Cs). В данной модели химические и физические свойства изотопов принимаются одинаковыми, т.е. все изотопы рассматриваются как один компонент с концентрацией, равной сумме концентраций изотопов. Начальные значения K_d задаются и корректируются в процессе расчета за счет изменения активности солей.

В ионной модели, в отличие от солевой, состав раствора моделируется смесью электролитов, диссоциирующих на ионы. Гидрогеохимическая система включает ионы макросостава — Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , а также специфические ионы промстоков — ион нитрата (здесь макрокомпонент), ацетат-ион (добавляется в сток для снижения сорбции радионуклидов за счет закомплексованности и предотвращения нагрева пласта при радиоактивном распаде сорбированных нуклидов), природные и радиоактивные стронций и цезий, комплексные соединения основных ионов. В рассматриваемой задаче радионуклиды являются наиболее важными показателями загрязнения. Состав ЖРАО принимается по среднеактивным стокам, т.к. высокоактивные составляют менее 1% от объема закачки, а низкоактивные практически не содержат радионуклидов.

Диффузия полагается взаимозависимой, а также учитываются комплексобразование и массообмен рас-

Таблица

Модельные варианты химического состава пластовой воды и отходов в солевой и ионной моделях (в моль/л)		
Компонент	Пластовая вода	ЖРАО
Солевая модель, СХК		
NaNO ₃	6·10 ⁻³	1,4
⁹⁰ Sr(NO ₃) ₂	0	1,6·10 ⁻⁶
⁸⁸ Sr(NO ₃) ₂	5,5·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶
¹³⁷ CsNO ₃	0	1,7·10 ⁻⁷
¹³³ CsNO ₃	2·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷
Ионная модель, СХК		
Na ⁺	1,223·10 ⁻³	1,5685
Ca ²⁺	7,42·10 ⁻⁴	7,72·10 ⁻⁴
Mg ²⁺	5,72·10 ⁻⁴	5,72·10 ⁻⁴
⁸⁸ Sr ²⁺	4,4·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵
⁹⁰ Sr ²⁺	0	6·10 ⁻⁶
¹³³ Cs ⁺	2·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷
¹³⁷ Cs ⁺	0	2·10 ⁻⁷
NO ₃ ⁻	8·10 ⁻⁶	1,412
HCO ₃ ⁻	3,76·10 ⁻³	0,01
CO ₃ ²⁻	1,3·10 ⁻⁵	7·10 ⁻³
Cl ⁻	1,52·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴
Ac ⁻	0	0,136
Ионная модель, НИИАР		
Na ⁺	2,8644	0,03
Ca ²⁺	0,2483	0,0022
Mg ²⁺	0,1430	0,0013
⁸⁸ Sr ²⁺	0,0124	5·10 ⁻⁶
⁹⁰ Sr ²⁺	0	5·10 ⁻⁷
¹³³ Cs ⁺	2·10 ⁻⁷	2·10 ⁻⁷
¹³⁷ Cs ⁺	0	8·10 ⁻⁷
NO ₃ ⁻	0	0,0137
HCO ₃ ⁻	1,7·10 ⁻³	0,0115
CO ₃ ²⁻	0	0
Cl ⁻	3,6443	1,4·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	0,0129	1·10 ⁻³

твора и породы (ионный обмен, растворение/осаждение минералов). В модели учтены различия в диффузии изотопов Sr и Cs — значения коэффициентов диффузии и связанных с ними параметров несколько отличаются для разных изотопов одного вещества за счет разницы молярных масс, при этом термодинамические свойства остаются одинаковыми. Для породы задается емкость катионного обмена (ЕКО), а значения K_d рассчитываются.

Возможность использования изотермы сорбции

Результаты моделирования миграции основной соли, имеющей значительную концентрацию и практически определяющей ионную силу раствора, показывают похожие результаты во всех трех моделях, различия составляют первые проценты для рассмотренных среднеактивных ЖРАО с содержанием нитрата натрия около 120 г/л; при увеличении минерализации стока до 300 г/л расхождение возрастает. Различия определяются способом расчета коэффициентов активности и коэффициентов диффузии. Ионная модель показывает замедление переноса

нитрата натрия в блок с течением времени по сравнению с аналитической и солевой моделями.

