

水-岩作用模拟中地下水水质组分存在形式的研究

周祖权, 宋汉周

(河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要:论述地下水水质组分的存在形式及其浓度的计算方法, 认为基于质量作用定律和质量守恒定律的化学平衡算法优于化学分析法; 而在水-岩作用模拟的数值分析中, 平衡常数法优于最小自由能法。对旨在反映水-岩系列间反应状态的饱和指数 SI 及其灵敏度函数的计算亦作了论述。

关键词:地下水; 组分存在形式; SI 值; 灵敏度

中图分类号: P641.12

文献标识码: A

文章编号: 1006-7647(2001)06-0017-04

1 常规分析中水质组分的存在形式

地下水是一种复杂的溶液, 其溶解组分以各种形式存在。所谓组分存在形式是指构成水溶液中游离离子(包括单一离子、络阴离子)和络合物(或称离子对)的统称。地下水中溶解组分形式的确定, 在地下水与矿物溶解平衡的研究中是不可缺少的重要组成部分。同时, 地下水化学组分存在形式的定量研究是水-岩作用模拟计算的基础, 人们大多利用化学热力学平衡理论来定量计算体系中的化学组分存在形式^[1,2]。

常规水化学分析中得到的是某组分的离子总量, 而其游离离子和相关的离子对浓度却是未知数。例如地下水中的钙离子, 其组成如下:

$$m_{Ca^{2+}(T)} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0}$$

式中: $m_{Ca^{2+}(T)}$ 表示 Ca^{2+} 在体系中的总浓度, 即分析浓度, mol; $m_{CaSO_4^0}$, $m_{CaHCO_3^+}$, $m_{CaCO_3^0}$ 分别表示 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} 相结合的离子对浓度, mol。

2 地下水溶液中组分存在的实际形式

实际上, 由于水体中离子间的络合作用, 地下水的化学组成及其存在形式非常复杂, 即水溶液中的组分除了以简单的离子对形式存在外, 还包括一些络合组分形式, 即络合物。所谓络合物, 又称离子对, 是由一中心离子(一般是金属阳离子)和其周围的配位体(一般为阴离子或中性成分)以配位键的方式结合在一起的复杂缔合物。这种离子对可能是带电的(如 $MgHCO_3^+$, $CaHCO_3^+$ 等), 也可能是不带电的(如 $Ca-$

CO_3^0 , $MgSO_4^0$ 等)^[1]。在实际的水化学分析中, 仅给出某组分存在形式含量之和, 只从某组分总量的变化往往不足以判断天然水组成的控制机理, 还必须知道各种络合形式, 才能深入、正确地认识天然水化学成分形成的物理化学过程和污染物相互作用的本质^[3]。

大量研究结果表明, 构成地下水化学组分形式主要为单一离子和络阴离子, 但 $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $CaHCO_3^+$ 等也是地下水化学组成不可忽视的络合形式。地下水溶解组分的存在形式有 3 种^[1]: ①单一离子形式, 如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- 等; ②络阴离子形式, 如 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等; ③复杂络合物, 包括无机络合物和有机络合物。

也有一些学者将地下水组分的可能存在形式划分为主要组分和络合组分两大类^[3]。前者如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等, 后者如 $CaCl_2^0$, $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$ 等。

3 组分存在形式及其浓度计算

目前, 人们对于地下水中的单一离子及络阴离子的特性已有一定研究, 但对于地下水中络合物的研究, 相对要差些。就其存在形式和含量而言, 至今还无法完全确定, 特别是对于有机络合物还有许多未知数。地下水中究竟存在哪些络合物及其所占比重多少, 一般随地下水化学成分的组成及其浓度而变化。通常情况下, 地下水中的离子对主要有以下 10 种: $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaSO_4^-$, KSO_4^- , $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $NaHCO_3^0$, $CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $NaCO_3^-$ 。

