大庆齐家水源地水文地球化学环境的模拟

张建立¹⁾ 潘 懋¹⁾ 贾国东²⁾ 钟佐 ³⁾ 汤鸣皋³⁾

(1) 北京大学 北京 ,100871 2) 中国科学院广州地球化学研究所 ,广东 广州 510640; 3) 中国地质大学 ,北京 ,100083)

摘 要 大庆齐家水源地抽取地下水过程中 地下水中 CO_2 和 H_2S 气体大量逸出,造成就地实测的 E_h 和 pH 等值不能代表含水层中地下水的真实情况。本文提出用化学热力学模拟恢复水文地球化学环境的方法,在分析齐家水源地实际情况的基础上,界定了齐家水源地的水文地球化学环境指标:pH 值、 E_h 值、游离 CO_2 和 H_2S pH 值为 6.56 以下 E_h 值为 $-121\sim-145$ mV 之间 游离 CO_2 为 300 mg/L 以上 E_1 E_2 E_1 E_2 E_3 E_4 E_5 E_5 E_5 E_6 E_6 E_6 E_6 E_6 E_6 E_6 E_6 E_7 E_7 E_8 E_7 E_8 E_8 E

Modeling of Hydrogeochemical Environment in the Qijia Water Resource Base Area, Daqing

ZHANG Jianli¹⁾ PAN Mao¹⁾ JIA Guodong²⁾ ZHONG Zuoshen³⁾ TAND Minggao³⁾
(1) Peking University, Beijing, 100871 2) Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong, 510640;
3) China University of Geosciences, Beijing, 100083)

Abstract CO_2 and H_2S escape in large quantities during the pumping of groundwater in the Qijia water resource base area of Daqing , and hence E_h and pH values measured near the well fail to reflect the real environment of groundwater. This paper presents a method for restoring hydrogeochemical environment by means of chemical and thermodynamic modeling. Environmental indices (pH E_h CO_2 and H_2S) are qualified. pH values are lower than 6.56 E_h values are between -121 mV and -145 mV CO_2 values are higher than 300 mg/L , H_2S aq) values are higher than 64 μ g/L , and HS- values are higher than 17 μ g/L. So water in the Qijia water resource base area of Daqing is weakly acid and weakly reductive with high CO_2 and certain amounts of H_2S . The method also provides guidance for disposal of underground Fe.

Key words chemical and thermodynamic modeling CO₂ H₂S

大庆齐家水源地位于大庆油田西部地区,于1991年竣工投产,投产初期,为缓解大庆油田供水紧张矛盾起到了重要作用。但近年来,其取水设备出现了严重的腐蚀堵塞现象(如扬水管穿孔、泵轴叶轮腐蚀),引起泵效率下降,出水量减少,严重影响了该水源地的正常运行。而井管的腐蚀和堵塞与其所处的水文地球化学环境密切相关,因此有必要深入研究水源地的水文地球化学环境。

齐家地区主要开采第四系白土山组和第三系泰康组含水层,含水层厚度和埋深均由东向西增大。地下水从井管抽到地面时产生减压,使地下水中的 CO_2 和 $\mathrm{H}_2\mathrm{S}$ 气体大量逸出(Stuart,1988;Bacelona

等,1985 》。因此,即使在井口取样,就地实测水中的 E_h 值和 pH 值,其结果都不能代表含水层中地下水的真实情况。根据天然水中碳酸平衡理论及氧化还原平衡原理,水中 CO_2 浓度是影响 pH 值的最敏感因子 CO_2 的逸出会使水的 pH 提高;而水中的 H_2S 浓度和氧浓度则是影响 E_h 值最敏感的因子, H_2S 的逸出及 O_2 的进入会使水中 E_h 提高。因此,结合实际情况,重新向水中加 CO_2 和 H_2S 气体,用化学热力学模拟来恢复水文地球化学环境。

