

## Modelowanie matematyczne migracji zanieczyszczeń w oparciu o eksperymenty kolumnowe z radioaktywnymi pierwiastkami $^{152}\text{Eu}$ i $^{85}\text{Sr}$

Mathematical modeling of the radioactive pollutant  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{152}\text{Eu}$  migration based on column experiments

Piotr Małoszewski

GSF-Institute of Groundwater Ecology, D-85764 Neuherberg, Germany,  
e-mail: maloszewski@gsf.de

Generalnie transport masy znacznika poprzez ośrodek porowaty jest opisany ogólnym trójwymiarowym konwekcyjno-dyfuzyjnym równaniem, w którym prędkość przepływu wody jest wyrażona jako wektor, a dyfuzja występuje w postaci tensora (Bear, 1961; Scheidegger, 1961). Dodatkowo w równaniu tym jest uwzględniony człon odpowiedzialny za ewentualny przepływ masy pomiędzy fazą ciekłą (roztworem) a fazą stałą (powierzchnią porowatej matrycy). W przypadku ośrodka jednorodnego i eksperymentów kolumnowych mających równoległe linie prądu oraz przyjmując, że oś  $x$  przestrzennego układu współrzędnych  $(x, y, z)$  jest równoległa do linii prądu i osi cylindra, tensorowo-wektorowe równanie transportu można sprowadzić do znacznie prostszej postaci (Małoszewski i in., 2003):

$$n \left( D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \right) = n \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - n) \rho \left( \frac{\partial C_s}{\partial t} \right) \quad (1)$$

gdzie  $C$  jest koncentracją znacznika w wodzie [ $\text{ML}^{-3}$ ];  $C_s$  jest koncentracją znacznika w fazie stałej (porowatej matrycy) wyrażonej jako masa znacznika na jednostkę masy matrycy [ $\text{M}/\text{M}$ ];  $v$  jest średnią prędkością przepływu wody [ $\text{LT}^{-1}$ ];  $D_L$  jest podłużnym współczynnikiem dyfuzji [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ];  $t$  jest zmienną czasową [ $\text{T}$ ];  $\rho$  jest gęstością matrycy [ $\text{ML}^{-3}$ ]; natomiast  $n$  jest efektywną porowatością ośrodka [-].

W klasycznych modelowaniach matematycznych migracji zanieczyszczeń poprzez ośrodki porowate najczęściej przyjmuje się równowagowy model reakcji zanieczyszczenia z porowatą matrycą. W przypadku gdy transfer masy znacznika między roztworem a fazą stałą podlega reakcji z natychmiastową lokalną równo-

wagę, brakujące równanie definiuje zależność koncentracji w matrycy od koncentracji w wodzie opisana w najprostszych przypadkach liniowym równaniem:

$$C_s = k_d C \quad (2)$$

gdzie  $k_d$  jest współczynnikiem podziału znacznika między fazą stałą a roztworem dla reakcji o natychmiastowej równowadze z liniową izotermą adsorpcji [ $L^3M^{-1}$ ]. Wtedy równanie (1), przy uwzględnieniu adsorpcji według równania (2), sprowadza się do jednowymiarowego równania transportu znacznika o następującej postaci:

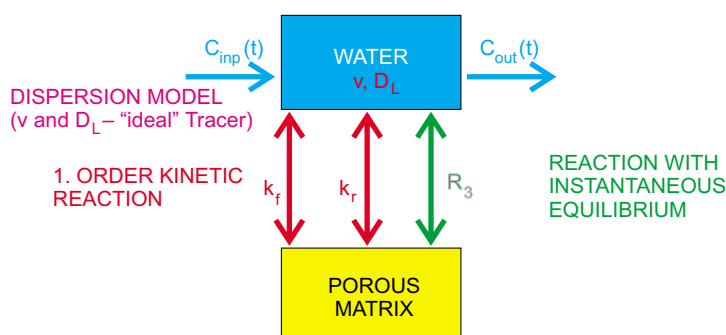
$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = R_3 \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

gdzie  $D_L$  może być wyrażone jako iloraz dyspersyjności podłużnej  $\alpha_L$  oraz średniej prędkości przepływu  $v$ , natomiast  $R_3$  (ryc. 1) jest współczynnikiem retardacji opisanym równaniem:

