

水-岩作用模拟中饱和指数 SI 的灵敏度分析

周祖权 宋汉周

(河海大学土木工程学院 江苏 南京 210098)

摘要 :以化学热力学的基本原理为基础 ,结合具体工程实例 ,综合分析了水化学分析数据误差的传递及其对饱和指数 SI 值的影响 ,饱和指数 SI 反映了水-岩系列间的相互作用 .计算结果表明 ,各水化学分析数据误差对 SI 值的“ 反应 ”程度是不同的 ,其中“ 反应 ”最为灵敏的是水的 pH 值 .

关键词 :饱和指数 ;水化学分析数据 ;误差传递 ;反应

中图分类号 :P342 文献标识码 :A 文章编号 :1000-1980(2001)06-0090-04

1 问题的提出

饱和指数 SI 值的计算是水-岩作用模拟的基础 ,它是确定水与某种矿物处于何种状态的重要参数^[1] .以 $CaCO_3$ 与水的反应为例 :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$SI = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] / K$$

式中 : K ——反应平衡常数 .当 $SI = 1$ 时 ,水与 $CaCO_3$ 达到溶解平衡状态 ;当 $SI < 1$ 时 ,水与 $CaCO_3$ 处于非饱和状态 ,反应向右进行 , $CaCO_3$ 继续溶解 ,而当 $SI > 1$ 时 ,水与 $CaCO_3$ 处于饱和状态 ,反应向左进行 ,产生 $CaCO_3$ 沉淀 .这样 ,饱和指数 SI 便成为地下水与矿物溶解-沉淀反应的特定的热力学判据 .

一般来说 ,根据 SI 值判断水与岩石、矿物之间的反应状态 ,对于地下淡水来说是可靠的 .但是在地下水的取样、包装、运输、实验室抽样、水化学分析与物性测试等一系列过程中 ,不可避免地要存在着一定的误差 ,这种误差不仅包括通常所指的单次样品误差 ,而且也包括两次取样样品误差 .后者有可能掩盖了水化学组分的动态变化 ;另一方面 ,化学热力学数据(主要是平衡常数和溶度积常数)也存在一定的误差或不确定性 .上述误差及其在计算过程中的传递必然造成水-岩作用模拟中 SI 值的不确定性或产生一定的误差^[2] .如何定量地评价这种不确定性或误差 ,以及这种不确定性或误差对于饱和指数 SI 值的影响及其影响程度 ,颇值得关注 .在实际应用中 ,常用灵敏度函数来评价参数的微小变化对饱和指数 SI 值的影响 .这里所说的参数是指水质组分存在形式即水化学变量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等 ,环境变量 Eh 、 T (温度 ,单位为 $^{\circ}C$)、 P (压力)等^[3] .

较之参考文献 [2] ,本文更注重灵敏度函数 F_i^{SI} 的理论推导、表达式的具体求解及其水化学意义的分析 .

2 灵敏度分析的基本原理

所谓饱和指数灵敏度函数 ,就是指在一定的状态下 ,某参数相对于饱和指数 SI 的偏导数^[4] .用 P_i 表示任一参数 ,当饱和指数 SI 作为参数 P_i 的函数时可表示为

$$SI = SK(P_1, \dots, P_i, \dots, P_m) \quad i = 1, 2, \dots, m \tag{1}$$

则参数 P_i 的灵敏度函数

$$F_i^{SI} = \left. \frac{\partial SK(P_1, \dots, P_i, \dots, P_m)}{\partial P_i} \right|_{P_i = P_i^0} = \frac{\partial SI^0}{\partial P_i^0} \quad i = 1, 2, \dots, m \tag{2}$$

式中 : $SI^0 = SK(P_1^0, \dots, P_i^0, \dots, P_m^0)$.如果参数 P_i^0 得到增量 ΔP_i ,此时

$$P_i = P_i^0 + \Delta P_i \tag{3}$$

收稿日期 :2000-11-21
作者简介 :周祖权(1972—) ,男 ,安徽舒城人 ,硕士 ,主要从事环境地质研究 .