1 化学热力学模拟模型的建立

化学热力学模拟是以水质数据为基础,利用化

本文由黑龙江省计划局重点项目(1996-60-03)资助。

改回日期 2002-3-28 渍任编辑 宫月萱。

第一作者 飛達透光器,1974 年生 博士后 主要从事环境地质、地理信息系统等方面的研究 :E-mail :zgis@263. net。

学热力学参数、根据溶解平衡和氧化还原平衡理论,建立模型、通过计算、求得各种离子的活度系数和活度、存在形式(单一离子和络合离子)及其含量、确定水的酸碱环境和氧化还原水平,判断溶解-沉淀反应等(斯塔姆等,1987)。

1.1 计算地下水中各种离子存在形式的组成及其 含量的模型

模型按以下几个步骤建立(斯塔姆等,1987;沈照理等,1993):

(1)求离子强度:离子强度的计算公式为:

$$I = 1/2\Sigma Z_i^2 m_i$$

式中 $_{I}$ 为离子强度 $_{i}$ 单位为 $_{mol}/L$ $_{i}$ $_{i}$ 离子的电荷数 $_{i}$ 为离子的摩尔浓度 $_{i}$ 单位为 $_{mol}/L$ 。

(2)计算活度系数及活度:活度系数的计算公

式为:
$$\lg \gamma = -\frac{AZ^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}$$

式中 γ 为活度系数 Z 为离子电荷数 I 为离子浓度 单位为 mol/L A 和 B 为取决于水的介电常数、密度和温度的常数 a 是与离子水化半径有关的常数。

活度的计算公式为 : $\alpha = \gamma_m$,

式中 m 为实测浓度 ,单位为 mol/L ; γ 为活度 系数 单位为 L/mol ; α 为活度 ,无量纲 ,实际应用中 α 和 m 单位相同 均为 mol/L。

(3)求各单一(游离)离子和络合离子(离子对)的浓度 地下水是一种复杂的多组分溶液系统,各组分由单一离子(或称游离离子)和络合离子两部分组成。络阴离子如 CO_3^2 、 HCO_3 、 SO_4^2 、 NO_3 等,计算络合离子浓度的方法是用迭代方法,直至达到所规定的数学期望值后,运算结束。

1.2 计算饱和指数模型

数 ,以" SI '表示 ,计算公式为 : $SI = \lg \frac{IAP}{K_{sp}}$

式中 $_{SI}$ 为饱和指数 $_{IAP}$ 为离子活度积 $_{SI}$ 为矿物溶度积常数。 $_{SI}$ 为负值时 水与该矿物处于非饱和状态 ,产生溶解 $_{SI}$ 等于 $_{0}$ 处于平衡状态 ; $_{SI}$ 为正值时 ,处于饱和状态 ,产生沉淀。利用前一模型所算得的单一离子的活度值 ,便可求得相关的 $_{SI}$ 值。

1.3 计算水中 H+浓度的模型

天然水中,H⁺来源是多方面的,黄铁矿氧化、硫化氢的离解及弱酸、碳酸、磷酸)的解离等,都可能成为控制水中 pH 值的反应。但是,研究区内的含水层无黄铁矿和磷酸盐,H₂S 含量也很低,而 HCO₃ 含量平均值在数据) mg/L 以上。由此可见,碳酸离

解控制着研究区地下水的 pH 值 ,因此 ,主要考虑碳酸平衡理论来建立计算水中 H+浓度模型。根据碳酸平衡反应 ,可导出计算水中 H+浓度的公式:

$$[H^{+}] = \frac{K_{2}[HCO_{3}^{-}]^{2}\gamma_{Ca}^{2+}}{2K_{c}\gamma_{HCO_{3}}}$$

式中 [H^+ **和** HCO_3^-]分别为 H^+ 和 HCO_3^- 活度 ; γ_{Ca}^{2+} 和 $\gamma_{HCO_2^-}$ 分别为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的活度系数 ; K_2 为碳酸二级离解常数 ; K_c 为方解石溶度积常数。

