

咸淡水过渡带化学过程的试验研究

任加国¹, 武倩倩¹, 郑西来²

REN Jia-guo¹, WU Qian-qian¹, ZHENG Xi-lai²

1. 山东科技大学, 山东 青岛 266510;

2. 中国海洋大学, 山东 青岛 266100

1. *Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, Shandong, China;*

2. *Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China*

摘要:通过不同比例的咸淡水混合作用及水岩作用的室内模拟实验,对咸淡水过渡带的水文地球化学作用进行了研究。在咸淡水混合作用的过程中,海水与淡水的混合是以机械混合为基础的复杂的化学过程,混合液的总碱度和 pH 值均显著上升,而电导率明显下降,方解石和石膏的饱和指数均明显增大,而 P_{CO_2} 降低。在水岩作用的过程中,混合液的 pH 值、总碱度和电导率均显著上升,石膏的饱和指数由 $-1.06 \sim -0.71$ 升高至 $-0.86 \sim -0.50$,石膏发生溶解;方解石的饱和指数由 $0.69 \sim 1.07$ 降至 $0.00 \sim 0.10$,方解石发生沉淀,最后接近平衡状态。

关键词:咸淡水过渡带;化学过程;饱和指数;离子交换

中图分类号:P641.3

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2008)06-0882-06

Ren J G, Wu Q Q, Zheng X L. Experimental study of chemical processes in a saline water-freshwater transition zone. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(6):882-887

Abstract:Hydrogeochemical processes in a saline water-freshwater transition zone was studied by mixing of saline water and freshwater in different proportions and simulation experiments of water-rock interaction. During the mixing of saline water and freshwater, mixing is the basis of the complex chemical processes based on mechanical mixing. The total alkalinity and pH values of the mixed fluids increase significantly, while the conductivity decreases significantly; the calcite and gypsum saturation indices increase significantly, while conductivity is reduced. In the course of the water-rock interaction, the pH values, total alkalinity and conductivities of the mixed fluids all increase significantly. The saturation indexes of gypsum increase from $-1.06 - -0.71$ to $-0.86 - -0.50$, indicating the dissolution of gypsum; the saturation indices of calcite are reduced from $0.69 - 1.07$ to $0.00 - 0.10$, indicating that calcite precipitates finally approach equilibrium.

Key words: saline water-freshwater transition zone; chemical processes; saturation index; ion exchange

咸淡水过渡带是指在地下含水层的咸淡水之间因水动力弥散作用而形成的盐分浓度过渡带,是一个从高盐度咸水到低矿化地下水的过渡带。在近海的水文地质条件下,由于自然条件变化和人为影响,咸淡水过渡带必定会来回摆动(咸淡水互相驱替),同时伴随着复杂的水文地球化学作用,包括离子交换和矿物溶解沉淀等过程^[1-2]。

咸淡水过渡带的形成是一个复杂的物理化学过程,主要包括:①海水与含水介质中淡水的混合作用;②混合水与含水介质的作用。目前,国外对咸淡水过渡带的研究主要集中于海水入侵过程中的阳离子交换过程^[3-4],国内主要集中于对水化学的空间分布特征及其影响因素的研究^[5-6],对矿物溶解沉淀的规律研究较少^[7-8]。

收稿日期:2007-12-29;修订日期:2008-01-01

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:40572142)资助。

作者简介:任加国(1976-),男,博士,副教授,从事水文水资源及地下水污染控制研究。E-mail:renjiaguo2008@126.com

本文通过室内试验模拟上述过程,采用水文地球化学软件 PHREEQC 对咸淡水混合作用及水岩作用进行数据处理,分析咸淡水混合及水岩作用过程中矿物的溶解沉淀趋势,为预测海水入侵区地下水环境的变化提供科学依据。

1 研究区概况

试验供试砂样取自大沽河下游的咸水入侵区毛家庄,取样点位置见图 1。大沽河下游地下水开采区的南端距离胶州湾 12 km。开采区向青岛市、胶州市和蓝村站大规模集中供水,长期的疏干性开采和连年枯水,导致采区南部形成大面积的地下漏斗区。1981 年首次发现采区东南部有海水入侵现象,由于没有及时采取防治措施,导致咸水体分布范围不断扩大。到 1988 年,开采区南部和东南部海水入侵形成的地下咸水体分布面积已经超过 50 km²,咸淡水平衡界面迅速北移,水源地南部废弃。截止到 1998 年,地下咸水羽状体的舌部已经到达周陈屯附近,咸水体的分布面积超过 70 km²。咸淡水界面的移动造成地下水水质恶化,上百家企业和数万人用水困难。

