

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

地下水地球化学模拟

曾 斌 辉

(中国地质科学院研究生部, 北京)



地下水地球化学模拟是评价地下水水质, 模拟水-岩相互作用, 查明地下水-岩石相互作用下污染物迁移形式和变化特点, 以及预测地下水化学演变的有效方法。本文概述了地下水地球化学模拟的基本理论, 讨论了地下水地球化学模拟中的组分存在形式的计算, 质量平衡反应模型及反应路径模拟的研究内容和方法, 并指出了其存在的问题及发展方向。

关键词 地下水 组分存在形式 质量平衡 反应路径

1 前言

地球化学(反应)模拟是60年代在平衡热力学基础上发展起来的。它主要对天然水系统以及水(热液)-岩系统的一些地球化学过程, 用物理化学模型和数学模型表述, 对多变量、多组分反应的地球化学开放体系进行数值模拟, 并预测地球化学过程能否进行及进行的限度, 用以解决地质科学和环境科学中一系列重大的理论和实际问题。70年代美国、加拿大和英国的许多学者将地球化学模拟扩展到地下水系统, 形成了地下水地球化学模拟。目前, 地下水地球化学模拟已成为地下水地球化学研究的最重要方法^[1,2]。

D. L. Parkhurst、L. N. Plummer 等^[1,3-5]讨论了建立地下水系统及水-岩系统化学反应模型的理论和方法, 编制了地下水地球化学模拟的计算机程序PHREEQE, 并研究了美国 Florida 洲碳酸盐承压含水层的化学反应和质量迁移。G. J. Kenoyer 等^[6,7]利用 PHREEQE 模型对美国 Wisconsin 洲北部砂质硅酸盐含水层进行了水文地球化学反应模拟, 研究了地下水化学的演化过程及演变趋势。据统计, 直至1985年, 已有50多个地球化学模拟计算机软件^[8]。

我国的地下水地球化学模拟目前还停留在初始阶段, 仅有人作过一些简单的研究^[9-11]。因此, 尽快开展地下水地球化学模拟, 使我国的地下水地球化学研究由定性走向定量已成为当务之急。

2 地下水地球化学模拟的理论基础

地下水地球化学模拟的理论基础是化学平衡理论, 即给定 T、P 和组分条件下, 试图找到体系的最稳定状态, 建立预测水溶液组分热力学性质的水化学模型。这种水化学模型受化学平衡和质量守恒的约束。化学平衡约束要求找到由体系的所有质量作用表达式的平衡常数, 或由所有化

学成分和衍生组分的 Gibbs 自由能所确定的给定体系的最稳定状态，可通过反应组分的自由能或平衡常数加以考虑。质量守恒的约束要求计算的自由的和衍生的（络合的）组分存在形式等于所给定的总浓度，可表示为一组质量守恒方程。其中系统中每一种组分表示为一个方程。

有两种水化学模型的求解方法^[12]，一种是求解自由能函数最小值方法——自由能最小化法。另一种是求解由质量作用定律（平衡常数）和质量守恒约束组成的一组非线性方程——平衡常数法。这两种方法在热力学上是一致的。

平衡常数法需要平衡常数数据，而自由能最小化法需要自由能之值。一般认为，平衡常数法比自由能最小化法好^[8]，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数值那么可靠和有效，特别是在低温和水相环境中。

地下水地球化学模拟的数值算法主要有^[13]：纯迭代法，Newton-Raphson 法和普通微分方程的积分法。前两者主要用于天然水系统的平衡计算，后者主要用来研究两相或多相界面质量转移的反应路径模拟。