1.4 计算水中 E_h 值模型

就天然水中氧化还原平衡理论而言,控制水中的氧化还原水平是水中各种氧化还原电对。就实际操作而言,地下水中的 E_h 值测量十分困难,因此,只有通过模拟计算比较准确地求得有关氧化还原电对的浓度值,才能比较准确地求得水中的 E_h 值。当然,只有水中的氧化还原达到平衡状态时, E_h 的计算值才比较真实。斯塔姆等(1987)谈到,大多数水介质对有关 N_2 的反应过程不处于平衡状态,但其反应是惰性的,所以可以不考虑它们而把整个水系统当作达到氧化还原状态来处理是合理的。因此,建立水中 E_h 值的计算模型是可行的。考虑到齐家地下水化学特征,认为控制其 E_h 值主要是以下几个氧化还原电对的反应,下面列出其计算水中 E_h 的方程。

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$$

$$E_{h} = 0.77 + 0.05921g \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$SO_{4}^{2-} + 10H^{+} + 8e^{-} = H_{2}S(aq) + H_{2}O$$
(1)

$$E_{\rm h} = 0.3006 - 0.074 \text{pH} + 0.0741 \text{g} \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$
 (2)

$$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$$

$$E_{\rm h} = 0.2489 - 0.0666 \text{pH} + 0.0741 \text{g} \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^{-}]}$$
 (3)

依据以上所建立的模拟模型用美国地质调查局(USGS)提供的PHREEQC软件进行2种模拟计算(David,1995),即根据平均水化学组分和具体样点(13、32、44)的组分分别进行模拟。

2 模拟计算结果

2.1 第1种模拟

以齐家水源地地下水化学成分平均值输入模型,目的是通过模拟计算,了解该水源地 E_h 、pH 和游离 CO_2 随加入不同量的 CO_2 和 H_2S 变化及有关矿物的沉淀-溶解的平均状况。结果列于表 1、表 2以及图 1。

表 1 向水中只加入 CO_2 或 H_2S 时化学热力学模拟结果

Table 1	Modeling	result	while	only	adding	CO ₂ or	H_2S
---------	----------	--------	-------	------	--------	--------------------	--------

#II CO	加 H ₂ S		E	CO	11.0	H C HC-	SI(对数形式)					
加 CO ₂	лн П₂Ѕ	рН	$E_{ m h}$	CO_2	H_2S	HS ⁻	CaCO ₃	FeCO ₃	FeS	Fe(OH) ₃	MnCO ₃	
0	0	7.500	100	0.836	0	0	0.53	0.87	-40.7	1.01	0.28	
0.08	0	7.462	106	0.906	0	0	0.49	0.83	-41.2	0.99	0.25	
0.56	0	7.282	133	1.37	0	0	0.31	0.66	-43.3	0.92	0.10	
1.60	0	7.039	167	2.40	0	0	0.07	0.43	-46.1	0.78	-0.11	
4.80	0	6.673	217	5.59	0	0	-0.30	0.07	-49.8	0.52	-0.46	
8.00	0	6.476	242	8.79	0	0	-0.49	-0.13	-51.6	0.35	-0.65	
16.00	0	6.195	277	16.78	0	0	-0.77	-0.41	- 54.1	0.11	-0.93	
0	0	7.500	100	0.83	0	0	0.53	0.87	-40.7	1.01	0.28	
0	0.15	7.500	- 202	0.83	0.043	0.101	0.53	0.87	-0.57	-4.10	0.28	
0	0.30	7.500	-205	0.83	0.081	0.205	0.53	0.87	0.34	-4.14	0.28	
0	0.90	7.500	- 208	0.83	0.266	0.620	0.53	0.87	0.80	-4.20	0.28	
0	1.50	7.499	-210	0.83	0.442	1.030	0.53	0.87	1.10	-4.23	0.28	
0	2.40	7.499	-211	0.83	0.703	1.638	0.53	0.86	1.40	-4.26	0.28	
0	6.00	7.498	-214	0.83	1.719	3.989	0.52	0.86	1.78	-4.31	0.28	