则由参数偏差(或称误差)引起的饱和指数 SI 的变化可写成：

$$\Delta SI = SK(P_1^0 + \Delta P_1 \dots, P_i^0 + \Delta P_i \dots, P_m^0 + \Delta P_m) - SI^0$$

(4)

事实上,饱和指数 SI 与 P_i^0 点周围的 P_i 有关.在 P_i^0 点周围将 SI 展开成泰勒级数(由于参数 ΔP_i 的偏差一般都比较小,故可取其前两个数列的项)：

$$SI \approx SI^0 + \sum_{i=1}^m \Delta P_i \frac{\partial SI^0}{\partial P_i^0}$$

(5)

另外,当 ΔP_i 很小时,饱和指数 SI 的增量 ΔSI 与参数的增量 ΔP_i 之间呈线性关系.这样,可用有限差分公式代换微分,则式(5)可写成：

$$\Delta SI = SI - SI^0 = \sum_{i=1}^m \Delta P_i \frac{\Delta SI^0}{\Delta P_i^0}$$

(6)

式(6)即为灵敏度表达式,将式(2)代入式(6),得

$$\Delta SI = SI - SI^0 = \sum_{i=1}^m \Delta P_i F_i^{SI}$$

(7)

由式(7)可以看出,若知道每个参数的灵敏度函数 F_i^{SI} 及其相应的增量 ΔP_i ,就可准确地计算出饱和指数 SI 的增量 ΔSI .其实,式(6)(7)所表示的是所有参数都存在误差(即出现最糟情况时) ΔSI 的计算表达式.对于一具有代表性的典型水样,在计算 ΔSI 时若只改变某一参数,而其它参数保持不变,以评价不同参数对模拟结果的影响,则

$$\Delta SI = SI - SI^0 = \Delta P_i \frac{\Delta SI^0}{\Delta P_i^0} = \Delta P_i F_i^{SI}$$

(8)

其中 $SI = SK(P_1^0 \dots, P_i^0 + \Delta P_i \dots, P_m^0)$.参数 P_i 的变化量(即误差) ΔP_i ,按经验若参数 P_i 为水质组分浓度时,则其变化量 ΔP_i 取其分析浓度的 $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 3\%$, $\pm 4\%$ (在参考文献[2]中,取分析浓度的 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ 作为变化量 ΔP_i ,本文作者认为此比例较大,实际的误差很难达到这个比例); ΔP_i 为 pH 值时取 ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.6 , ± 0.8 ; ΔP_i 为温度时取 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, $\pm 1^\circ\text{C}$, $\pm 1.5^\circ\text{C}$, $\pm 2^\circ\text{C}$ (在参考文献[2]中,取温度误差步长为 2°C ,作者认为取 0.5°C 较为合适).关于如何求解参数 P_i 的灵敏度函数 F_i^{SI} ,可根据一系列的 ΔP_i 以及与其相对应的一系列 ΔSI ,运用最小二乘法原理,就可得到 F_i^{SI} 的表达式.这样在 ΔP_i 一定的情况下,就可计算出不同参数对饱和指数 SI 的“反应”程度,即灵敏度大小,以便为水-岩作用模拟结果的可靠性评价提供依据.

3 实例应用

3.1 饱和指数 SI 值及其误差 ΔSI 的计算

结合一工程实例,说明如何求解某参数 P_i 相对于饱和指数 SI 的灵敏度函数 F_i^{SI} ,及其相应的灵敏度值.水化学分析数据来源于新安江水电站大坝灌浆廊道第 2 坝段 3 号孔(简称灌 2-3# 孔)于 1990~1999 年间水化学分析资料的均值: $\text{pH} = 6.9300$, $T = 15^\circ\text{C}$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = 5.0550 \text{ mg/L}$ (下同), $\text{Ca}^{2+} = 28.0680$, $\text{Mg}^{2+} = 7.0786$, $\text{SO}_4^{2-} = 13.4306$, $\text{HCO}_3^- = 63.3058$, $\text{CO}_3^{2-} = 0.0000$, $\text{Cl}^- = 1.6401$.这些水质组分变量的统计特征见表 1.