3 地下水地球化学模拟的研究内容和方法

L. N. Plummer 等^[1,4,5]详细讨论了地下水地球化学模拟的研究内容和方法，把地下水地球化学模拟分为正问题和逆问题，并将其归结为：（1）计算组分存在形式；（2）建立质量平衡反应模型；（3）模拟反应路径等三方面的研究。

3.1 地下水组分存在形式的计算

地下水组分存在形式的计算即为水溶液的化学平衡计算。它利用质量作用定律和质量守恒方程，依据热力学模型和水化学分析资料，确定地下水中各组分存在形式的浓度；确定涉及氧化-还原反应质量平衡计算所必需的溶液的“氧化-还原态”，从而弄清氧化-还原反应时电子的转移；确定水对各种矿物和气体的饱和状况，以及水相环境中矿物的沉淀或溶解趋势，同时为质量平衡计算及反应路径模拟提供基础数据^[1,5]。

下面以一实例说明地下水组分存在形式的计算方法。为简便起见，假定一含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子的水溶液，其组份存在形式为： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 H^+ 、 OH^- 、 CaHCO_3^+ 、 CaCO_3^0 、 CaSO_4^0 、 CaOH^+ 、 MgHCO_3^+ 、 MgCO_3^0 、 MgSO_4^0 、 MgOH^+ 。其中 a_{CaOH^+} 、 a_{MgOH^+} 和 $a_{\text{HSO}_4^-}$ 分别与 $a_{\text{CaCO}_3^0}$ 、 $a_{\text{MgCO}_3^0}$ 和 $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ 相比浓度很小，可以忽略。

首先，列出质量守恒方程：

$$m\text{Ca}_T = m\text{Ca}^{2+} + m\text{CaHCO}_3^+ + m\text{CaCO}_3^0 + m\text{CaSO}_4^0 \dots\dots\dots (1A)$$

$$m\text{Mg}_T = m\text{Mg}^{2+} + m\text{MgHCO}_3^+ + m\text{MgCO}_3^0 + m\text{MgSO}_4^0 \dots\dots\dots (1B)$$

$$m\text{SO}_{4T} = m\text{SO}_4^{2-} + m\text{CaSO}_4^0 + m\text{MgSO}_4^0 \dots\dots\dots (2)$$

$$m\text{ALK} = m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} + m\text{CaHCO}_3^+ + m\text{MgHCO}_3^+ + 2m\text{CaCO}_3^0$$

（碱度）

$$+ 2m\text{MgCO}_3^0 + m\text{OH}^- - m\text{H}^+ \dots\dots\dots (3)$$

除 pH 很高时，其它情况 $m\text{OH}^-$ 和 $m\text{H}^+$ 可忽略。式中 $m\text{Ca}_T$ 、 $m\text{Mg}_T$ 、 $m\text{SO}_4$ 分别是 Ca、Mg、 SO_4 的总浓度即分析浓度。mALK 为碱度。

然后，列出质量作用定律方程。例如对于 (1A) 有：

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = K_{\text{HCO}_3}; \quad \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CaHCO}_3^+}} = k_{\text{CaHCO}_3}$$

$$\frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3^0}} = k_{CaCO_3^0}; \quad \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^0}} = k_{CaSO_4^0}$$

式中 $k_{HCO_3^-}$ 等为平衡常数。

最后，将质量作用方程代入质量守恒方程，得到一组非线性方程。将上述质量作用方程代入(1A)得：

$$mCa^{2+} = mCa_T \left\{ 1 + \frac{\Gamma_{Ca} \Gamma_{HCO_3} m_{HCO_3^-}}{\Gamma_{CaHCO_3} k_{CaHCO_3}} + \frac{\Gamma_{Ca} \Gamma_{HCO_3} m_{HCO_3^-} - k_{HCO_3}}{\Gamma_{CaCO_3^0} a_H + k_{CaCO_3^0}} + \frac{\Gamma_{Ca} \Gamma_{SO_4} m_{SO_4^{2-}}}{\Gamma_{CaSO_4^0} k_{CaSO_4^0}} \right\}^{-1} \quad (4A)$$