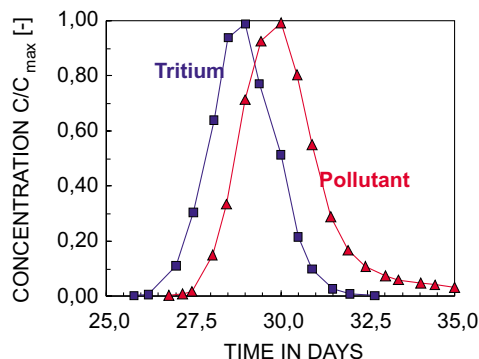
$$R_3 = 1 + p k_d \quad (4)$$

gdzie  $p = \rho \frac{1-n}{n}$  jest czynnikiem niezbędnym do wyrażenia  $C_s$  w równaniu (1) w tych samych jednostkach co  $C$  [ $ML^{-3}$ ].

Przyjęcie takiego modelu reakcji zanieczyszczenia z porowatą matrycą oznacza, że koncentracja zanieczyszczenia zainiekwowanego do strumienia wody wraz ze znacznikiem idealnym (niepodlegającym reakcji z matrycą) obserwowana na wypływie powinna praktycznie być jedynie przesunięta na osi czasowej w stosunku do znacznika idealnego (np. trytu), gdy obie krzywe znormalizuje się do ich własnych koncentracji maksymalnych  $C_{max}$ . Taki przykład obserwowanych koncentracji znacznika idealnego (Tritium) i zanieczyszczenia (Pollutant) znormalizowanych do ich własnych koncentracji maksymalnych jest pokazany na rycinie 2.



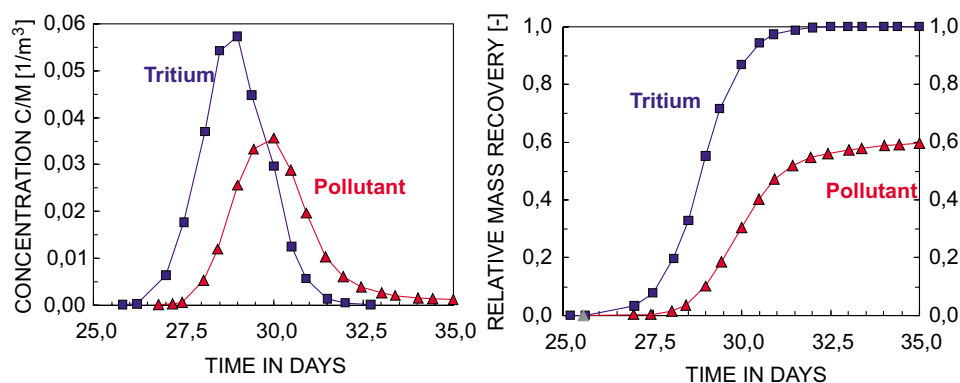
Ryc. 1. Schematyczna reprezentacja koncepcyjnego modelu migracji zanieczyszczeń  
Fig. 1. Conceptual model of the pollutant transport



Ryc. 2. Przykład znormalizowanych koncentracji znacznika idealnego (Tritium) i zanieczyszczenia (Pollutant) obserwowanych na wypływie kolumny doświadczalnej

Fig. 2. An example of normalized concentration curves of an ideal tracer (tritium) and pollutant observed in the outflow from the column

