

EQ3/6

及其在核废物地质处置领域的应用

周文斌 张展适 史维浚 著

原子能出版社

EQ3/6 及其在核废物 处置领域的应用

周文斌



原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

EQ3/6 及其在核废物处置领域的应用/周文斌,张展适,史维浚著.

—北京:原子能出版社,2004.11

ISBN 7-5022-3310-5

I. E… II. ①周… ②张… ③史… III. 放射性废物处置-应用程序, EQ3/6
IV. TL942-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 107775 号

EQ3/6 及其在核废物处置领域的应用

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)

责任编辑 谭俊

责任校对 李建慧

责任印制 丁怀兰

印刷 保定市印刷厂

开本 850mm×1168mm 1/32

印张 5.375

字数 141 千字

版次 2004 年 11 月第 1 版 2004 年 11 月第 1 次印刷

书号 ISBN 7-5022-3310-5/TL·1023

经销 全国新华书店

定价 28.00 元

版权所有 侵权必究

网址: <http://www.aep.com.cn>

此书由东华理工学院
“江西省重点建设学科——地质工程”
建设经费资助出版

序

核科学技术的发展和核能的和平利用是 20 世纪人类最伟大的成就之一,发展核电作为一次性能源日益匮乏的替补能源,已为多数国家认可。如何安全处置由于核能大规模发展而产生的各类废物已成为世人关注的焦点问题,对于中低放废物的处置目前已有比较成熟的方法,世界各国普遍采用的低、中放固体废物的地质处置方法主要是陆地浅埋法,而对于高放废物,目前世界各国普遍认为深地质处置是较为安全的处置方法。

周文斌等三位教授从 20 世纪 80 年代以来一直致力于放射性废物的处置与管理工作,从美国引进了 EQ3/6 软件包,多年来在安装、调试、试运行的基础上,针对核素的存在形式和核素在水-岩作用过程中的迁移行为,开发了 EQ3/6 中的 EQ3NR 元素存在形式研究模型及 EQ6 的滴定模型和封闭体系不可逆反应模式等模型,并进行了一系列的探索性研究;主要涉及核素镅、镎及钚的存在形式的研究、花岗岩裂隙水-乏燃料、钻孔地下水-页岩、钻孔地下水-水泥固化

体、北山五一井地下水-北山花岗岩、花岗岩平衡水-玻璃固化体镓与钷等在黄土地下水中相互作用及青铜器腐蚀的化学作用过程等方面的模拟研究。上述研究,探索了一些目前我国尚无法开展实验研究的有关核素迁移的重要问题。这些问题对于国内的同类研究和指导今后的实验研究均具有重要的参考和借鉴意义。

钱七虎

中国工程院院士

2004. 6. 12

前 言

地球化学模式(Geochemical Model)是用化学反应方程式和数学公式来描述地球化学作用的一种概念模式。在这种模式的基础上利用数学方法和计算机程序设计语言编制的软件便是地球化学模式程序(Geochemical Modeling Code)(周文斌,1995)。

地球化学模式程序最早出现于 20 世纪 50 年代中期,它的前身可追溯到化学平衡模拟研究。最早对天然水体进行模拟研究的是 Garrels 和 Thompson,他们在 1962 年建立了海水离子络合模型(Garrels and Thompson,1962)。1967 年,Garrels 和 Mackenzi 在其论文中用观察到的水化学资料建立了旨在解释花岗岩风化作用的多个水-岩反应,从而奠定了反演地球化学模拟(Inverse Geochemical Modeling)的基础(Plummer,1992)。1968 年,Helgeson 提出了正演地球化学模拟(Forward Geochemical Modeling)的理论框架(Helgeson,1968)。这两篇论文对地球化学模拟研究而言具有里程碑的意义。在以后的 30 年内,地球化学模拟研究得到了迅速的发展并取得了巨大的成就。为了调查不同温度、压力和组分条件下水-岩相互作用系统中所发生的地