相似地，

$$mMg^{2+} = mMg_T \left\{ 1 + \frac{\Gamma_{Mg} \Gamma_{HCO_3} m_{HCO_3^-}}{\Gamma_{MgHCO_3} k_{MgHCO_3}} + \frac{\Gamma_{Mg} \Gamma_{HCO_3} m_{HCO_3^-} - k_{HCO_3}}{\Gamma_{MgCO_3^0} a_H + k_{MgCO_3^0}} + \frac{\Gamma_{Mg} \Gamma_{SO_4} m_{SO_4^{2-}}}{\Gamma_{MgSO_4^0} k_{MgSO_4^0}} \right\}^{-1} \dots\dots (4B)$$

$$mSO_4^{2-} = mSO_{4T} \left\{ 1 + \frac{\Gamma_{Ca} \Gamma_{SO_4} m_{Ca^{2+}}}{\Gamma_{CaSO_4^0} k_{CaSO_4^0}} + \frac{\Gamma_{Mg} \Gamma_{SO_4} m_{Mg^{2+}}}{\Gamma_{MgSO_4^0} k_{MgSO_4^0}} \right\}^{-1} \dots\dots\dots (5)$$

$$mHCO_3^- = mALK \left\{ 1 + \frac{\Gamma_{Ca} \Gamma_{HCO_3} m_{Ca^{2+}}}{\Gamma_{CaHCO_3} k_{CaHCO_3}} + \frac{\Gamma_{Mg} \Gamma_{HCO_3} m_{Mg^{2+}}}{\Gamma_{MgHCO_3} k_{MgHCO_3}} + \frac{2\Gamma_{HCO_3} k_{HCO_3}}{\Gamma_{CO_3} a_H} + \frac{2\Gamma_{Ca} \Gamma_{HCO_3} m_{Ca^{2+}} + k_{HCO_3}}{a_H + \Gamma_{CaCO_3^0} k_{CaCO_3^0}} + \frac{2\Gamma_{Mg} \Gamma_{HCO_3} m_{Mg^{2+}} + k_{HCO_3}}{a_H + \Gamma_{MgCO_3^0} k_{MgCO_3^0}} \right\}^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

式中 $a_{Ca^{2+}}$ 、 Γ_{Ca} 、 $m_{Ca^{2+}}$ 分别为活度，活度系数和摩尔浓度。

将方程(4A)–(6) 联立，利用数值法可求出各组分存在形式的浓度。在地下水溶液组分存在形式计算中，可以通过引进化学计量数使其简化。

3.2 质量平衡反应模型

质量平衡反应模型是研究水-岩相互作用化学演变的重要方法。它能确定地下水系统中，同一水流路径上选定的，任意起点和终点之间所发生的矿物反应物和生成物的数量，从而解释地下水水质变化规律，研究地下水的混合问题以及预测水化学的演变^[5,14]。D. L. Parkhurst等^[15]专门研究了求解地下水系统质量平衡反应模型的计算程序BALANCE。

质量平衡反应模型依据溶液中元素总浓度的纯变化、起点和终点之间电子转移的计算（在氧化-还原反应情况下），由平衡的纯化学反应形式组成：

起点溶液的化学成分 + “反应相” → 终点溶液的化学成分 + “生成相”

其中“反应相”和“生成相”是指反应过程中进入或离开水相中的化学成分。上述形式可表示为质量平衡方程(7)和电子守恒方程(8)：

$$\sum_{p=1}^P \alpha_p b_{p,K} = m_{T,K(终点)} - m_{T,K(起点)} = \Delta m_{T,K} \dots\dots\dots (7)$$

(K=1, J)

$$\sum_{p=1}^P u_p \alpha_p = \sum_{i=1}^I v_i m_i(终点) - \sum_{i=1}^I u_i m_i(起点) = \Delta RS \dots\dots\dots (8)$$