Как солевая, так и ионная модели показали образование экстремумов концентраций микрокомпонентов у границы «блок-канал» (рис. 4). Ионная модель показывает, что в общем случае микрокомпоненты-катионы образуют максимум, а микро-анионы — минимум концентраций. Поток массы микрокомпонентов-катионов направлен из блока в канал, а микро-анионов — из канала в блок (рис. 5). Аналитическая модель, основанная на законе Фика, показывает диффузию мигранта согласно градиенту концентрации (см. рис. 4). Если градиент нулевой, то концентрация в системе сохраняется постоянной, без образования экстремумов.

Образование экстремумов возможно только при условии близких концентраций мигранта в стоке и природной воде, что подтверждается и другими модельными исследованиями даже без учета межфазных процессов [7, 11]. Причиной возникновения экстремумов концентраций микрокомпонентов является уменьшение коэффициентов активности в минерализованном рас-

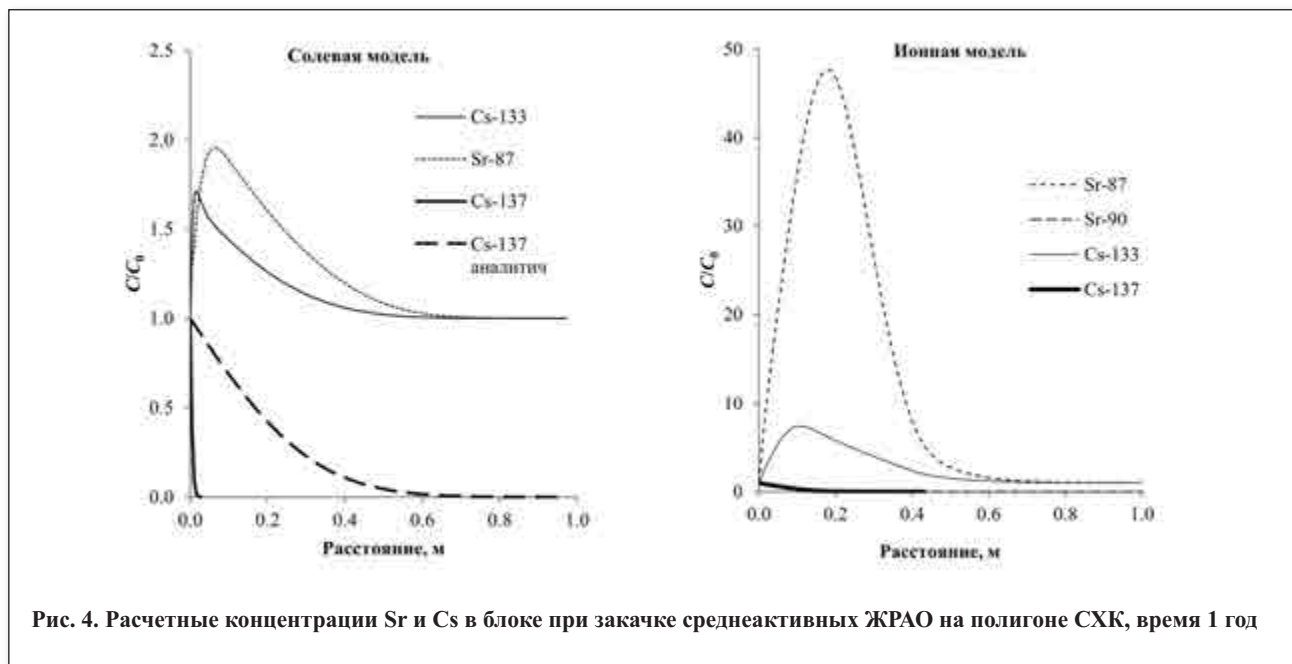


Рис. 4. Расчетные концентрации Sr и Cs в блоке при закачке среднеактивных ЖРАО на полигоне СХК, время 1 год