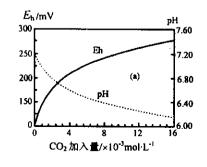
注 CO_2 单位为 $\times 10^{-3}$ mol/L ; H_2 S 单位为 $\times 10^{-6}$ mol/L ; HS^- 单位为 $\times 10^{-6}$ mol/L ; E_h 单位为 mV_0

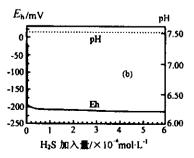
表 2 向水中同时加入 CO_2 和 H_2S 化学热力学模拟结果

Table 2 Modeling result while adding and H₂S simultaneity

				U		_		•			
加 CO ₂	加 H ₂ S		E	CO	HC	11.0	SI(对数形式)				
ли СО2	лн П₂S	рН	$E_{ m h}$	CO_2	H_2S	HS ⁻	CaCO ₃	FeCO ₃	FeS	F € OH)₃	MnCO ₃
0	0	7.500	100	0.826	0	0	0.53	0.87	-40.67	1.01	0.28
0.08	0.03	7.462	- 194	0.90	0.008	0.017	0.49	0.83	-0.61	-4.06	0.25
0.56	0.21	7.282	-188	1.367	0.085	0.120	0.31	0.66	0.06	-4.51	0.10
1.60	0.60	7.039	- 175	2.40	0.328	0.265	0.07	0.43	0.17	-5.00	-0.11
3.20	1.20	6.818	- 161	3.99	0.801	0.389	-0.15	0.21	0.12	-5.43	-0.32
4.80	1.80	6.672	- 152	5.59	1.328	0.461	-0.30	0.07	0.05	-5.71	-0.46
6.40	2.80	6.563	- 145	7.19	1.880	0.508	-0.41	-0.04	-0.02	-5.91	-0.56
8.00	3.00	6.476	- 140	8.79	2.447	0.540	0.49	-0.13	-0.08	-6.09	-0.65
16.00	6.00	6.195	- 121	16.78	5.365	0.620	0.77	-0.41	-0.30	-6.62	-0.93

注 表中各项单位同表 1。





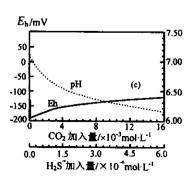


图 1 水中分别和同时加入 CO_2 和 H_2S 时 pH 值和 E_h 值的变化

万方数据 Fig. 1 Variety of pH and E_h value while adding CO_2 and H_2S simultaneity

模拟 A:向水中只加入 CO2。从表 1、表 2 和图 1-a 可以看出 随着 CO2 的加入,水文地球化学环境 产生许多变化 ,其中 pH、 E_h 和游离 CO_2 变化最明 显。pH 值随 CO₂ 的加入不断降低 :当加入 4 mmol CO_2 时 pH 值从原来的 7.5 降至 6.74 ;当加入 16 mmol CO₂ 时 ,pH 值可降至 6.20。游离 CO₂ 与 pH 值情况相反,随 CO₂ 的加入不断升高:当加入 4 mmol CO₂ 时,游离 CO₂ 从原来的 36 mg/L(0.83 mmol/L)升至 211 mg/L(4.79 mmol/L);当加入 16 mmol CO₂ 时,游离 CO₂ 升至 738 mg/L(16.78 mmol/L)。 E_h 值与游离 CO_2 一样 ,随 CO_2 的加入 不断升高:当加入 4 $\operatorname{mmol} \operatorname{CO}_2$ 时 th_h 值从原来的 100 mV 升至 208 mV ;当加入 16 mmol CO₂ 时 ,E_h 值升至 277 mV。为什么加入 CO_2 使 E_h 升高 这是 值得讨论的问题。从模拟的条件可以看出,因为水 中 H_2S (aq)和 HS^- 含量甚微(模拟时设定为零值), 所以 影响水中氧化还原水平的主要是 Fe3+/Fe2+ 电对 据反应式(1)知 $\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ 值升高会使 E_h 增 加。