该区地下水主要赋存于第四系冲积—冲洪积层下部的砂和砂砾石层中,含水砂砾石层的分布严格受大沽河古河谷形态的控制。河谷底部和边缘大部分为白垩系王氏组粘土岩和粉砂岩所铺垫和圈闭,成为良好的隔水底板和边界,有利于地下水的积聚。水力性质基本上属于潜水,开放体系。

2 咸淡水混合试验

咸淡水之间存在较宽的过渡带,在过渡带的上部,从海岸向内陆,由 CO₂-H₂O 开放系统逐渐向半封闭系统转化^[9-10]。潮汐和其他因素引起过渡带咸淡水相互驱替,过渡带上部的水溶液可以不断得到 CO₂ 的补充,从而使海水与淡水的混合成为一个复杂的物理化学过程。

2.1 试验材料和方法

(1)试验装置:研究区水力性质属于潜水,为开放体系。设计了开放体系的试验装置(图 2),试验在地下室内进行,温度控制在 17℃,模拟地下水的环境条件。试验过程中采用自动 pH 计和电导率仪连续测定混合溶液的 pH 和电导率。

(2)试验材料:试验海水取自胶州湾的小青岛附

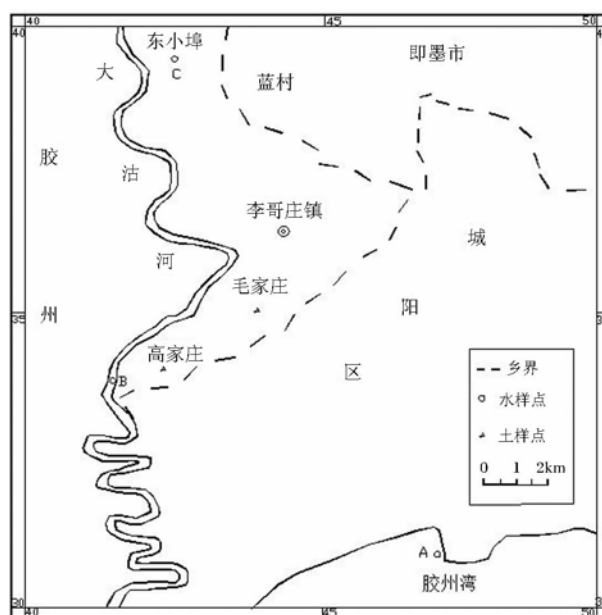


图 1 取样点位置图

Fig. 1 Location of sampling sites

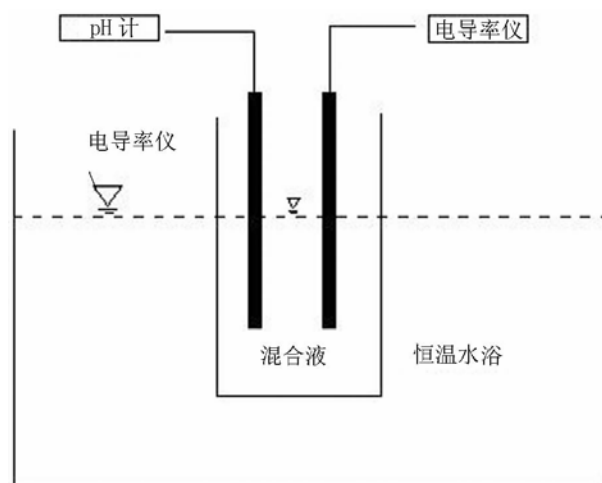


图 2 模拟实验装置示意图

Fig. 2 Diagram of the apparatus for the simulation experiment

近,淡水取自远离大沽河河口的东小埠村,试验用水取样后就地密封保存,试验前用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,除去杂质。将海水和淡水按不同比例混合(海水比例分别为 0%、20%、40%、50%、60%、80%、100%)进行试验。

(3)试验方法:①立即测定混合液的常规离子成分、pH 值和电导率;②将不同比例的混合液各取 50

mL 移入 100mL 的广口玻璃瓶中,置于恒温振荡器中;③控制水浴恒温振荡器的温度为 17℃,振荡频率为 100 次/min,振荡时间为 24 h;④在振荡过程中,采用自动 pH 计和电导率仪连续测量混合溶液的 pH 值和电导率;⑤振荡结束后,再次对混合液进行各项测试。