式中：P—纯化学反应中反应相和生成相的总数目； α_p —质量迁移系数。为第P种(矿)物相进入(正值)或离开(负值)溶液的摩尔数量； $b_{p,K}$ —第P种(矿)物相中第K种元素的化学计量数； $m_{T,K}$ —溶液中第K种元素的总摩尔浓度； u_p —第P种(矿)物相的“作用化合价”； v_i —第i种组分的“作用化合价”； m_i —第i种水相组分的摩尔数；RS—溶液的氧化-还原态；J—计算中所包括的元素的数目；I—组分存在形式的总数目

方程 (7) 表明沿水流路径溶液中第 K 种元素的总摩尔浓度的变化 $\Delta m_{T,K}$ 等于这种元素由于第 P 种 (矿) 物相的溶解作用、沉淀作用、生物降解作用、气体迁移等导致进入或离开溶液的纯摩尔总量。

下面以一简单例子讨论质量平衡反应模型的研究方法。

1. 首先进行地质、水文地质调查, 确定地下水水流路径, 并取样测定同一水流路径上起点和终点地下水化学成分。假定其化学成分如表 1。

表 1 地下水化学成分测试数据

Table 1 Analytical data for chemical composition of ground water

元 素 (Element)	总 浓 度 (mmol/kgH ₂ O)	
	终点地下水 (Final ground water)	起点地下水 (Initial ground water)
Ca	3.230	1.118
Mg	2.668	0.950
S	4.000	0.000
C	4.294	4.464

2. 通过地下水-岩石系统的矿物学研究, 了解矿物类型、含量、空间变化以及次生和交代矿物等, 从而确定地下水系统最可能出现的反应物或生成物的化学组成——“模糊 (矿) 物相”。假定本例中所选取的“模糊 (矿) 物相”为方解石 (CaCO₃), 白云石 (CaMg(CO₃)₂), 石膏 (CaSO₄·2H₂O) 和 CO₂ 气体。

3. 建立质量平衡方程:

$$\alpha_{\text{方解石}} + \alpha_{\text{白云石}} + \alpha_{\text{石膏}} = \Delta m_{T,\text{Ca}} = 3.230 - 1.118 \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{白云石}} = \Delta m_{T,\text{Mg}} = 2.668 - 0.950 \quad (10)$$

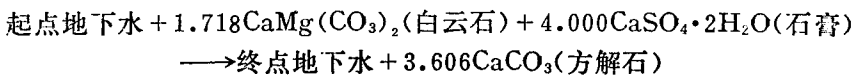
$$\alpha_{\text{石膏}} = \Delta m_{T,\text{S}} = 4.000 - 0.000 \quad (11)$$

$$\alpha_{\text{方解石}} + 2\alpha_{\text{白云石}} + \alpha_{\text{CO}_2} = \Delta m_{T,\text{C}} = 4.294 - 4.464 \quad (12)$$

4. 求解 (9)–(12) 组成的非线性方程组, 得到质量迁移系数以及起点水和终点水之间的纯质量迁移反应式。

$$\alpha_{\text{方解石}} = -3.606, \quad \alpha_{\text{白云石}} = 1.718$$

$$\alpha_{\text{CO}_2(\text{g})} = 0.000, \quad \alpha_{\text{石膏}} = 4.000$$



其结果表明: ①从起点至终点, 当地下水-岩石相互作用时, 每千克水中分别有 1.718 和 4.000 mmol 的白云石和石膏溶解进入地下水溶液, 有 3.606 mmol 方解石从地下水中沉淀出来; ② $\alpha_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 为零, 说明该反应体系为相对于 CO₂ 气体封闭的体系。

如果沿水流路径, 水动力弥散作用的影响很大, 则质量迁移系数体现了反应和水流的共同影响。但是通过水动力模型可以将弥散作用和化学反应的影响区分开来。

质量平衡反应模拟的最困难之处在于“模糊 (矿) 物相”的选定和模拟结果的多解性。因为求解质量平衡反应模型时, 仅能考虑 J-2 种元素 (氢和氧除外) 的 (矿) 物相 (在氧化-还原问题仅能考虑 J-1 种)。即每一个方程只能包括一种 (矿) 物相, 而所要求的“模糊 (矿) 物相”的数量通常大于 J-1 种, 故导致计算结果的多解性。但是, 利用系统中其它同位素、热力学和矿物学