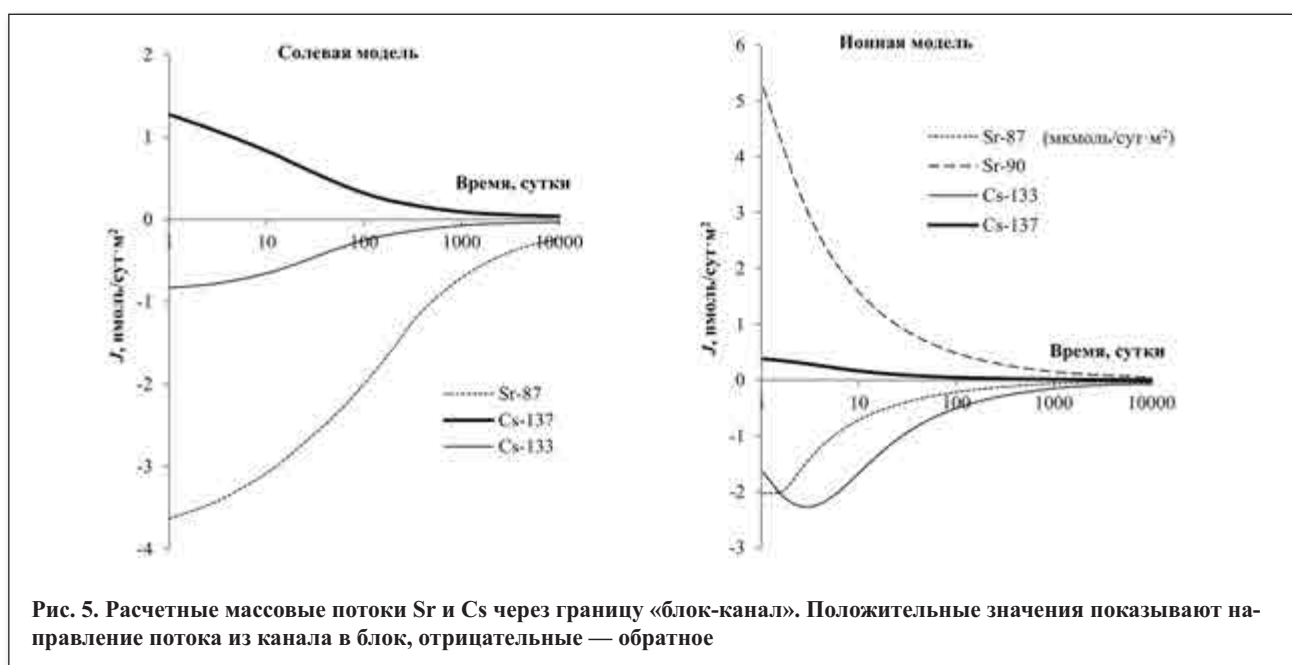


Рис. 5. Расчетные массовые потоки Sr и Cs через границу «блок-канал». Положительные значения показывают направление потока из канала в блок, отрицательные — обратное

творе, а также изменение коэффициентов распределения (сорбции) при миграции основной соли. То есть, катионы из сорбционной емкости (в солевой модели) или обменного комплекса (в ионной модели) выходят в раствор.

В солевой модели в предпосылке рассмотрения изотопов как одного элемента с едиными свойствами диффузия радионуклида в блок может полностью блокироваться потоком стабильного изотопа, направленного из блока в канал. Так, на рис. 4 показан случай диффузии среднеактивных стоков, где концентрация радиоактивного ^{90}Sr в стоке меньше, чем величина максимума концентраций стабильного стронция, поэтому массовый поток компонента направлен из блока в канал (рис. 5); в том же стоке радионуклид цезия проникает в блок, так как его концентрация в стоке больше величины максимума стабильного изотопа ^{133}Cs . Эта предпосылка является допущением — в реальных системах в силу тепловой природы диффузии изотопы диффундируют в

блок. В ионной модели радио- и стабильные изотопы рассматриваются как отдельные элементы с одинаковыми химическими свойствами и радионуклид диффундирует в блок независимо от присутствия стабильного изотопа.