根据模拟结果,随 CO_2 加入量增大,pH 值不断降低的同时,水中的总 Fe^{3+} 量和总 Fe^{2+} 量没有变化,但游离 Fe^{3+} 和游离 Fe^{2+} 分别在其所占总量的比例及其绝对含量都产生变化。据计算结果,加入 CO_2 从 0.08 mmol/L 至 16.0 mmol/L 游离 Fe^{2+} 的摩尔浓度从 2.197×10^{-5} M 升至 2.337×10^{-5} M ,其活度从 1.277×10^{-5} M 升至 1.358×10^{-5} M ,游离 Fe^{3+} 的摩尔浓度从 9.396×10^{-17} M 升至 7.75×10^{-14} M ,其活度从 1.277×10^{-14} M ,其后度 其负值降低),所以

模拟 B:向水中只加入 H_2S 。从表 1 和图 1-a 可以看出 随着 CO_2 的加入 ,水文地球化学环境也产生变化 ,其中 E_h 和 Fe^{3+} 变化最明显 , E_h 值随 H_2S 的加入不断降低 ,但一开始降低很快 ,随后便十分缓慢 $_p$ H 值和游离 CO_2 基本无变化(图 1-b);加入 H_2S 后 ,控制系统内氧化还原水平有 3 个氧化还原电对 ,即 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 SO_4^{2-}/H_2S 、和 SO_4^{2-}/HS^{--} ,从理论上讲 利用方程(1)(2)和(3)中的任一个方程 ,算得的 E_h 值都是一样的 ;由于 pH 值基本无变化 ,

按反应式方程算得的 E_b 升高。

所以 $E_{\rm h}$ 值只与 $\lg \left[\frac{{\rm Fe}^{3+}}{{\rm Fe}^{2+}}\right] \lg \left[\frac{{\rm SO}_4^{2-}}{{\rm H}_2{\rm S}}\right]$ 和 $\lg \left[\frac{{\rm SO}_4^{2-}}{{\rm IHS}^-}\right]$ 万方数据

的变化有关,因为这几个离子活度比值的对数值随 H_2S 的加入变化很小,所以 E_h 在 H_2S 加入后 E_h 值 降低很缓慢。

模拟 C:同时向水中加入 CO_2 和 H_2S 。结果列于表 2 和图 1-c。表中的数据说明,水中的 pH 值随加入 CO_2 和 H_2S 而降低,其数值与只加入 CO_2 的情况完全一样。这就说明,虽然 H_2S 的离解也会产生 $H^+[H_2S(aq) \rightarrow H^+ + HS^-]$,但是, $H_2S(aq)$ 只有 5.365×10^{-3} mmol/L 最高也反应所产生的 H^+ 甚微,所以水中的 pH 值完全由碳酸离解所控制。 CO_2 的加入增加了水中碳酸总量,碳酸的各级离解使水中 H^+ 增加,pH 值降低。其反应如下:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \tag{1}$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (2)

$$HCO_3^- \to H^+ + CO_3^-$$
 (3)

 E_b 值的变化与 pH 值的变化则完全不同。表 2 的数据说明,第一次加入 CO_2 0.08 M 和 H_2S 0.03×10^{-3} mol/L 时 , $E_{\rm h}$ 为最低值 , $E_{\rm h} = -194$ mV 随后 缓慢上升 ,至最后一次加入 CO_2 16.0× 10^{-3} mol/L 和 H_2 S 6.0×10^{-6} M 时 E_h 升至 -121mV 则比只加 H_2S 6.0×10^{-6} M 的 E_h 值(-214mV)高很多,这与只加入 HoS 的情况相反。综合模 拟 A 和模拟 B 的结果即可得到正确的答案。只加 入 CO_{\bullet} 模拟 A)使 E_{\bullet} 不断升高 ,而只加入 $H_{\bullet}S_{\bullet}$ 模 拟 B)使 E_h 下降 ,一升一降 ,相互抑制 ,加入模拟所 规定的 CO_2 量使 E_h 升高的速率比加入模拟所规定 的 H_2S 量使 E_h 降低的速率稍大些 ,从而产生上述 $E_{
m h}$ 值变化的规律。模拟结果给出一个很有用的启 示 :含 H_2S 且游离 CO_2 较高(相应的 pH 值较低)的 水 由于这两种组分对 $E_{\rm h}$ 所产生的效应相反 ,这种 水的 E_h 值不会很低。