资料可以删去不合理的。

3.3 反应路径模拟

反应路径模拟主要用来^[1,5]：

1. 预测假定的化学反应路径，找出平衡和视平衡溶液的化学成分，评价温度变化、开放体系、水的混合等的影响效应。
2. 若一组非可逆反应或/和热力学约束条件可行，可以预测水溶液的化学成分和水相、气相及固相之间矿物的转移量。
3. 检验来自于（非热力学的）质量平衡计算的反应模型的热力学可行性。
4. 估计沿水流路径中间带至已知化学成分的井之间的质量迁移和水的化学成分。

反应路径模拟一般作为正问题来处理。首先确定初始条件，选择初始溶液，并对其进行适当的调整，以保证它的电中性。通常调整溶液中一种元素的浓度来实现（例如在 PHREEQE 程序中通过调整初始pH值而得到电中性条件）。然后识别可能发生的任何非可逆反应。对于任何特殊的初始溶液和伴随的平衡约束条件组而言，如果只有一个非可逆反应发生，则仅存在一种反应路径。若多于一个非可逆反应同时发生，则对应于非可逆反应相对速率中的可选择数目，能确定无数种反应路径。真实反应路径的确定需要每种非可逆反应的速率，以及与单位体积孔隙流体接触的每种反应物表面积的资料。

模拟沿水流方向已知化学成分的井之间的化学反应路径时，在选定真实的相对反应速率中，可以利用质量平衡反应模型结果作为初始点。只有当初始水的化学成分与观测结果相同，以及沿所计算的反应路径纯质量迁移与质量平衡反应模型结果一致时，所计算的终点水的化学成分才能与观测结果一致。

4 存在的问题及发展方向

1. 由于热力学数据不完整或有误差，选用某一个或几个主要作用方向模拟反应路径往往带有一定的片面性，导致地下水地球化学模拟尚受到一定限制。因而需要进行大量的水文地质、热力学、矿物学和化学动力学方面的实验研究工作，以取得各种参数。

2. 水-岩反应过程中地球化学系统不可能完全处于平衡状态。由于目前对水-岩反应的化学动力学了解甚少，因此，假设体系处于局部平衡时，用准平衡过程逼近真实的地球化学过程的地下水地球化学模拟，不能完全反映实际情况。今后应加强水-岩相互作用的动力学研究，将质量平衡反应模型和反应路径模拟与水-岩相互作用的动力学模型有机地结合起来。

3. 地下水地球化学模拟通常单纯考虑地下水系统或地下水-岩石系统的物理化学作用，很少考虑水动力作用的影响，因而不能全面反映地下水中化学组分的迁移和变化特点。目前已有一些学者开始考虑水化学和水动力作用的共同影响，耦合地下水地球化学反应模型和水动力模型。

4. 迄今为止，几乎所有的地下水地球化学模拟都局限于深部区域承压水系统，很少涉及浅层地下水系统。这主要由于浅层地下水地球化学的影响因素很多，模拟很困难。但是，在许多地区，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。因此必须尽快开展浅层地下水地球化学模拟。

5. 绝大多数地下水地球化学模拟局限在碳酸岩含水系统。这主要因为碳酸岩的矿物组成比较单一，主要为方解石、白云石等碳酸盐矿物。并且这些矿物在天然水中多表现为全等溶解，热力学数据较完整，其化学反应模拟比较容易建立。而硅酸岩含水系统中，硅酸盐矿物种类繁多，其水-岩相互作用多为非全等溶解，有些还是非可逆反应，热力学数据不完整，地球化学反应模型