В аналитическом решении для оценки концентрации сорбированного компонента применяется линейная изотерма сорбции с постоянным коэффициентом распределения, результат расчета представлен на рис. 6. В солевой модели взаимодействие с твердой фазой описывается также изотермой сорбции, «начальный» задаваемый коэффициент распределения соли-примеси корректируется в процессе счета с учетом активности и закомплексованности. Сравнение результатов моделирования показывает значительные различия в области высоких концентраций. При миграции стока в блок расчетный коэффициент распределения у границы блок-канал падает (рис. 6), происходит десорбция стабильного изотопа микрокомпонента. За счет изменения расчетного коэффициента распре-

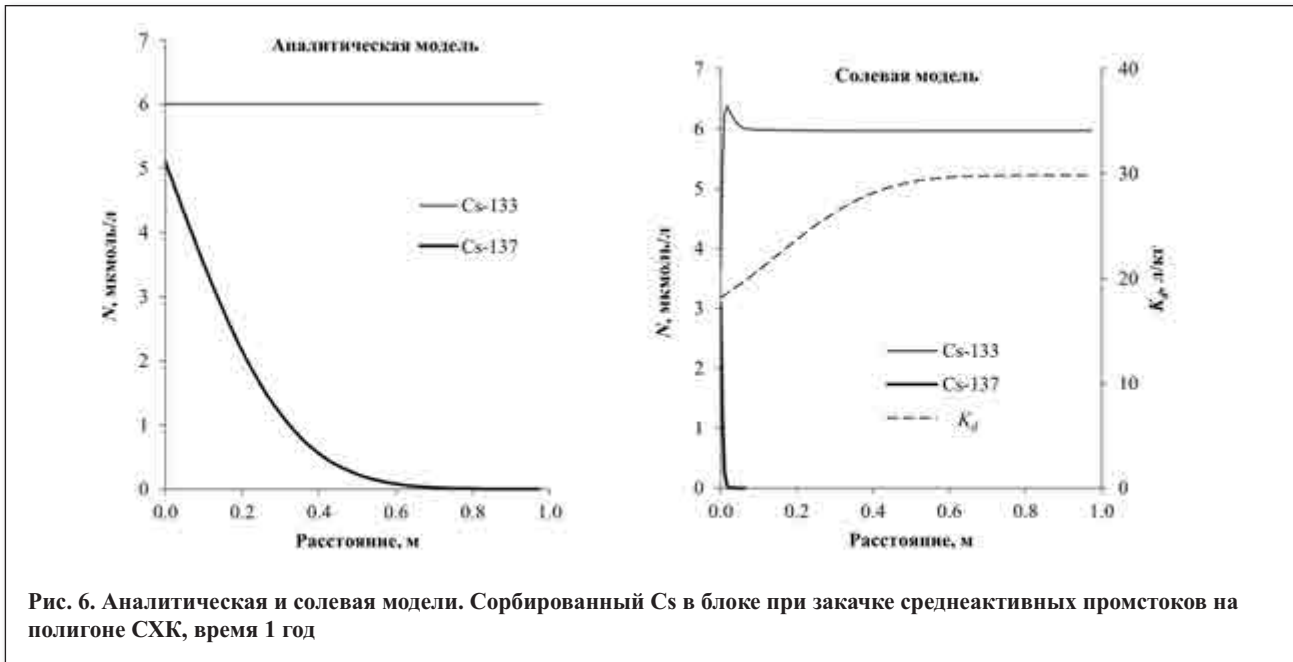


Рис. 6. Аналитическая и солевая модели. Сорбированный Cs в блоке при закачке среднеактивных промстоков на полигоне СХК, время 1 год