确定地下水组分存在形式及其浓度的方法有化

作者简介: 周祖权(1972—), 男, 安徽舒城人, 硕士研究生, 从事环境地质及环境水文地质研究。

学分析法、化学平衡计算法等,由于化学分析法干扰因素多,且精度不高、费时费钱,所以近年来许多学者转向以化学热力学为基础来定量研究地下水化学组分的存在形式及其浓度,即根据质量作用定律和质量守恒定律构筑一组非线性方程组,然后采用 Newton-Raphson 迭代法即可求出各组分存在形式的浓度^[4]。

当然定量研究地下水组分存在形式及其浓度,只是定量研究水-岩体系平衡的一部分,因后者研究的主要内容包括以下三部分,即水-岩体系中矿物的溶解、次生矿物的沉淀及地下水组分存在形式及浓度变化,此外还有氧化还原、吸附作用等。水-岩体系反应平衡状态的研究,是水文地球化学的基础研究之一。通过平衡状态的研究,可以知道地下水与其相接触的某种矿物或某些矿物之间的相对状态(即所谓的过饱和状态、临界态或非饱和状态),以及水-岩体系在特定条件下(包括 Eh, pH, T, P 等)已经或正在发生着哪些变化(包括溶解、沉淀、动平衡等)。大量的研究表明,影响水-岩系统上述作用的因素主要有:岩石类型、流体性质、温度、压力、岩石渗透率,以及水-岩作用时间等。一般说来,平衡状态的研究必须考虑以上因素。

现在来讨论如何根据质量作用定律和质量守恒定律,将复杂的水-岩作用反应过程表达为一系列非线性方程组,从而计算出其平衡体系(即水-岩作用体系,包括气、液、固三相)中各组分的含量。由质量作用定律得

$$K_j = \frac{\prod_{k=1}^m (m_k r_k)^{v_{k,j}}}{m_j r_j} \Rightarrow m_j = \frac{\prod_{k=1}^m (m_k r_k)^{v_{k,j}}}{K_j r_j} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

式中: K_j 为反应平衡常数; m_k 为主要组分的质量摩尔浓度; m_j 为络合组分的质量摩尔浓度; $v_{k,j}$ 为第 k 种主要组分相对第 j 种络合物组分的化学计量数; r_k, r_j 分别表示主要组分及络合物组分的活度系数。

以 CaHCO_3^+ 为例:

$$\text{CaHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$$

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{(m_{\text{Ca}^{2+}} r_{\text{Ca}^{2+}}) (m_{\text{HCO}_3^-} r_{\text{HCO}_3^-})}{m_{\text{CaHCO}_3^+} r_{\text{CaHCO}_3^+}}$$

由质量守恒原理知,溶液中某元素 i 的总含量为含该元素的游离离子与络合物组分含量之和,即

$$M_i = m_i + \sum_{j=1}^n v_{ij} m_j \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2)$$

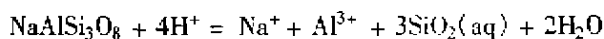
式中: v_{ij} 为第 j 种络合物组分含 i 元素总含量的化学计量数; m_i, m_j 分别表示体系中游离子和络合物组分的质量摩尔数。

在水-岩作用体系中某元素 i 的总含量(mol)为气、液、固三相中该元素含量之和:

$$M_i^t = n_w [m_i + \sum_{j=1}^n v_{ij} m_j] + \sum_{s=1}^S v_{is} n_s + \sum_{g=1}^G v_{ig} n_g \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

式(3)中,右边第一项表示元素在液相中的总含量,第二项表示元素在固相中的总含量,第三项表示元素在气相中的总含量,其中 v_{is} 表示 s 矿物相对于 i 元素的化学计量数; n_s 表示 s 矿物的摩尔含量; v_{ig} 表示 g 气体相对于 i 元素的化学计量数; n_g 表示 g 气体的摩尔含量。体系中固、液相间存在的平衡反应,可以通过溶液主要组分的活度关系来表示。

以钠长石为例:



其平衡反应常数为

$$K_{\text{钠长石}} = \frac{(m_{\text{Na}^+} r_{\text{Na}^+}) (m_{\text{Al}^{3+}} r_{\text{Al}^{3+}}) (m_{\text{SiO}_2} r_{\text{SiO}_2})^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{(m_{\text{H}^+} r_{\text{H}^+})^4}$$