Można łatwo zauważyć, że przyjmowanie modelu reakcji z natychmiastową równowagą jest w przypadku danych pokazanych na rycinie 2 całkowicie błędne. Wystarczy w poprawny sposób przedstawić obie krzywe przejścia (koncentracje znormalizowane do masy zainiektowanego znacznika  $C/M$ ) i dodatkowo skonstruować diagram odzysku znacznika w funkcji czasu  $RR(t)$ , by zauważyć, że model z natychmiastową równowagą nie będzie w poprawny sposób opisać migracji prezentowanego zanieczyszczenia (ryc. 3). Krzywa koncentracji zanieczyszczenia jest w rzeczywistości charakteryzowana poprzez tzw. „tailing effect” (ogon o niskiej koncentracji trwający przez długi czas) słabo widoczny na rycinie 2 i wyraźny na rycinie 3 oraz krzywą odzysku, która nie osiąga 1 (czyli 100% odzysku masy za-



Ryc. 3. Poprawne przedstawienie krzywych przejścia  $C/M$  znacznika idealnego i zanieczyszczenia (ryc. lewa) uzupełnione o wykres względnego odzysku masy (ryc. prawa)

Fig. 3. Proper ( $C/M$ ) presentation of the ideal tracer and pollutant concentration curves (left) and mass recovery curves (right)

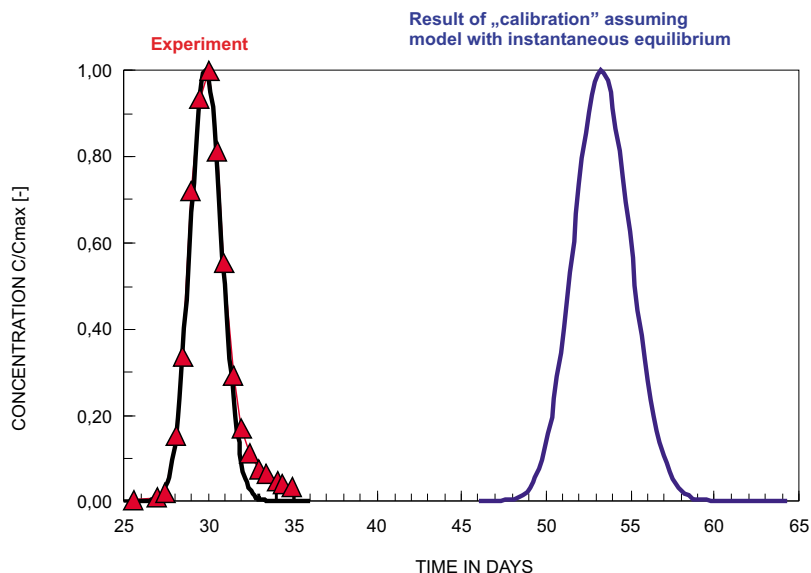
nieczyszczenia) w obserwowanym przedziale czasu trwania eksperymentu. Odzysk znacznika  $RR(t)$  wyrażony jest tu przez następujące równanie:

$$RR(t) = Q \int_0^t \frac{C(t')}{M} dt' \quad (5)$$

gdzie  $Q$  jest wydatkiem przepływu strumienia wody przez kolumnę, natomiast  $M$  jest masą zainiektowanego znacznika.

Przyjęcie więc, że zanieczyszczenie pokazane na rycinie 2 podlega tylko reakcji z natychmiastową równowagą oraz obliczenie w takim przypadku retardacji zanieczyszczenia  $R_3$  (najczęściej za pomocą metody momentów, czyli poprzez porównanie środków ciężkości obu krzywych) prowadzi do zupełnie nietrafionej kalibracji modelu i błędnej oceny parametrów migracji (ryc. 4), a w konsekwencji do wykonania fałszywej prognozy ruchu zanieczyszczenia.

Krzywe przejścia koncentracji zanieczyszczenia pokazane poprawnie na rycinie 3, czyli charakteryzujące się tzw. „*tailing effect*”, można opisać matematycznie, tylko zakładając, że zanieczyszczenie podlega również reakcji kinetycznej. Taki mieszany model reakcji zanieczyszczenia z matrycą „*two site model*” został wprowadzony przez Cameron i Klute (1977). „*Two site model*” zakłada, że reakcja zanieczyszczenia z porowatą matrycą może mieć charakter mieszany: zanieczyszczenie częściowo ulega reakcji z natychmiastową lokalną równowagą, a częściowo podlega reakcji kinetycznej 1. rzędu. Konceptyjne przedstawienie tego modelu jest pokazane na ryci-