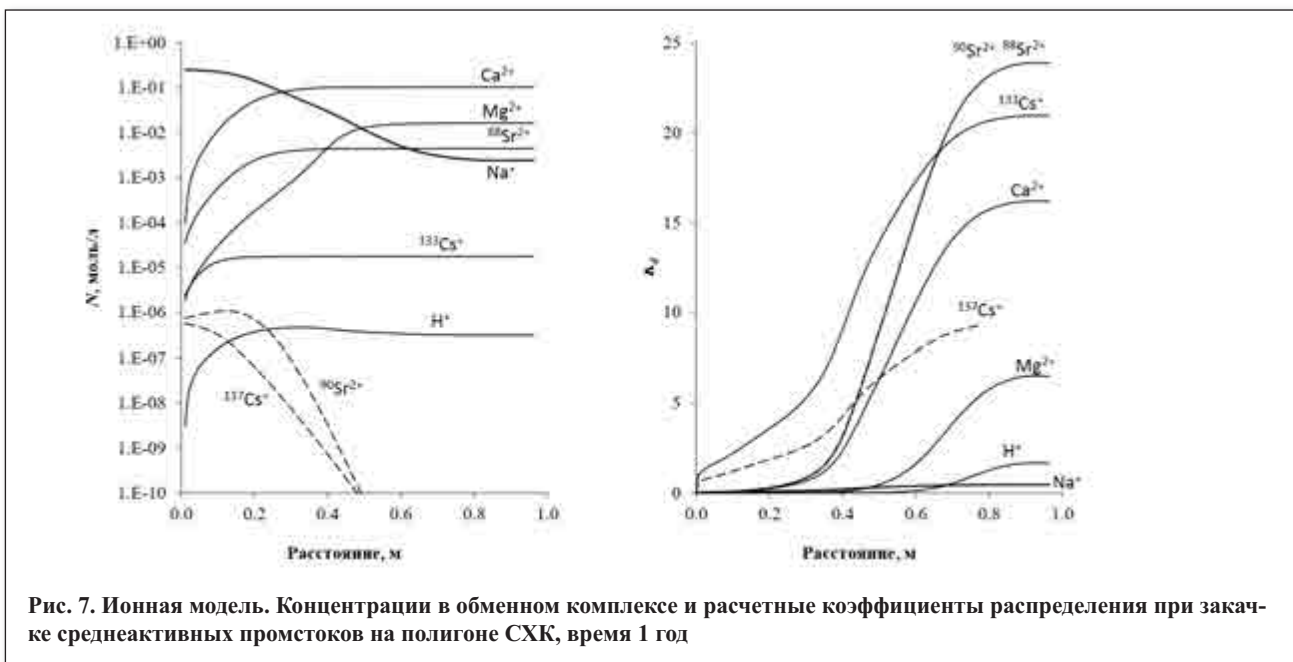


Рис. 7. Ионная модель. Концентрации в обменном комплексе и расчетные коэффициенты распределения при закачке среднеактивных промстоков на полигоне СХК, время 1 год