从而知体系中固、液相间反应的质量作用方程的通式为

$$K_s = \frac{\prod_{i=1}^m (m_i r_i)^{v_{i,s}}}{m_j r_j} \quad (s = 1, 2, \dots, S) \quad (4)$$

式中: K_s 为固、液相间的反应平衡常数; a_s 为体系中矿物的活度; $v_{i,s}$ 为反应物的化学计量数(对未参加反应的化学组分其 $v_{i,s} = 0$); m_i, r_i 分别表示体系中主要组分的浓度和活度系数。

同理,也可以对气、液相间的平衡反应写出质量作用方程,其通式为

$$K_g = \frac{\prod_{i=1}^m (m_i r_i)^{v_{i,g}}}{X_g \varphi_g P_f}, \quad X_g = \frac{n_g}{\sum_{i=1}^G n_i} \quad (g = 1, 2, \dots, G) \quad (5)$$

式中: K_g 为气、液相间的反应平衡常数; n_g 为体系中的气体摩尔数; P_f 为体系所处环境的气体总压(通常取 $P_f = 100 \text{ kPa}$); φ_g 为体系中 g 气体的逸度系数; $\sum_{i=1}^G n_i$ 为体系中气体的总摩尔数; $X_g P_f \varphi_g$ 为气体逸度。

4 当前需继续研究的课题

4.1 水-岩作用数值模拟

水-岩作用模拟的研究方法可分为室内实验模拟和数值模拟分析两种。与室内实验模拟比较,数值模拟分析法具有明显的优点^[5],因而,该研究方法于

近年来得到了较快的发展.水-岩作用模拟除了上述几种方法以外,目前应用较为广泛的还有基于质量、能量守恒原理的运移模拟理论与方法.

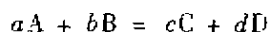
数值模拟是在化学热力学平衡理论上发展起来的,即在一定的温度、压力和浓度条件下,化学反应总是沿着一定的方向趋于平衡.对于封闭体系,在恒温、恒压和只作膨胀功时,体系的组成变化只能向自由能减小的方向进行,即 $\Delta G < 0$,如果存在体系的极小点,则该体系的组成变化以达到此点为反应限度,即平衡状态.目前,基于化学热力学平衡理论的水-岩作用数值模拟法主要有两种,即自由能最小化法和平衡常数法.所谓自由能最小化法,即根据体系反应平衡时能量最低原理,以水-岩间相互作用过程中自由能变化为目标函数,由质量守恒原理、质量作用原理、电荷守恒原理等构成约束条件得到完备的线性规划问题,以最优化方法去定量求解水-岩作用过程中,地下水与矿物、岩石之间的化学反应变化过程.而平衡常数法与最小自由能法在热力学原理上是一致的,但从不同的角度提供了一种定量分析不同条件下水-岩间作用的特点、水-岩作用过程中矿物溶解和沉淀变化以及化学组分变化规律的研究途径.

平衡常数法需要一系列的平衡常数数据 K ,而最小自由能法需要自由能之值(ΔG_f).一般认为,平衡常数法较之最小自由能法要好,其主要原因在于自由能数据往往残缺不全,而且不如直接测定的平衡常数值那么可靠和有效,特别是在低温和水相环境中.

目前,已有的水-岩作用模拟分析大多局限于深部区域承压水系统,很少涉及浅层地下水系统,这主要是由于浅层地下水地球化学性状的影响因素较多,模拟起来比较困难.随着环境的日趋恶化以及人们对环境质量的要求越来越高,加之浅层地下水系统对生态环境的影响远大于深部承压水系统,因此,有些学者开始将注意力转向浅层地下水系统的水-岩作用模拟.