球化学作用,人们开发了一系列的地球化学模拟软件,目前已发展了数十个能模拟不同水-岩相互作用的地球化学模拟软件,其中较著名的地球化学模拟软件有:美国劳伦斯国家实验室 Wolery 等开发的 EQ3/6,美国地质调查局开发的 PHREEQC、SOLMINEQ. 88,伯克利加州大学开发的 SOILCHEM 及专门用于热水的 WATCH 程序等。现在软件处理平衡热力学问题已趋成熟,非平衡化学动力学模型研究也一直在进行,最近人们开始将地球化学反应模型与描述流体流动和溶质迁移过程的方程结合起来,发展成“反应 - 迁移模型”(Reaction-Transport Model)或“水化学模型”(Hydrochemical Model)、“水文地球化学模型”(Hydrogeochemical Model)。

由于地球化学模拟研究借助了计算机技术,因此它能快速模拟出条件多变、复杂,且人们又难以直接了解或接触到的各种水-岩相互作用,尤其在模拟和再现在地质历史上发生过或未来历史中将要发生的各种水-岩相互作用时有其独到的优点。因此,在研究地下水的形成与演化、金属矿床形成、结晶岩的变质作用、碳酸盐沉积物的成岩作用、有机质的降解等一系列与水-岩相互作用有关的问题时,已有越来越多的人采用地球化学模拟技术,并且这种技术还用于生物、环境和材料科学中的许多相关领域。此外,地球化学模拟建立的基础是化学和热力学原理,而这些原理是独立于地质环境的,因此,一个模拟软件可根据使用者的目的不同能解决许多与水-岩相互作用有关的问题,但不需要每个使用者都去编制软件,这正是地球化学模拟技术备受人们喜欢的原因之一。

地球化学模拟技术在我国开展较晚,进入 80 年代以来才不断有学者涉足此领域,并开始应用于解决某些与水-岩作用有关的研究问题。如文冬光、沈照理等开展了我国油田水化学形成作用研究,河南泌阳碱矿成因的地球化学模拟及地下水中锍的水文地球化学行为及地球化学模拟的工作(文冬光等,1998)。

东华理工学院(原华东地质学院)是我国较早涉足水-岩相互作用地球化学模拟技术与应用的高校,也是国内最早开展地球化学模式研究的单位之一。早在 1984 年即引进了 PHREEQE 程序,并应用于铀矿水文地球化学研究。80 年代初自编了地下水中铀存在形式和饱和指数计算程序,在铀水化找矿中得到广泛应用。用该程序指导进行的铀中和还原成矿实验,是国内第一个计算机地球化学模拟与实验室研究相结合的成功范例(Zhou, 1992a; Zhou, 1992b; 史维浚, 1992a; 史维浚, 1992b)。80 年代末以来,又先后引进了 WATERQ, MINTEQA2, SOLMINEQ. 88, EQ3/6, PHREEQC, Visual MODFLOW, Visual GROUNDWATER 等程序,并成为美国 Larrance Livermore 国家实验室 EQ3/6 开发的合作伙伴(周文斌, 1997 年; 张展适, 2000 年)。

核废物处置安全评价最重要的是保证核素在其有害的年限内不致迁移到生物圈而危害人类生态环境,核素在不同介质条件下的存在形式及迁移行为是核废物处置安全性能评价中最重要的内容,化学场和核素迁移规律的研究具有特别重要的意义。EQ3/6 是美国劳伦斯国家实验室为 Yucca 山地下处置场评价开发的一个功能强大的地球化学

程序,是目前世界公认的最先进的程序。EQ3/6 主要用于模拟核素的迁移性能、核素的存在形式、水-岩相互作用等,因此在整个高放废物处置评价中占有极重要的地位。

本书作者主要采用地球化学程序模拟研究的方法,模拟研究了核素锆、铀及钚在不同介质条件下的存在形式及在各类水-岩作用过程中的迁移行为等,该项研究在某种程度上弥补了我国在该领域研究中实验研究的不足,取得了一些有益和探讨性的成果。编写本书的目的在于抛砖引玉,使地球化学模拟在我国核废物处置领域得到更广泛的开展。