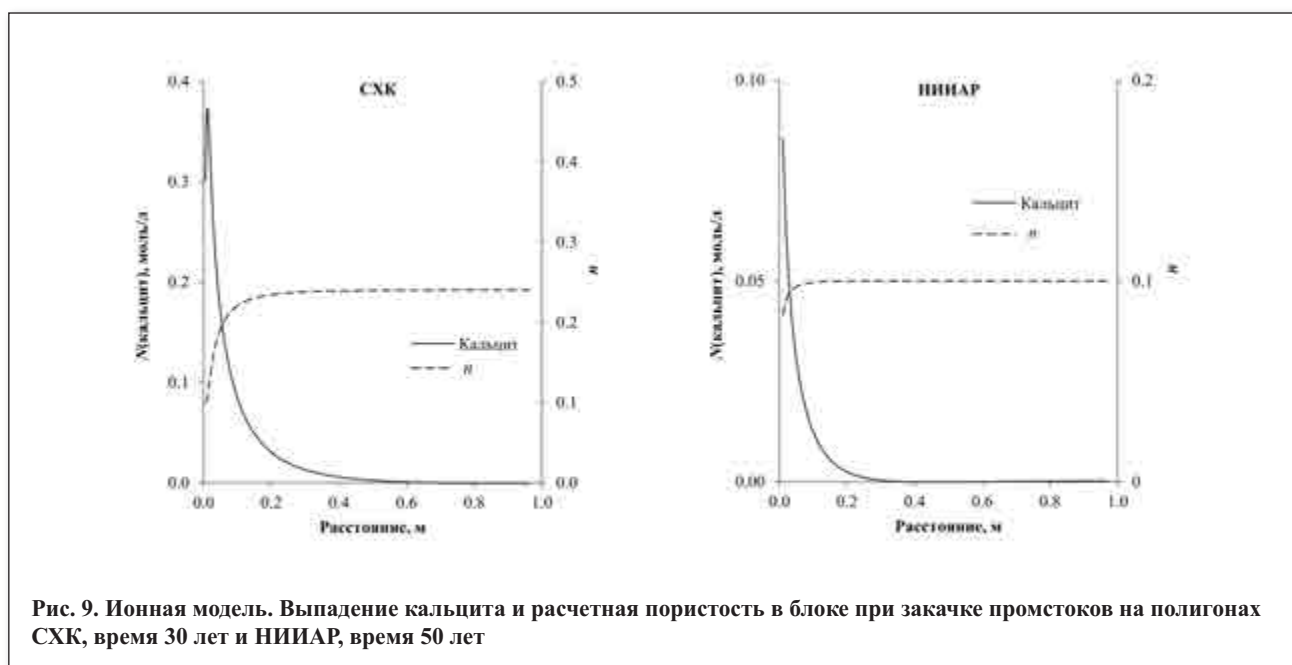
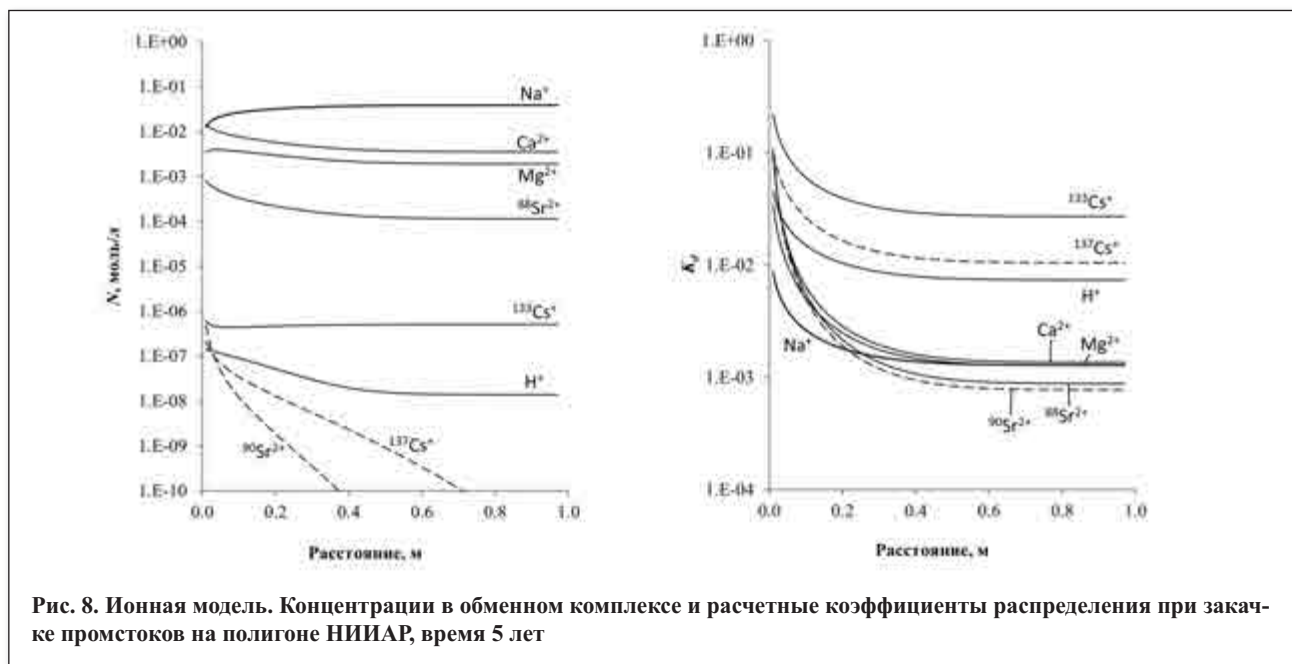
деления (а также коэффициента активности) солевая модель показывает значительно меньшую скорость диффузии радионуклида в блок по сравнению с аналитической моделью.

В ионной модели учитывается ионный обмен и соответствующие коэффициенты селективности для всех катионов, но расчетный коэффициент распределения при этом также может быть определен по отношению концентрации вещества в обменном комплексе и в растворе (рис. 7, 8). Ионная модель демонстрирует значительное уменьшение расчетных коэффициентов распределения катионов-микрокомпонентов при росте минерализации раствора, а также выявляет различия в протекании ионообменных процессов для изотопов цезия (при этом расчетные K_d изотопов стронция практически совпадают). Результаты справедливы для обоих рассмотренных случаев — минерализованного промстока и пресной природной воды (СХК, см. рис. 7) и солоноватого промстока, закачиваемого в рассолы (НИИАР, см. рис. 8).