4.2 饱和指数及其灵敏度分析

饱和指数 SI (saturation index) 是一个十分重要的参数^[6,7],因为根据 SI 的值可以判断和确定水与岩石、矿物之间处于何种反应状态.考察下列反应:



式中: a, b, c, d 分别为反应物(A, B)和生成物(C, D)的摩尔数.按照质量作用定律,当上述反应达到平衡时,有

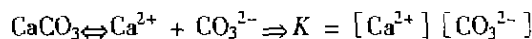
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

上式左边称为活度积,以 AP 表示;如所有组分均为离子,则称为离子活度积,以 IAP 表示. SI 的数学表达式为

$$SI = \frac{IAP}{K} \quad (6)$$

$$\text{或} \quad SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (7)$$

以 CaCO_3 与水的反应为例:



当 $SI = 1$ (式(6))或 $SI = 0$ (式(7))时,水与 CaCO_3 达到溶解平衡状态;当 $SI < 1$ (式(6))或 $SI < 0$ (式(7))时,水与 CaCO_3 处于非饱和状态,反应向左进行, CaCO_3 继续溶解;当 $SI > 1$ (式(6))或 $SI > 0$ (式(7))时,水与 CaCO_3 处于过饱和状态,反应向右进行,产生 CaCO_3 沉淀.一般说来,根据 SI 值来判断水与岩石、矿物的反应状态,对于地下淡水来说,效果比较理想.

近年来,水-岩相互作用模拟的研究已经或正在从模型开发的活跃期转向对已有模型的总结、评价和实用化阶段^[8].模型实用化的关键是模型的有效性问题,模型有效性问题涉及的内容或要素较多,对模型中误差及其传递的研究就是其中非常重要的内容之一.对于已选定了活度系数计算公式的水-岩作用模型来说,模拟中有关数据输入误差及其传递就成为主要的研究对象^[9,10],它主要包括:

a. 化学热力学数据(主要是平衡常数和溶度积常数)的误差或不确定性,其表现在两个方面:一是对于一个特定的反应有不止一个可用的平衡常数,研究者必须对此进行适当的选择;二是对于一套特定的平衡常数,可能存在与那个平衡常数有关的实验误差.

b. 在水样的采集和分析过程中,必然存在着一定的误差,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.

上述这些误差及其在计算过程中的传递必然造成模拟结果的不确定性或产生一定的误差.在水化学分析中,其分析数据误差的存在是不可避免的.但是这种误差对于饱和指数 SI 值是否产生影响以及影响程度如何,值得关注.作者应用与 Nordstrom 等人相似的方法,通过改变水质分析数据(如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , pH 等)和温度等参数,得到在相应温度范围内水-岩体系中方解石、白云石等主要矿物的饱和指数 SI 对水质分析数据误差的响应,以便为水-岩作用平衡模拟结果可靠性的评价提供依据.

既然水化学分析数据误差是必然存在的,且不

同的水化学变量误差对不同矿物的饱和指数的影响程度又不同,那么在实际工作中如何对变量(这里所说的变量是指水质组分存在形式即水化学变量或 Eh, pH, T, P 等)的微小变化对饱和指数 SI 值的影响进行评价呢?为此可引进饱和指数灵敏度函数的概念。所谓饱和指数灵敏度函数,就是指在一定的状态下,某变量对饱和指数 SI 的偏导数。若用 P_i 表示任一变量,当饱和指数 SI 作为变量 P_i 的函数时可表示为 $SI = SI(P_1, P_2, \dots, P_m)$, 则变量 P_i 的灵敏度函数可表示如下:

$$F_i^{SI} = \frac{\partial SI(P_1, P_2, \dots, P_m)}{\partial P_i} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (8)$$

将变量 P_i 的变化量(若变量 P_i 为水质组分浓度时则变化量取 1 mg/L; 为 pH 值时取 0.1; 为温度时取 1℃)及其余的变量 P_m 实测值代入式(8),即可求得变量 P_i 的灵敏度系数 F_i^{SI} 。