《EQ3/6 及其在核废物处置领域的应用》汇聚了作者近年来参加国防重点预研项目及国际原子能机构合作研究项目等研究的成果。在本书的编写过程中,我们主要介绍了 EQ3/6 程序本身及在我国核废物处置领域的一些具体应用,为便于读者实际应用,我们在书末附录了 EQ3/6 软件包的安装运行说明、EQ3NR 与 EQ6 程序输入参数格式及 EQ3NR 与 EQ6 输入输出文件示例。全书前言、第 1,2,8 和 11 章由周文斌编写;第 3,5,6,7,9,10 章和附录 C、D 由张展适编写,第 4 章和附录 A、B 由史维浚编写,全书最后由张展适定稿。

目 录

第一篇 地球化学程序 EQ3/6 的开发

第 1 章 EQ3/6 软件包的结构与功能	3
1.1 EQ3/6 软件包的总体结构	3
1.2 EQ3/6 软件包各部分组成及其主要功能	3
1.2.1 DATA0 和 DATA1 数据文件	3
1.2.2 EQLIB 库程序	5
1.2.3 EQPT 程序	5
1.2.4 EQ3NR 程序	6
1.2.5 EQ6 程序	6
第 2 章 EQ3NR 存在形式与溶解度 (Speciation-Solubility) 计 算程序	8
2.1 EQ3NR 程序的计算原理	8
2.1.1 质量平衡方程	8
2.1.2 电价平衡方程	9
2.1.3 质量作用方程	9
2.1.4 矿物相平衡方程	9
2.1.5 气体相平衡方程	9
2.1.6 固溶体平衡方程	9
2.1.7 活度系数	10
2.1.8 水的活度	10
2.1.9 离子强度	10
2.1.10 pH, Eh, pE 和平衡氧逸度 f_{O_2}	11
2.1.11 饱和指数 (SI) 和热力学亲合势 (A)	11

2.2	EQ3NR 程序的运行	11
2.2.1	EQ3NR 程序的输入文件	11
2.2.2	EQ3NR 程序的输出文件	12
第 3 章	EQ6 程序	14
3.1	EQ6 程序的计算原理	14
3.2	EQ6 程序的计算模式类型	14
3.2.1	“平衡点”热力学计算	14
3.2.2	反应途径计算	15
3.2.2.1	滴定模式	15
3.2.2.2	封闭体系不可逆反应模式	16
3.2.2.3	开放体系不可逆反应模式	17
3.3	EQ6 程序的控制方程	19
3.3.1	热力学平衡控制方程	19
3.3.1.1	质量平衡控制方程	19
3.3.1.2	电价平衡控制方程	20
3.3.1.3	质量作用方程	20
3.3.1.4	水溶相物质的活度和活度系数	21
3.3.1.5	固溶体组分的活度系数	21
3.3.1.6	饱和指数和亲合势	22
3.3.2	反应途径控制方程	22
3.3.2.1	反应进度变量	22
3.3.2.2	反应速率和反应时间	24
3.3.2.3	速率方程	24
3.3.2.4	温度和压力	25
3.4	EQ6 的运行	26
3.4.1	EQ6 程序的输入文件	26
3.4.1.1	EQ6 程序 INPUT 文件参数格式	26
3.4.1.2	EQ6 输入文件参数说明	27
3.4.2	EQ6 程序的输出文件	30

3.4.2.1	OUTPUT 文件	30
3.4.2.2	TAB 文件及 TABX 文件	30
3.4.2.3	PICKUP 文件	30
第二篇 EQ3/6 在放射性废物处置领域的应用		
第 4 章 花岗岩裂隙水中核素存在形式及花岗岩裂隙水与乏		
	燃料相互作用的研究	35
4.1	花岗岩裂隙水中核素镅、镎、钚存在形式的研究	35
4.1.1	研究现状	35
4.1.2	计算方法	36
4.1.3	模拟计算的水样	38
4.1.4	结果与讨论	38
4.1.4.1	pH 对核素存在形式的影响	39
4.1.4.2	配体种类和浓度对核素存在形式的影响	40
4.1.4.3	Eh 对核素存在形式的影响	44
4.2	花岗岩裂隙水与乏燃料作用过程	45
4.2.1	计算模型的选择	46
4.2.2	模拟过程	46
4.2.2.1	EQ3NR 输入文件的建立	46
4.2.2.2	EQ6 输入文件的建立	46
4.2.3	模拟计算结果与讨论	47
第 5 章 水力压裂处置泥浆中镅、钚迁移的模拟研究		50
5.1	钻孔地下水成分特点	50
5.2	钻孔地下水中核素镅、钚的存在形式特点	51
5.3	地下水与页岩之间的相互作用	52
5.3.1	页岩样品的确定	52
5.3.2	计算模型	52
5.3.3	计算结果及讨论	52
5.4	天然地下水与水泥固化体相互作用	53
5.4.1	水泥固化体试样的确定	53