2.2 结果分析

不同试验条件下咸淡水混合液的 pH 值、总碱度和电导率见表 1。可以看出,试验开始时混合液的总碱度与混合液中海水的比例成反比,而 pH 值和电导率均与海水比例成正比,这是由于海水的总碱度低于淡水, pH 值和离子浓度高于淡水,说明此时发生的只是简单的机械混合。经过 24 h 的试验以后,开放系统中的 pH 值和总碱度都显著上升而电导率却明显下降。

试验过程中, pH 值随时间的变化曲线见图 3,在开放体系的条件下,当 $t < 12$ h 时,不同比例咸淡水混合液的 pH 值均随时间延长而逐渐升高,当 $t > 12$ h 时, pH 值趋于稳定。不同比例混合液电导率均随时间延长缓慢降低(图 4)。

利用美国地质调查局(USGS)开发的水文地球化学模拟软件(PHREEQC2)对数据进行分析,计算方解石、石膏的饱和指数和二氧化碳分压 p_{CO_2} ,结果见表 2。可以看出,咸淡水混合前后,方解石的饱和指数均大于 0,处于过饱和状态,而石膏的饱和指数均小于 0,处于非饱和状态。在开放系统中,咸淡水混合后,方解石和石膏的饱和指数均明显增大,而 p_{CO_2} 显著降低。这是因为试验所用的地下淡水的 p_{CO_2} 高于大气 p_{CO_2} ,为维持 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 开放体系内 p_{CO_2} 的平衡,混合水与大气间进行了 CO_2 交换,即混合水中的游离 CO_2 以气态形式进入大气,导致混合水内的 H^+ 浓度降低,混合水对方解石和石膏的溶解量减少。

在混合初期和开放体系条件下,从淡水到混合水直至海水, p_{CO_2} 具有相同的规律,水中的 p_{CO_2} 逐渐减小。该结论与 Bögli 混合溶蚀理论不一致。这是由于 Bögli 混合溶蚀理论是根据 Ca-

表 1 试验前后咸淡水混合液的 pH 值、总碱度和电导率对比

Table 1 Comparison of pH values, total alkalinity and electric conductivity of mixed fluids of saline water and fresh water before and after the experiment

海水比例 /%	混合初期			开放试验 (24h后)		
	pH 值	总碱度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH 值	总碱度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0	7.75	392.84	1260	8.70	411.47	1060
20	7.98	336.72	11760	8.95	385.47	10360
40	8.00	280.60	20860	8.76	305.85	19320
50	7.98	252.54	25420	8.72	274.99	24180
60	8.08	231.32	29830	8.65	252.54	28350
80	8.15	175.02	38280	8.50	196.42	37200
100	8.17	130.48	46756	8.36	140.30	45730

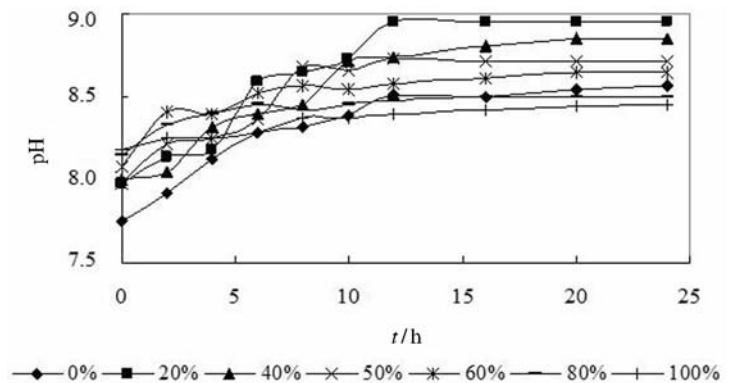


图 3 pH 随时间的变化曲线

Fig. 3 Curves of pH vs. time

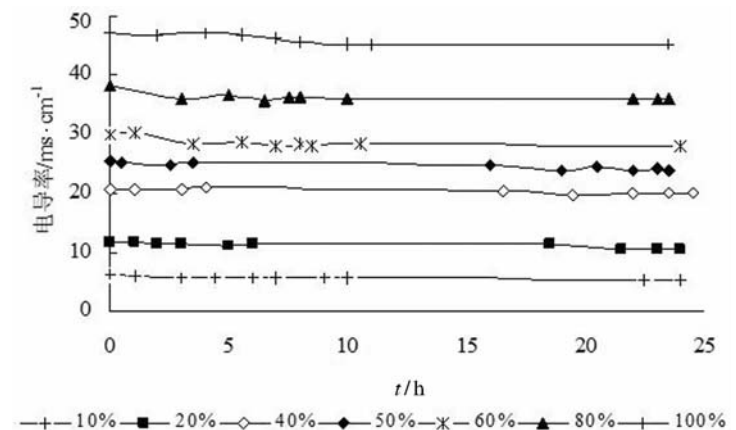


图 4 电导率随时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of electric conductivities vs. time