现在关键在于如何求得变量 P_i 的灵敏度函数 F_i^{SI} 的表达式。根据 SI 的计算过程,由变量 P_i 的任一变化量 ΔP_i 可得到一相应的 ΔSI , 于是由一系列的 ΔP_i 就可以得到一系列的 ΔSI , 据此可求出特定条件下(这里的特定条件是指温度、pH 值以及水质组分浓度一定) ΔSI 与 ΔP_i 之间的经验关系式,即灵敏度函数 F_i^{SI} 表达式。根据同样道理,在特定条件下就可以对不同的变量 P_i 在相同误差时所造成的某矿物饱和指数 SI 误差的大小即可信度进行比较。

此外,在地下水组分存在形式的研究方面,还有许多问题^[11,12]有待于进一步的探讨:①不同性质的水体相混合时,其络合存在形式的变化问题;②络合形式对吸附作用以及对矿物的沉淀溶解影响问题;

③水-岩-生物作用中所发生的物理量变化及其定量评价及模型设计问题;④区域性地下水水质特点、形成机理及预测等。

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. 5~59.
- [2] 王东胜. 地下水化学组分存在形式的计算及意义[J]. 水文地质工程地质, 1999(6): 48~51.
- [3] 艾瑶. 玄武岩地区水-岩作用的数值模拟[J]. 水文地质工程地质, 1998(3): 9~16.
- [4] 蔡绪贻. 地下水硫酸盐污染的反应途径模拟[J]. 水文地质工程地质, 1995(2): 13~16.
- [5] 郑西来, 刘鸿俊. 山东氧化铝厂场地地下水系统的环境地球化学反应模型[J]. 地球化学, 1990(9): 270~275.
- [6] Wicks C M, Hoke J A. Prediction of the quality and quantity of maramec spring water[J]. Ground Water, 2000, 38(2): 218.
- [7] Desimone L A, Howes B L. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving waste water discharge—a mass balance approach[J]. Water Resources Research, 1998, 34(2): 287.
- [8] Winter T C, Mallory S E, Allen T R, et al. The use of principle component analysis for interpreting ground water hydrographs[J]. Ground Water, 2000, 38(2): 234.
- [9] 曾激辉. 浅层高氟地下水元素的组分存在形式与地方性氟病之关系[J]. 水文地质工程地质, 1995(1): 25~27.
- [10] 王广才, 沈照礼. 平顶山矿区岩溶水水文地球化学模拟及其应用[J]. 中国科学, 1998(3): 246~249.
- [11] 朱宛华. 浅谈水文地质学的研究方向[J]. 水文地质工程地质, 1997(4): 25~26.
- [12] 沈照礼. 应该继续重视与开展水-岩相互作用的研究[J]. 水文地质工程地质, 1997(4): 19~20.

(收稿日期: 2000-07-24 编辑: 张志琴)

·小资料·

我国已组建的水电开发公司

公司名称	成立年份	开发河流	母体工程	首期开发工程	后续工程
中国长江三峡工程开发总公司	1994	长江、金沙江	葛洲坝(271.5)	三峡(1820)	溪洛渡(1200)、白家坝(600)
黄河上游水电开发有限责任公司	1999	黄河上游	龙关峡(128), 李家峡(160)	公伯峡(150)	拉西瓦(560)
贵州乌江水电开发有限责任公司	1990	乌江贵州河段	乌江渡(63), 东风(51)	洪家渡(54)	构皮滩(300), 索风营(54)
二滩水电开发有限责任公司		雅砻江		二滩(330)	锦屏一级(330)
湖北清江水电开发有限责任公司	1993	清 江		隔河岩(120)	高坝州(25.2), 水布垭(160)
龙滩水电开发有限责任公司	1999	红水河	岩滩(121), 龚嘴(70)	龙滩(420)	
大渡河流域开发有限责任公司	2000	大渡河	铜街子(60)	瀑布沟(330)	
澜沧江水电开发有限责任公司	2001	澜沧江	漫湾(125)	小 湾(420)	糯扎渡(260)
四川杂谷脑流域水电开发有限责任公司*	2000	杂谷脑河		红叶二级(9)	狮子坪(18)

注: 括号内数字为工程装机容量(万 kW); 带“*”者为国家电力公司投资的“六大一小”工程中的“一小”项目。

(吴冀高供稿)