5.4.2	计算模型的选择	55
5.4.3	模拟结果与讨论	55
第 6 章	北山地下水与北山花岗岩的相互作用	58
6.1	北山地区地下水基本化学特征	59
6.2	地下水中主要核素镭、钍、铀的存在形式	59
6.3	地下水—花岗岩间的相互作用	60
6.4	温度对花岗岩与地下水相互作用的影响	61
6.5	花岗岩平衡水与玻璃固化体间的相互作用	65
6.5.1	玻璃固化体的配方组成	65
6.5.2	平衡液-玻璃固化体间的相互作用	66
6.5.2.1	计算方案	66
6.5.2.2	计算结果与讨论	67
第 7 章	镭、钍、铀在黄土地下水中水-岩作用的研究	71
7.1	研究试样	72
7.2	地下水中核素镭、钍、铀的溶解度和存在形式	73
7.3	地下水-黄土相互作用的研究	74
7.3.1	核素存在形式和溶解度的演化	74
7.3.2	次生矿物种类与生成顺序及其他元素的 演化规律	78
7.4	小结	80
第 8 章	青铜文物腐蚀的模拟研究	82
8.1	铜的沉淀条件及存在形式研究	82
8.2	氧化还原电位及 pH 对铜的存在形式及含铜矿物的 影响	84
8.2.1	氧化还原电位对铜的存在形式及含铜矿物的 影响	84
8.2.2	酸碱度对铜的存在形式及含铜矿物的影响	85
8.3	水—青铜器相互作用研究	86
8.4	青铜器蚀变作用过程的化学模型	87

8.5 小结.....	88
第三篇 地球化学模式程序的发展趋势	
第9章 网上地球化学程序资源调研	91
9.1 网上地球化学程序资源的特点.....	91
9.1.1 站点水平高,信息量大	91
9.1.2 国际化,信息化	91
9.1.3 网上远程计算成为可能.....	91
9.1.4 EQ3/6 V8.0	92
9.1.5 其他地球化学程序的调研.....	92
9.1.5.1 PHREEQC	92
9.1.5.2 AquaChem 数据处理软件.....	92
9.1.5.3 Visual Groundwater	93
9.1.5.4 地下水及溶质迁移模型 Visual MODFLOW	93
9.2 与地球化学模拟有关的部分重要网址.....	93
第10章 PHREEQC 与 EQ3/6 的对比研究	95
10.1 存在形式与饱和指数计算	95
10.2 反应途径计算	96
第11章 结语.....	99
11.1 主要结论	99
11.2 存在问题及今后工作方向.....	101
参考文献.....	102
第四篇 各种相关附录文件	
附录 A EQ3/6 软件包的安装运行说明.....	111
A1 EQ3/6 软件包安装运行要求	111
A2 EQ3/6 软件包的基本安装过程	111
A3 EQ3/6 软件包的运行	114
附录 B EQ3NR 程序输入参数格式及说明	117
B1 EQ3NR 程序输入参数格式	117

B2	EQ3NR 程序输入文件参数描述	118
B3	JFLAG 选择	124
附录 C	EQ6 程序输入参数说明	126
C1	EQ6 输入文件参数格式	126
C2	溶解和沉淀速率方程格式	129
C3	EQ6 输入文件参数说明	131
附录 D	部分 EQ3 和 EQ6 输入及输出文件示例	144
D1	EQ3 输入文件:ty. 3l	144
D2	EQ6 输入文件:ty. 6i	147

第一篇 地球化学程序 EQ3/6 的开发