$\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中 CaCO_3 的溶解度曲线得到的,没有考虑水溶液中其他组分的存在对 CaCO_3 溶

表 2 试验前后方解石和石膏的饱和指数对比
Table 2 Comparison of the saturation indexes
of calcite and gypsum before and after the experiment

海水 比例 /%	混 合 初 期			开 放 试 验 (24h后)		
	$p_{\text{CO}_2}/\text{Pa}$	饱 和 指 数 方解石	石 膏	$p_{\text{CO}_2}/\text{Pa}$	饱 和 指 数 方解石	石 膏
0	82.05	0.08	-3.15	81.21	0.08	-3.15
20	70.00	0.34	-2.07	72.52	0.34	-2.07
40	61.85	0.54	-1.85	65.01	0.54	-1.85
50	55.60	0.61	-1.65	58.86	0.61	-1.65
60	48.43	0.78	-1.42	52.43	0.78	-1.42
80	43.19	0.80	-1.43	47.59	0.80	-1.43
100	33.50	0.90	-1.42	34.84	0.90	-1.42

解量的影响,而在咸淡水混合水中这种影响是不可避免的。

根据混合前后方解石与石膏饱和指数的变化,可知海水与淡水的混合过程中发生了溶解沉淀作用。但在以往的研究工作中,只是强调混合溶蚀作用的存在,对混合能否产生沉淀持怀疑态度^[1]。

3 水岩作用试验

地下水水质的形成是水岩作用的结果,水岩作用过程中伴随着矿物的溶解沉淀过程。通过水岩作用的批量试验,根据含水介质与混合液作用过程中矿物饱和指数的变化,判断其溶解沉淀规律。

3.1 试验材料和方法

(1)试验装置:试验条件为开放体系,试验过程中

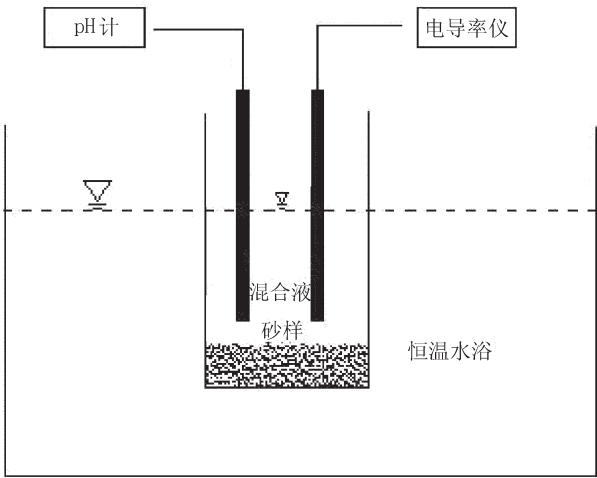


图 5 模拟试验装置示意图
Fig. 5 Diagram of the apparatus
for the simulation experiment

连续测混合溶液的 pH 和电导率,试验装置如图 5。

(2)试验材料:试验选取毛西砂样,砂样先用去离子水清洗 3 次,以除去可溶盐的影响,离心后风干、研磨。根据样品的 X 射线衍射分析的结果,砂土原样的成分为:石英含量为 85.7%、长石 6.4%、白云石 2.1%、角闪石 0.1%,其中粘土矿物的含量为 5.5%,粘土矿物主要包括伊利石、高岭石、绿泥石和蒙脱石。粘土矿物为离子交换作用发生的载体,离子交换的结果使某些矿物发生溶解沉淀。试验海水取自胶州湾的小青岛附近,淡水取自远离大沽河河口

表 3 水岩作用混合液的离子成分、pH 和电导率对比
Table 3 Comparison of ion components, pH values and electric conductivity
of mixed solutions during the water-rock interaction