表 1 新安江大坝灌 2-3# 孔水质分析资料数理特征统计
Table 1 Statistics for water quality from Borehole 2-3#

统计特征	pH	阳离子含量/(mmol·L ⁻¹)						
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻
均值 $\bar{x}$	6.9300	0.2022	0.3509	0.1457	0.0700	1.0378	0.0000	0.0462
方差 S^2	0.2039	0.0061	0.0067	0.0043	0.0030	0.0318	0.0000	0.0001
变异系数 C_v	0.0652	0.3863	0.0672	0.1592	0.2769	0.1718		0.0445
置信区间 ($\alpha=0.05$)	上限	7.1801	0.2455	0.3828	0.1714	0.0914	1.1366	0.0000
	下限	6.6799	0.1589	0.3189	0.1200	0.0485	0.9390	0.0000

饱和指数 SI 的计算是基于作者编写的 FORTRAN 程序 `sfx.for` 来完成的,计算时只需将相关数据根据 `sfx.for` 程序中 `Read` 语句的读入顺序依次输入数据文件 `sfx.dat` 中,通过运行即可计算出相应的 SI 值.表 2 即为不同的输入参数 P_i 在存在一定比例分析误差 ΔP_i 的情况下,所计算出来的灌 2-3# 孔位地下水溶液的饱和指数 SI 值(反映水与 CaCO_3 之间的反应状态),表中 ΔSum 表示各参数 P_i ($i = 1, 2, \dots, m$)同时存在相同的

误差.此外,为了对不同的输入参数在相同误差时所造成的饱和指数误差进行分析对比,经计算,亦在表 2 中列出 ΔSI .

表 2 参数误差及其相应的饱和指数 SI 和饱和指数误差 ΔSI 成果

Table 2 Parameter errors and corresponding SI ΔSI							
参数 P_i	参数误差 ΔP_i	SI	ΔSI	参数 P_i	参数误差 ΔP_i	SI	ΔSI
Ca^{2+}	$\Delta Ca(4\%)$	0.00092	-0.00088	SO_4^{2-}	$\Delta SO_4^{2-}(4\%)$	0.00188	0.00008
	$\Delta Ca(3\%)$	0.00151	-0.00029		$\Delta SO_4^{2-}(3\%)$	0.00186	0.00006
	$\Delta Ca(2\%)$	0.00160	-0.00020		$\Delta SO_4^{2-}(2\%)$	0.00184	0.00004
	$\Delta Ca(1\%)$	0.00169	-0.00011		$\Delta SO_4^{2-}(1\%)$	0.00182	0.00002
	$\Delta Ca(0\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta SO_4^{2-}(0\%)$	0.00180	0.00000
	$\Delta Ca(-1\%)$	0.00191	0.00011		$\Delta SO_4^{2-}(-1\%)$	0.00178	-0.00002
	$\Delta Ca(-2\%)$	0.00202	0.00022		$\Delta SO_4^{2-}(-2\%)$	0.00176	-0.00004
	$\Delta Ca(-3\%)$	0.00215	0.00035		$\Delta SO_4^{2-}(-3\%)$	0.00174	-0.00006
	$\Delta Ca(-4\%)$	0.00228	0.00048		$\Delta SO_4^{2-}(-4\%)$	0.00172	-0.00008
Mg^{2+}	$\Delta Mg(4\%)$	0.00150	-0.00030	pH	$\Delta pH(0.8)$	0.01208	0.01028
	$\Delta Mg(3\%)$	0.00157	-0.00023		$\Delta pH(0.6)$	0.00741	0.00561
	$\Delta Mg(2\%)$	0.00164	-0.00016		$\Delta pH(0.4)$	0.00460	0.00280
	$\Delta Mg(1\%)$	0.00172	-0.00008		$\Delta pH(0.2)$	0.00287	0.00107
	$\Delta Mg(0\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta pH(0.0)$	0.00180	0.00000
	$\Delta Mg(-1\%)$	0.00188	0.00008		$\Delta pH(-0.2)$	0.00113	-0.00067
	$\Delta Mg(-2\%)$	0.00197	0.00017		$\Delta pH(-0.4)$	0.00071	-0.00109
	$\Delta Mg(-3\%)$	0.00206	0.00026		$\Delta pH(-0.6)$	0.00045	-0.00135
	$\Delta Mg(-4\%)$	0.00215	0.00035		$\Delta pH(-0.8)$	0.00028	-0.00152
$Na^+ + K^+$	$\Delta K^+(4\%)$	0.00180	0.00000	T	$\Delta T(2.0)$	0.00147	-0.00033
	$\Delta K^+(3\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(1.5)$	0.00155	-0.00025
	$\Delta K^+(2\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(1.0)$	0.00163	-0.00017
	$\Delta K^+(1\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(0.5)$	0.00171	-0.00009
	$\Delta K^+(0\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(0.0)$	0.00180	0.00000
	$\Delta K^+(-1\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(-0.5)$	0.00188	0.00008
	$\Delta K^+(-2\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(-1.0)$	0.00197	0.00017
	$\Delta K^+(-3\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(-1.5)$	0.00206	0.00026
	$\Delta K^+(-4\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta T(-2.0)$	0.00215	0.00035
HCO_3^-	$\Delta HCO_3^-(4\%)$	0.00197	0.00017	Sum	$\Delta Sum(4\%)$	0.00136	-0.00044
	$\Delta HCO_3^-(3\%)$	0.00192	0.00012		$\Delta Sum(3\%)$	0.00146	-0.00034
	$\Delta HCO_3^-(2\%)$	0.00188	0.00008		$\Delta Sum(2\%)$	0.00156	-0.00024
	$\Delta HCO_3^-(1\%)$	0.00184	0.00004		$\Delta Sum(1\%)$	0.00168	-0.00012
	$\Delta HCO_3^-(0\%)$	0.00180	0.00000		$\Delta Sum(0\%)$	0.00180	0.00000
	$\Delta HCO_3^-(-1\%)$	0.00176	-0.00004		$\Delta Sum(-1\%)$	0.00193	0.00013
	$\Delta HCO_3^-(-2\%)$	0.00172	-0.00008		$\Delta Sum(-2\%)$	0.00207	0.00027
	$\Delta HCO_3^-(-3\%)$	0.00168	-0.00012		$\Delta Sum(-3\%)$	0.00222	0.00042
	$\Delta HCO_3^-(-4\%)$	0.00164	-0.00016		$\Delta Sum(-4\%)$	0.00239	0.00059