Ryc. 4. Przykład „kalibracji” modelu z natychmiastową równowagą do krzywej przejścia zanieczyszczenia pokazanej na ryc. 2

Fig. 4. Result of “the calibration” of the reactive model with instantaneous equilibrium to the pollutant concentration curve shown in Fig. 2

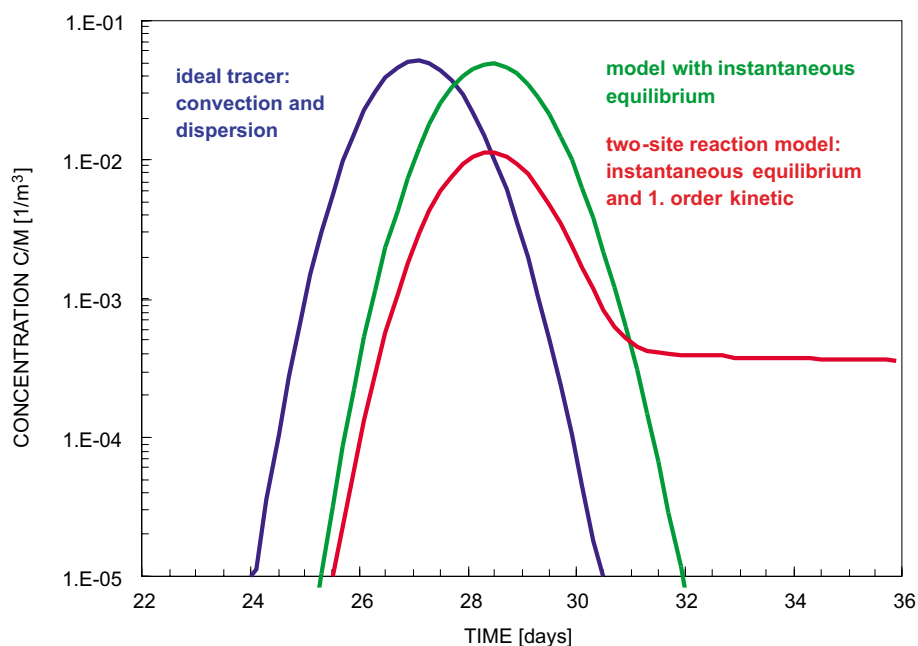
nie 1. Dodatkowo na rycinie 1 pokazane są stałe czasowe odpowiedzialne za przebieg reakcji kinetycznej z roztworu do matrycy  $k_f$  oraz z matrycy do roztworu  $k_r$ . Matematyczny model transportu (1) zostaje tutaj uzupełniony następującymi równaniami opisującymi mieszany model reakcji z matrycą:

$$C_s = C_{s1} + C_{s2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = \left( k_f \frac{C}{p} \right) - k_r C_{s1} \quad (7)$$

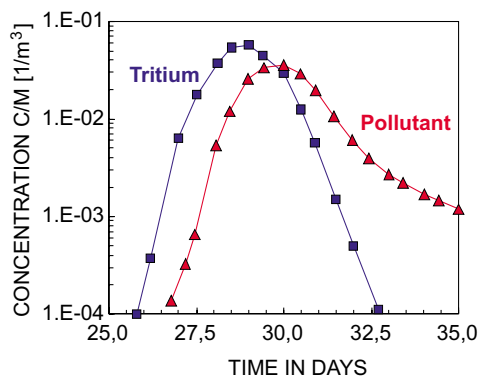
$$C_{s2} = k_3 C \quad (8)$$

Równanie (8) opisuje wspomniany na wstępie model reakcji z natychmiastową lokalną równowagą, natomiast równanie (7) model kinetyczny 1. rzędu. Rozwiązania układu równań (1), (6), (7) oraz (8) dla natychmiastowej iniekcji znacznika w eksperymentach kolumnowych można znaleźć np. w pracy Klotz i in. (1988). Na rycinie 5 jest pokazany przykład teoretycznych krzywych koncentracji znacznika, który podlega reakcjom pokazanym na rycinie 1 i opisany jest równaniami (1), (6), (7) oraz (8).