2.2 第 2 种模拟

选择有现场和实验室实测 pH 值及现场实测 E_h 值的 3 个水点(表 3)进行模拟。目的是验证现场实测的 pH 值和 E_h 值的真实程度。模拟方法是,输入实验室实测的 pH 值和现场实测的 E_h 值,以及室内实测的其他组分,并加 CO_2 和 H_2S 。模拟结果列于表 4。

- 3 地下水水文地球化学环境恢复的讨 论
- 3.1 地下水水文地球化学环境判断的定性依据 据齐家水源地的实际情况。研究区内地下水水

表 3 模拟水点的地下水化学成分

水点	$\mathrm{p}H_1$	$\mathrm{p}H_2$	$E_{ m h}$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl-	Ca^{2+}	$Mg^{2 ^{+}}$	$(N_a + K)^+$	Fe	Mn
齐 13	6.30	7.30	94	610.2	269.0	106.4	114.2	35.3	230.0	2.00	0.55
齐 32	6.80	7.70	125	692.6	196.9	95.7	108.2	29.2	95.7	2.05	0.46
齐 44	6.55	7.80	119	622.4	235.4	106.4	108.2	36.5	223.0	3.00	0.55

表 4 齐 13、32、44 水点化学热力学模拟结果

Table 4 Chemical modeling result of 13 32 A4 water site

			-			buching result	01 10 22 /	· ·········				
水	加 CO ₂	†II II C		E	CO	HC	HC-		SI	(对数形)	式)	
点	ли CO ₂	加 H ₂ S	рН	$E_{ m h}$	CO_2	H_2S	HS ⁻	CaCO ₃	FeCO ₃	FeS	F (OH) ₃	MnCO ₃
	0	0	7.30	94	1.23	0	0	0.29	0.61	-38.28	0.28	0.31
齐	5.6	2.1	6.557	- 144	6.80	1.65	0.44	-0.45	-0.12	-0.12	-5.96	-0.38
13	8.0	3.0	6.426	- 136	9.20	2.50	0.49	-0.58	-0.21	-0.21	-6.21	-0.51
	12.0	4.5	6.270	- 126	13.20	3.95	0.54	-0.74	-0.30	-0.32	-6.51	-0.66
	0	0	7.70	119	0.55	0	0	0.73	1.03	-45.01	1.86	0.58
	4.0	1.5	6.79	- 161	4.49	1.00	0.46	-0.17	0.17	0.13	-5.54	-0.19
齐	6.4	2.4	6.61	- 151	6.89	1.82	0.54	-0.35	-0.01	0.05	-5.79	-0.31
32	7.2	2.7	6.56	- 146	7.69	2.10	0.56	-0.40	-0.06	-0.01	-5.98	-0.41
	12.0	4.5	6.35	- 133	12.48	3.83	0.63	-0.61	-0.26	-0.17	-6.38	-0.61
	16.0	6.0	6.23	- 125	16.48	5.30	0.66	-0.73	-0.38	0.27	-6.61	-0.73
	0	0	7.80	125	0.39	0	0	0.78	1.25	-49.36	2.43	1.25
	3.2	1.2	6.85	- 164	3.52	0.72	0.37	-0.16	0.36	0.28	-5.23	-0.009
齐 44	7.2	2.7	6.52	- 143	7.51	2.08	0.51	-0.49	0.04	0.09	-5.86	-0.40
77	8.0	3.0	6.48	- 140	8.31	2.36	0.52	-0.53	-0.01	0.05	-5.90	-0.46
	12.0	4.5	6.31	- 129	12.31	3.81	0.57	-0.70	-0.18	-0.08	-6.27	-0.61