由表 2 可以看出,参数误差 ΔSum 所引起的饱和指数误差 ΔSI 并不是各单个参数误差所引起的 ΔSI 的简单代数和,即

$$\Delta SI(\Delta Sum) \neq \Delta SI(\Delta Ca^{2+}) + \Delta SI(\Delta Mg^{2+}) + \Delta SI(\Delta K^+) + \Delta SI(\Delta HCO_3^-) + \Delta SI(\Delta SO_4^{2-}) + \Delta SI(\Delta pH) + \Delta SI(\Delta T)$$

(9)

亦即

$$\Delta SI(\Delta Sum) \neq \Delta SI(\Delta P_1) + \dots + \Delta SI(\Delta P_i) + \dots + \Delta SI(\Delta P_m)$$

(10)

而是

$$\Delta SI(\Delta Sum) < \Delta SI(\Delta P_1) + \dots + \Delta SI(\Delta P_i) + \dots + \Delta SI(\Delta P_m)$$

(11)

甚至出现 $\Delta SI(\Delta Sum)$ 小于单个的 ΔP_i 所引起的 $\Delta SI(\Delta P_i)$,即如表 2 中所示,当误差比例为 4% 时,由 ΔCa^{2+} 所引起的 ΔSI 为 -0.00088,而由 ΔSum 所引起的 ΔSI 为 -0.00044,后者的绝对值明显小于前者,这些都说明各单个参数误差 $\Delta P_1, \dots, \Delta P_i, \dots, \Delta P_m$ 之间存在误差相互‘抵消’现象,使得分析结果更接近水-岩体系真

实的反应状态.