Ионная модель с учетом фазовых переходов показывает осаждение кальцита, что приводит к уменьшению пористости в этой зоне (рис. 9), и к пропорциональному ослаблению диффузионного потока всех компонентов (см. уравнение 3). При закачке среднеактивных щелочных стоков на полигоне СХК через 30 лет после начала диффузии пористость входного участка составит 40% от начальной; в задаче НИИАР через 50 лет — 80% от начальной пористости. При рассмотрении более длительных процессов возможно полное закрытие пор на «входном» участке блока. В этом случае радионуклид должен переноситься в канале (конвекцией) со скоростью доминирующих компонентов, почти не снижая концентрации.

Выводы

Сделанное выше сравнение моделей диффузии, включающих межфазные процессы, свидетельствует о том, что ионная модель более полно по сравнению с



аналитической и солевой описывает диффузию микрокомпонентов в растворах сложного компонентного состава, а также позволяет корректно учесть межфазные взаимодействия. При расчете миграции макрокомпонентов (например, NaNO_3 или NaCl в составе стоков) модели дают схожие результаты на небольшой период времени (1–5 лет). Основные различия в результатах моделирования касаются описания миграции микрокомпонентов, которые зачастую и определяют опасность промстока при нормировании загрязнения окружающей среды.

Ионный обмен или сорбция вносит определяющий вклад в процессы переноса микрокомпонентов, поэтому применение той или иной модели взаимодействия раствора и твердой фазы может привести к принципиально разным результатам, что критично в прогнозном моделировании. В данной работе показано, что наиболее часто используемые неизменяемые коэффициенты распределения подходят для моделирования миграции разбавленных

растворов в породах, содержащих слабоминерализованные подземные воды, но при высоких концентрациях возрастают ошибки и K_d требует корректировки в зависимости от времени процесса. Сорбция как модель межфазного массообмена не может использоваться в моделях миграции многокомпонентных растворов. Расхождение результатов, даже в случае корректировки K_d с учетом комплексообразования, уже через год после начала диффузии может составить более 20% и далее возрастать со временем.

Следует отметить, что модель диффузии солей, а тем более модель диффузии ионов, требуют существенно большего ресурса и быстродействия компьютеров. Поэтому необходимы исследования оптимизации представленных многокомпонентных моделей диффузии для включения в состав программ моделирования миграции подземных вод, особенно для радиоактивных стоков, прогнозы распространения которых в геологической среде делаются на сотни и более лет. 🌐

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг, В.М., Скворцов, Н.П., 1986. Проницаемость и фильтрация в глинах. Недра, М.
2. Лехов, А.В., Лебедев, А.Л., Фокина, Л.М., 1984. Кинетика и динамика растворения известняков. Геохимия, № 11, с. 1757–1766.
3. Лехов, В.А., Поздняков, С.П., Денисова, Л.Г., 2016. Связь пористости и диффузионной извилистости глинистых грунтов по данным микротомографии и моделирования диффузии в поровом масштабе. Инженерная геология, № 6, с. 28–34.
4. Мироненко, В.А., Мольский, Е.В., Румынин, В.Г., 1988. Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. Недра, Л.
5. Робинсон, Р., Стокс, Р., 1963. Растворы электролитов. Изд-во ин. лит., М.
6. Рыбальченко, А.И., Пименов, М.К., Костин, П.П., Балуква, В.Д., Носухин, А.В., Микерин, Е.И., Егоров, Н.Н., Каймин, Е.П., Косарева, И.М., Курочкин, В.М., 1994. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. ИздАТ, М.
7. Федорова, Ю.В., Лехов, А.В., 2014. Моделирование многокомпонентной диффузии при миграции протоктов в гетерогенно-блоковой среде. Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология, № 2, с. 179–187.
8. Шваров, Ю., Бастраков, Е., 2011. Мануал приложения GibbsLib.dll v. 4.4 для пользователей. URL: <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html> (Дата обращения 25.11.2017)
9. Эрдей-Груз, Т., 1976. Явления переноса в водных растворах. Мир, М.
10. Grathwohl, P., 1992. Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks. 7th International Symposium on Water Rock Interactions, Park City, Utah, USA.
11. Felmy, A. R. and Weare, J. H., 1991. Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentration: I. The system Na — K — Ca — Mg — Cl — SO₄ at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, no. 1, pp. 113–131.
12. Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey. Chapter 43 of Section A, Groundwater. Book 6, Modeling Techniques.