注 CO₂ 单位为×10⁻³ mol/L ;H₂S 单位为×10⁻⁶mol/L ;H₅ 单位为 mV。

文地球化学环境应有如下标志:

- (1)地下水偏酸性 :根据现场井口实测 pH 值证明 其 pH 值范围是 $6.2\sim6.9$ 。
- (2)地下水应有比较高的游离 CO_2 据室内测定数据,不少井游离 CO_2 超过 100~mg/L,最高达 118~mg/L。室内测定往往不能及时,再加井内及井孔 CO_2 的逸出。以此判断,实际的游离 CO_2 应远高于室内测定值。从碳酸平衡理论来判断,当 pH 达到 6.5~th CO_2 的摩尔百分数应达总碳酸的 41% ;研究 区内 HCO_3^- 平均含量高达 654~mg/L,因此,游离 CO_2 应是较高的。
- (3)研究区内地下水与含水层中的矿物处于平衡或非饱和状态:从含水层物质组成判断,没有发现CaCO₃、FeCO₃、FeS、Fe(OH)₃、MnCO₃、沉淀现象。
- (4)地下水处于弱还原状态 :井孔常可闻到 H_2S 味 ,从硫体系的 H_b -pH 稳定场判断 ,当 pH 为 6.5 \sim

7.0 时,含有较高的 H_2S , E_h 一般应在约 – 200 mV 以下,取水设备检修停泵时,如果停泵时间较长,并筒水变黑,这是由于地下水具承压性,并内静止水位大大高于花管滤网位置,因此停泵时,滤网段地下水流动,而滤网以上的并筒水基本停滞,地下水不断流过滤网段,地下水通过井筒时减压, H_2S 也就不断逸到停滞的井筒水内,使其含量不断增加,其还原水平也高于含水层地下水,从而产生 FeS 的沉淀而使水变黑。上述的一些迹象都说明含水层中地下水应处于弱还原的状态, E_h 应为负值。

当然,上述的一些现象只能作为判断区内含水层地下水真实水文地球化学环境的定性依据,定量的指标将通过化学热力学模拟结果的讨论予以界定。

3.2 研究区内水文地球化学环境指标的定量界定 为了紧密结合齐家水源地取水设备堵塞和腐蚀 的研究 选择了 4 个水文地球化学环境指标 酸碱环境指标 $_{p}$ H 值 氧化还原环境指标 $_{E_{h}}$ 值 气体环境指标 $_{i}$ 游离 $_{CO_{2}}$ 和 $_{H_{2}}$ S。用 2 种模拟计算结果的讨论。

3.2.1 平均组分模拟 表 1 是以齐家地下水组分平均含量为基础的模拟结果。从表中可看出 ,如果按原始的分析数据 ,pH 为 7.50 , E_h 为 100 ,其模拟计算结果是 除 FeS 外 ,所有其他 4 个 SI 值均为正值 ,最大的为 Fe(OH)₃ 的 SI ,其值为 1.01 ,即离子活度积为溶度积的 10 倍 ;FeCO₃ 的 SI 值为 0.87 ,其离子活度积为溶度积的 7 倍 ,处于过饱和状态 ,显然 其 E_h 和 pH 值并不代表地下水真实的环境状态。当水 pH 值为 6.56~6.20 , E_h 为 -145~ -121 mV 时 表中所列的矿物的 SI 均为负值 ,并与水处于近乎溶解平衡或溶解状态。因此 ,将其环境指标界定于表 5。从该表模拟计算结果看 ,齐家地下水的环境指标定量界定为 :pH 值低 ,应低于 6.56 ; E_h 值为负值 ,在 -121~ -145 mV 范围内 ;游离 CO_2 高 ,一般应在 316 mg/L 以上 ; H_2 S和 HS^- 为微量。