3.2 灵敏度函数 F_i^{SI} 的确定和灵敏度系数的计算

由表 2 知 ,对于任一参数 P_i 均有一组 ΔP_i 以及与其相对应的一组 ΔSI ,选取其中一组 ΔP_i 及其相应的 ΔSI ,用最小二乘法可求出 ΔP_i 与 ΔSI 之间的经验关系式 ,即灵敏度函数 F_i^{SI} 的表达式 .由此 ,根据表 2 中的数据 ,可分别写出 pH , Ca^{2+} , T , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等参数相对于 SI 的灵敏度函数 F_i^{SI} 的表达式(见表 3) .同时 ,我们定义参数误差 ΔP_i (这里规定当参数 P_i 为水化学组分、pH、 T 时 ΔP_i 分别取 1 mg/L 0.2 0.5℃)代入表达式 F_i^{SI} 中所得的值即为该参数的灵敏度系数 ,这样经简单计算就可得出各参数 P_i ($i = 1, 2, \dots, m$)相对于饱和指数 SI 的灵敏度系数(见表 3) .

表 3 灵敏度函数 F_i^{SI} 表达式及各参数的灵敏度系数
Table 3 Sensitivity function F_i^{SI} and sensitivity coefficients

参数 P_i	F_i^{SI} 的表达式	灵敏度系数	参数 P_i	F_i^{SI} 的表达式	灵敏度系数
Ca^{2+}	$F_i^{SI} = -0.0005x - 4 \times 10^{-5}$	-0.0009	SO_4^{2-}	$F_i^{SI} = 0.0001x + 2 \times 10^{-21}$	0.0001
Mg^{2+}	$F_i^{SI} = -0.0012x + 10^{-5}$	-0.0011	pH	$F_i^{SI} = 0.0058x + 0.002$	0.00316
HCO_3^-	$F_i^{SI} = 6 \times 10^{-5}x + 10^{-6}$	0.00061	$T/^{\circ}C$	$F_i^{SI} = -0.0002x + 2 \times 10^{-6}$	-0.00008

4 结 论

- a. 由参数误差 ΔSum 所引起的饱和指数误差 ΔSI 并不是各单个参数误差所引起的 ΔSI 的简单代数和 ,而是各参数的误差之间存在相互“抵消”的现象 .
- b. 在误差比例相同的情况下 ,各参数所产生的 ΔSI 大小是不同的 .根据相同比例的误差各参数所产生的 ΔSI 大小的不同 ,可以得出饱和指数误差 ΔSI 的主要来源是 pH , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 以及温度等 .
- c. 绝大多数参数的 ΔP_i 与 ΔSI 之间呈良好的线性关系 ,如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ,pH , T 等参数 .
- d. 表 3 中灵敏度系数值的大小可知 ,影响新安江大坝灌 2-3# 孔地下水溶液饱和指数 SI 的参数依程度大小分别为 pH , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , T .这说明在所有参数中 pH 值对饱和指数 SI 的影响最大 ,亦即说明 pH 值对水-岩之间的反应状态影响最大 ,而温度对其影响不是太大 .故在测定 pH 值时尤其要注意所选仪器的精密性及其所适应的环境 ,以便将误差降低到最低限度 ,使测得的 pH 值及其它参数所计算出来的 SI 值能够较真实地反映水-岩体系实际的反应状态 .

参考文献 :

[1] 沈照礼 .水文地球化学基础[M] .北京 :地质出版社 ,1993 :14 ~ 59 .
[2] 王广才 .水-岩化学平衡模拟中误差传递及灵敏度分析[J] .水文地质工程地质 ,1999 (6) 31 ~ 34 .
[3] 周祖权 ,宋汉周 .地下水水质组分存在形式研究[J] .水利水电科技进展(待刊) .
[4] 肖明耀 .误差理论与应用[M] .北京 :计量出版社 ,1985 :23 ~ 219 .

Sensitivity Analysis for Saturation Index with Respect to Water-Rock Interaction
ZHOU Zu-quan , SONG Han-zhou
(College of Civil Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China)
Abstract : The saturation index (SI) is an important thermodynamic parameter to identify the state of interaction between water and rock . The error transmission of hydro-chemical variables and its effect are analyzed based on the chemical-thermodynamic principle . A case study is taken as an example , and the result shows that the effects of different hydro-chemical variable errors on SI are different , and that of all the errors of hydro-chemical variables , the error of pH value is the most sensitive to SI .
Key words : saturation index ; hydro-chemical analysis ; error transmission ; reaction