的建立比较困难。但是,水-硅酸盐矿物相互作用控制着自然界绝大多数地下水的地球化学演变,因此硅酸盐地下水系统的地球化学模拟具有重要的研究意义。

参 考 文 献

- 1 Plummer L N, Parkhurst D L and Thorstenson D C. Development of reaction models for ground water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983, 47: 665—686.
- 2 克赖诺夫 C P, 波尔什科夫 E A. 美国为解决地质生态问题的地下水地球化学研究的组织系统与方法. 刘吉成译. 地质科技动态, 1992, (2): 32—36.
- 3 Parkhurst D L, Thorstenson D C and Plummer L N. PHREEQE—a computer program for geochemical calculations. U. S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rept. 80—96, 1980.210.
- 4 Plummer L N. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan aquifer. *Water Resources Res.*, 1977, 13: 801—812.
- 5 Plummer L N. Geochemical modeling: a comparison of forward and inverse methods. In: Hitchon B and Wallick E I, ed. *Proceedings, first Canadian/American conference on hydrogeology, Practical applications of ground water geochemistry.* National Water Well Association, 1984, 149—177.
- 6 Kenoyer G J and Bowser C J. Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in northern Wisconsin, 1. Patterns and rates of change. *Water Resources Res.* 1992, 28(2): 579—589.
- 7 Kenoyer G J and Bowser C J. Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in northern Wisconsin, 2. Reaction modeling. *Water Resources Res.* 1992, 28(2): 591—600.
- 8 Nordstrom D K and Ball J W. Chemical models, computer programs and metal complexation in natural water. In: Kramer C J M and Duinker J C ed. *International symposium on trace metal complexation in natural water.* Martinus Nijhoff/Dr. Junk J W Publishing Co. 1984, 149—169.
- 9 钱会. 水溶液中各化学组分可能存在形式分配及Eh值的计算方法. *西安地质学院学报*, 1987, 9(3): 69—79.
- 10 李雨新, 钱会. 地下水化学组分存在形式计算方法. *水文地质工程地质*, 1991, 18(6): 25—28.
- 11 郑西来, 刘鸿俊. 山东氧化铝厂渣场地下水系统的环境地球化学反应模型. *地球化学*, 1990, (3): 270—275.
- 12 Nordstrom D K, Plummer L N et al. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: Jenne E A ed. *Chemical modeling in aqueous systems.* ACS symposium series 93, Washington D. C., 1979, 857—892.
- 13 Nordstrom D K and Muntz J L. Appendix E. The computation of Geochemical Equilibrium. In: *Geochemical Thermodynamics.* California: The Benjamin/Cummings Publishing Co. 1985, 419—429.
- 14 Plummer L N and Back W. The mass balance approach: Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems. *Amer. Jour. Sci.*, 1980, 280: 130—142.
- 15 Parkhurst D L, Plummer L N and Thorstenson D C. BALANCE—a computer program for calculation mass transfer for geochemical reactions in ground water. U. S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rept. 14—82, 1982, 29.

GEOCHEMICAL MODELING OF GROUND WATER

Zeng Jianhui

(Graduate School of Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

Geochemical modeling of ground water is an effective method in evaluating ground water quality, simulating water-rock interaction, understanding the form of migration of pollutants and features of their variation when ground water-rock interaction occurs and predicting the chemical evolution of ground water. In this paper, the basic theory of geochemical modeling of ground water is summarized, and the method of speciation calculation, mass balance reaction model and reaction path simulation in geochemical modeling of groundwater are also discussed. Finally, this paper points out the deficiency and developmental trend of geochemical modeling of groundwater.

Key words: ground water, speciation, mass balance, reaction path

作者简介

曾溅辉, 1962年生, 江西人。1984年毕业于长春地质学院水工系, 1989年毕业于中国地质科学院研究生部, 获硕士学位。曾在中国地质科学院水文地质工程地质研究所任工程师, 现为在职博士研究生, 主要从事水文地球化学和环境水文地质研究工作, 发表过数篇论文。通讯地址: 北京市学院路29号中国地质大学91博, 邮政编码100083。