表 5 齐家地下水组分平均含量的 水文地球化学指标

Table 5 Hydrochemical index according to groundwater composition in Qijia

	$E_{ m h}$	游离 CO ₂	H_2S	HS ⁻
рН	$I_{\rm mV}$	$/\text{mg} \cdot L^{-1}$	$/\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{L}^{-1}$	$/\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{L}^{-1}$
6.61	- 148	281	55	16
6.56	- 145	316	64	17
6.52	-142	352	74	17
6.48	-140	387	83	18
6.31	- 129	562	133	20
6.20	- 121	738	183	21

3.2.2 具体样点模拟 表 4 为具体几个水点的模拟计算结果。从该表的数据可得出以下几点认识:

- $(1)_{pH}$ 在 6.56 以下时 ,齐 13 和齐 32 两个水点 5 种矿物的 SI 值均为负值 ,水与 5 种矿物处于近乎溶解平衡或溶解状态。
- (2) $_{\rm pH}$ 为 $6.56\sim6.30$ 时 相应的 $E_{\rm h}$ 值均为负值 $E_{\rm h}$ 值均为负值 $E_{\rm h}$ 的现场实测值(表 6),说明现场实测 $E_{\rm h}$ 值很难代表地下真实情况。
- (3)齐 32 和齐 44 现场实测 pH 分别为 6.8 和 6.55 此时的 $FeCO_3$ 和 FeS 与水处于饱和状态 ,说 明该两水点现场实测的 pH 值不准确 ,偏高 ,实际上其 pH 值应分别据 6.56 和 6.31 更合适(表 6) 济 13

现场实测 pH 值为 6.3 ,但模拟计算结果表明,在 pH 为 6.56 时,所有 5 种矿物已与水处于饱和状态。上述情况说明,只能把 pH 等于 6.56 定为环境指标上限,实际上可能有不少水点 pH 低于此值。

据上述分析,将齐 13、齐 32 和齐 44 的水文地球化学指标界定干表 6 中。

表 6 某些水点的水文地球化学环境指标
Table 6 Hydrochemical index of some water site

水点	рН	E _h /mV	游离 CO ₂ /mg·L ⁻¹	H ₂ S /μg·L ⁻¹	HS ⁻ /μg·L ⁻¹
齐 13	6.27	- 126	581	135	18
齐 32	6.56	-146	338	72	19
齐 44	6.31	- 129	565	130	19

4 结论

综上所述 ,齐家水源地水文地球化学指标界定如下:

pH 值为 6.56 以下 ; E_h 值为 $-121 \sim -145$ mV 之间 游离 CO_2 为 300 mg/L 以上 ; H_2 S(aq)为大于 $64~\mu g/L$; HS^- 为大于 $17~\mu g/L$ 。

区内地下水应是偏酸性、较还原、高游离 CO_2 ,且含 H_2S 的水文地球化学环境,环境中游离 CO_2 含量高,且含 H_2S ,由于与 CO_2 和 H_2S 反应的有关电对 E_h 的效应相反,其对水中 E_h 相互抑制,所以区内地下水不会形成强还原环境。

参考文献

沈照理,朱宛华,钟佐 .1993. 水文地球化学基础. 北京:地质出版社

斯塔姆 W 摩尔根 J J , 汤鸿霄译. 1987. 水化学. 北京 科学出版社.

References

Bacelona M J ,Gibb J A. 1985. Practical guide for ground water sampling. Ilinois State Water Survey , Champaign , IL.

David L. Parkhurst. 1995. User 's Guide to Phreeqc——A computer program for speciation. Reaction-path ,Advective-Transport , and Inverse Geochemical Calculations , Water-Resources Investigations Report 95~4227.

Stumm W, Morgan J J. Tang Hongxiao (translated). 1987. Aquatic chemistry. Beijing Science Pres (in Chinese).

Shen Zhaoli, Zhu Yuanhua, Zhong Zuoshen. 1993. Basis of hydrogeochemistry. Beijing Geological Publishing House in Chinese).

Stuart Garner P E. 1988. Making the most of field-measurable ground water quality parameters. Ground Water Mornitoring Review , Summer $50\sim66$.