	海水比例	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	电导率	pH
混合初期	20%	2118.21	76.10	282.05	203.75	314.83	8.28	11532	7.02
	40%	2940.46	142.07	532.04	255.56	253.66	16.56	20456	7.21
	50%	3251.59	175.06	657.03	281.47	223.08	20.70	24928	7.38
	60%	6162.72	208.05	782.02	307.37	192.49	24.84	29253	7.52
	80%	8484.98	274.02	1032.01	359.19	131.32	33.12	37539	7.88
开放试验 24h 后	20%	1886.32	80.44	277.50	318.19	306.00	75.13	25816	8.50
	40%	2871.13	177.33	357.73	478.16	308.26	80.68	20627	8.63
	50%	3179.06	244.57	803.30	490.12	310.08	86.90	25816	8.79
	60%	6037.58	262.16	863.65	500.00	311.20	93.16	30268	8.89
	80%	8342.56	375.13	1007.32	506.08	315.67	98.28	39717	8.95

注:离子浓度单位为 mg/L,电导率单位为 μs/cm

的东小埠村。试验用水取样后就地密封保存,试验前用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,以除去杂质。将海水和淡水按不同比例混合(海水比例分别为 20%、40%、50%、60%、80%)进行试验。

(3)试验方法:①立即测定混合液的常规离子成分、pH 值和电导率;②将不同比例的混合液各取 50mL 移入 100 mL 的广口玻璃瓶中,加入 10 g 砂样,置于恒温水浴振荡器中;③控制水浴恒温振荡器的温度为 17°C ,振荡频率为 100 次/min,振荡时间为 24 h;④在振荡过程中,采用自动 pH 计和电导率仪连续测量混合溶液的 pH 值和电导率;⑤振荡结束后,再次对混合液进行各项测试。

3.2 结果分析

水岩作用批量试验前后咸淡水混合液的离子成分、pH 值和电导率见表 3,可以看出,经过 24 h 试验以后,开放系统中的 pH 值、总碱度和电导率均显著升高。不同比例的混合液混合初期和 24 h 后离子浓度的线性关系(图 6)表明,混合初期混合液的离子浓度与混合比例成线性关系,说明此时仅为简单的机械混合。过渡带的水岩作用过程是以离子交换为主的复杂的物理化学过程。吴吉春等^[5-6]曾对松散孔隙介质中海水入侵时水岩间的阳离子交换进行实验研究,认为水岩间阳离子交换以 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 交换为主, $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ 次之,含水介质对 K^+ 表现出强烈的化学吸附。本文实验证实,在海水比例为 40%~60% 的范围内,离子浓度与海水、淡水的混合比例成非线性关系, $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ 交换, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度的迅速增加,导致矿物发生溶解沉淀。

利用地球化学模拟软件(PHREEQC2)对所得数据进行计算,得到方解石和石膏的饱和指数(表 4)。在开放系统的条件下,混合液与含水介质相互作用 24 h 以后,混合液的 pH 值、总碱度和电导率均显著上升,石膏的饱和指数明显增大,而方解石的饱和指数降低,说明混合作用过程中伴随着方解石的沉淀过程及石膏的溶解过程。