REFERENCES

1. Goldberg, V.M., Skvortsov, N.P., 1986. Permeability and filtration in clays. Nedra, M. (In Russ.).
2. Lekhov, A.V., Lebedev, A.L., Fokina, L.M., 1984. Kinetics and dynamics of dissolution of limestones. Geochemistry, no. 11, pp. 1757–1766. (In Russ.).
3. Lekhov, V.A., Pozdniakov, S.P., Denisova, L.G., 2016. The relations between porosity and diffusional tortuosity of clay soils according to microtomography and modeling of diffusion in the pore scale. Engineering Geology, no. 6, pp. 28–34. (In Russ.).
4. Mironenko, V.A., Molskii, E.V., Rumynin, V.G., 1988. Study of groundwater pollution in mining areas. Nedra, Leningrad. (In Russ.).
5. Robinson, R. and Stoks, R., 1963. Electrolyte Solutions, Translation from English. Izd. inostr. Lit., Moscow. (In Russ.).
6. Rybalchenko, A.I., Pimenov, M.K., Kostin, P.P., Balukova, E.L., Nosukhin, A.V., Mikerin, E.I., Egorov, N.N., Kaiming, E.P., Kosareva, I.M., Kurochkin, V.M., 1994. Deep Disposal of Liquid Radioactive Wastes. IzdAT, Moscow (In Russ.).
7. Fedorova, Yu.V. and Lekhov, A.V., 2014. Simulating of Multicomponent Diffusion at Industrial Waste Migration in a Heterogeneously Layered Medium. Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geocryology, no. 2, pp. 179–187. (In Russ.).
8. Shvarov, Yu., Bastrakov, E., 2011. Using GibbsLib.dll in user's applications. URL: <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html> (Accessed 25 November 2017). (In Russ.).
9. Erdey-Gruz, T., 1974. Transport Phenomena in Aqueous Solutions. MIR, Moscow. (In Russ.).
10. Grathwohl, P., 1992. Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks. 7th International Symposium on Water Rock Interactions, Park City, Utah, USA.
11. Felmy, A.R. and Weare, J.H., 1991. Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentration: I. The system Na — K — Ca — Mg — Cl — SO₄ at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, no 1, pp. 113–131.
12. Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey. Chapter 43 of Section A, Groundwater. Book 6, Modeling Techniques.

CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Dependence of partial molar volumes of macro-salts on concentration (calculation according to the data of [5])

Fig. 2. Dependence of the activity coefficient of macro-salts on molality according to experimental data [5]

Fig. 3. Changes in the diffusion coefficients of salts according to the experimental data [5]

Fig. 4. Calculated concentrations of Sr and Cs in the block on injection of liquid radioactive wastes on disposal site of Siberian Chemical Works (SCW), 1 year

Fig. 5. Calculated mass flows of Sr and Cs through the "block-channel" boundary. Positive values indicate the direction of flow from the channel to the block, negative — the reverse direction

Fig. 6. Analytical and salt models. Sorbed Cs in the block on injection of liquid radioactive wastes on disposal site of Siberian Chemical Works (SCW), 1 year

Fig. 7. Ionic model. Concentrations in the exchange complex and calculated distribution coefficients on injection of liquid radioactive wastes on disposal site of Siberian Chemical Works (SCW), 1 year

Fig. 8. Ionic model. Concentrations in the exchange complex and calculated distribution coefficients on injection of liquid radioactive wastes on disposal site of the Research Institute of Atomic Reactors (RIAR), 5 years

Fig. 9. Ionic model. Precipitation of calcite and calculated porosity in the block on injection of liquid radioactive wastes on disposal sites of SCW, time 30 years and RIAR, time 50 years

CAPTIONS TO TABLE

Table. Model chemical composition of groundwater and wastes in salt model and ionic model (mol/l)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛЕХОВ А.В.

Профессор кафедры гидрогеологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н., г. Москва, Россия

ФЕДОРОВА Ю.В.

Аспирант кафедры гидрогеологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

ШВАРОВ Ю.В.

Ведущий научный сотрудник кафедры геохимии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, к.г.-м.н., г. Москва, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

LEKHOV A.V.

Professor of the Department of Hydrogeology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Moscow, Russia

FEDOROVA YU.V.

Postgraduate student of the Department of Hydrogeology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

SHVAROV YU.V.

Leading research scientist of the Department of Geochemistry, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ЭЛЕКТРОННАЯ ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ



www.geomark.ru