Ryc. 5. Krzywe przejścia znacznika idealnego oraz znacznika ulegającego różnym reakcjom z porowatą matrycą

Fig. 5. Concentration curves of an ideal tracer and pollutants which follow different reactions with the porous matrix



Ryc. 6. Przykład kalibracji „mieszanego modelu” reakcji z ryc. 1 do danych doświadczalnych pokazanych na ryc. 2

Fig. 6. An example of the calibration of the two-site model (Fig. 1) to the experimental data shown in Fig. 2.

Zastosowanie teraz mieszanego modelu reakcji do danych pokazanych na rycinie 2 umożliwia poprawne opisanie matematyczne krzywej koncentracji zanieczyszczenia tak, jak to zaprezentowano na rycinie 6.

Należy tu podkreślić, że model mieszany zawiera 5 parametrów dopasowania, których nie da się uzyskać podczas kalibracji modelu z jedną krzywą przejścia. W związku z tym konieczne jest, by zawsze wraz z zanieczyszczeniem był iniekowany znacznik idealny, który umożliwia uzyskanie takich parametrów, jak średnia prędkość przepływu wody  $v$ , dyspersyjność podłużna  $\alpha_L$  oraz porowatość efektywna  $n$ . Wartości tych parametrów są jednakowe dla znacznika idealnego i zanieczyszczenia i nie muszą być już szukane przy kalibracji modelu mieszanego. W takiej sytuacji kalibracja modelu mieszanego sprowadza się do szukania wartości trzech parametrów dopasowujących współczynnika retardacji  $R_3$  i stałych czasowych  $k_f$  oraz  $k_r$ .

Model mieszany reakcji zanieczyszczenia z porowatą matrycą zademonstrowany na rycinie 1 był wykorzystany między innymi do modelowania migracji radioaktywnego strontu czy bakterii w eksperymentach kolumnowych (Klotz i in., 1988; Hendry i in., 1997; 1999) oraz herbicydów w eksperymentach terenowych (Małoszewski i in., 2003). Małoszewski i Zuber (1990) rozwinęli ten model do opisu migracji znacznika w ośrodkach szczelinowych o podwójnej porowatości.

Przykłady kalibracji modelu mieszanego do krzywych doświadczalnych odpadów radioaktywnych  $^{152}\text{Eu}$  oraz  $^{85}\text{Sr}$  uzyskanych podczas eksperymentów kolumnowych w różnych ośrodkach porowatych zostaną zaprezentowane podczas konferencji naukowej „Modelowanie Przepływu Wód Podziemnych” w Ciężeniu.

## Literatura

Bear J., 1961. On the tensor form of dispersion in porous media. J. Geophys. Res. 66: 1185–1197.

- Cameron D.R., Klute A., 1997. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.* 13: 183–189.
- Hendry M.J., Lawrence J.R., Maloszewski P., 1999. Effects of velocity on the transport of two bacteria through saturated sand. *Ground Water*. 37 (1): 103–112.
- Hendry M.J., Lawrence J.R., Maloszewski P., 1997. The role of sorption in the transport of *Klebsiella oxytoca* through saturated silica sand. *Ground Water* 35 (4): 574–584.
- Klotz D., Maloszewski P., Moser H., 1988. Mathematical modeling of radioactive tracer migration in water flowing through saturated porous media. *Radiochim. Acta* 44/45: 373–379.
- Maloszewski P., Zuber A., Bedbur E., Matthess G., 2003. Transport of three herbicides in ground water at Twin Lake test site, Chalk River, Ontario, Canada. *Ground Water* 41 (3): 376–386.
- Maloszewski P., Zuber A., 1990. Mathematical modeling of tracer behavior in short-term experiments in fissured rocks. *Water Resour. Res.* 26: 1517–1528.
- Scheidegger A.E., 1961. General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.* 66: 3273–3278.