不同比例的咸淡水混合液与含水介质作用前

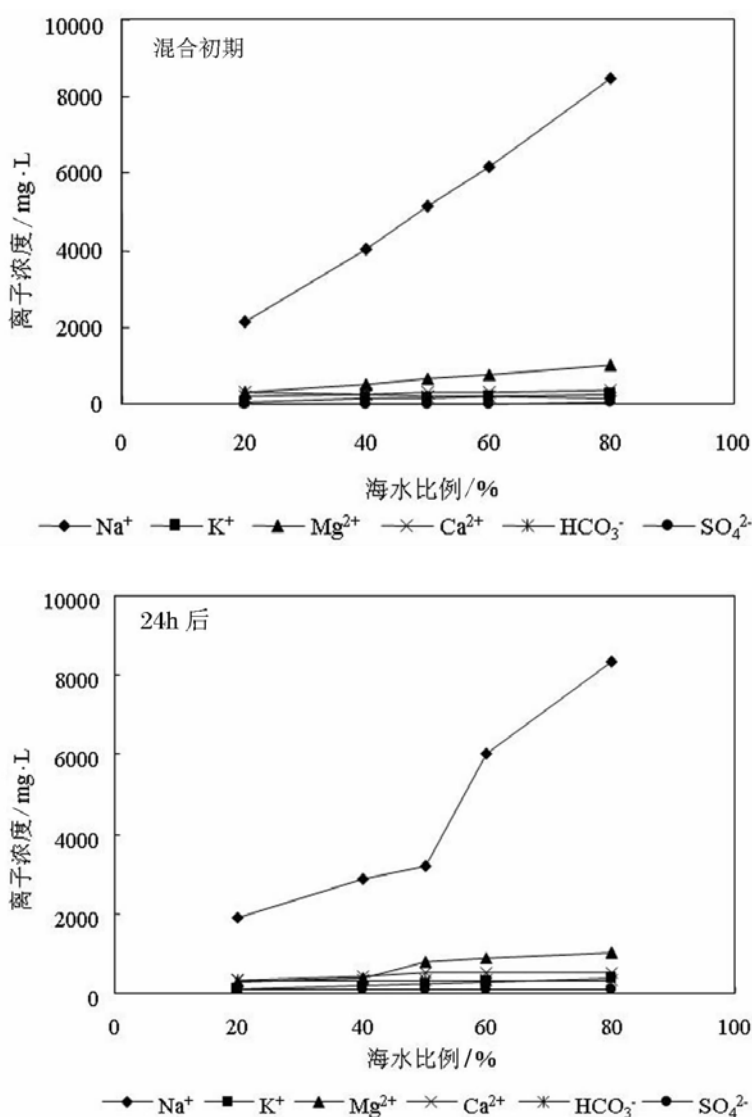


图 6 水岩作用前后离子浓度的线性关系对比

Fig. 6 Comparison of the linear relationships of ion concentrations before and after water-rock interaction

后(表 4),石膏的饱和指数由 $-1.06 \sim -0.71$ 升高至 $-0.86 \sim -0.50$,说明含水介质中的石膏发生了溶解;方解石的饱和指数由 $0.69 \sim 1.07$ 降至 $0.00 \sim 0.10$,说明试验过程中方解石发生了沉淀,试验结束后方解石接近于平衡状态。这是因为混合液与大气间进行了 CO_2 交换,导致混合水内的 H^+ 浓度降低,混合水对方解石的溶解量减少;而石膏一直处于未饱和状态,由于饱和指数变大,含水介质中的石膏趋于溶解。

上述试验是在理想情况下进行的,而咸淡水过

表 4 水岩作用前后矿物溶解、沉淀趋势分析

Table 4 Trend analysis of mineral dissolution/precipitation before and after water-rock interaction

海水 比例 /%	混 合 初 期		开 放 试 验 (24h后)	
	方解石 (SI)	石膏 (SI)	方解石 (SI)	石膏 (SI)
20	1.07	-1.06	0.01	-0.86
40	0.97	-0.89	0.10	-0.57
50	0.94	-0.82	0.06	-0.61
60	0.84	-0.80	0.03	-0.54
80	0.69	-0.71	0.00	-0.50

渡带地下水的组分在迁移过程中时刻发生变化,化学作用很难达到平衡,因而试验存在一定误差。但试验所用水样和砂样均取自大沽河下游的海水入侵区,试验在地下室内进行,温度控制在 17℃左右(地下水的温度),较好地模拟了海水入侵区的地下水环境状况。试验结果利用美国地调局先进的地球化学软件(PHREEQC2)进行数据处理,判定矿物的溶解沉淀规律,具有较强的可靠性,可为野外实际研究提供依据。

4 结 论

(1)海水与淡水的混合作用是以机械混合为基础,在 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统内不断进行 CO_2 交换的复杂的化学过程。混合作用过程中,溶液的 pH 值和总碱度都显著上升而电导率明显下降,方解石和石膏的饱和指数均明显增大,方解石处于过饱和状态,石膏处于不饱和状态。

(2)咸淡水过渡带的混合水与含水介质的作用主要是阳离子的交换作用。混合液的 pH 值、总碱度和电导率均显著上升,混合液的离子浓度与混合比例成非线性关系,在海水比例为 40%~60%时,发生

离子交换作用及矿物溶解沉淀作用。

(3)水岩作用过程中,石膏饱和指数明显增大,由 -1.06~-0.71 升高至 -0.86~-0.50,石膏发生溶解;而方解石的饱和指数降低,由 0.69~1.07 降至 0.00~0.10,最后接近平衡状态。

参考文献:

- [1]Appelo C A J, Willemssen A. Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, 1. A combined geochemical/mixing cell model[J]. Journal of Hydrology, 1987, 94:313-330.
- [2]Hans E, Beekman C, Anthony J Appelo. Ion chromatography of fresh-and salt-water displacement: Laboratory experiments and multicomponent transport modelling[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1990,7:21-37.
- [3]Vicente Gomis, Nuria Boluda, Francisco Ruiz, et al. Column displacement experiments to validate hydrogeochemical models of seawater intrusions[J]. Journal of Contaminant Hydrology,1997,29:81-91.
- [4]Vicente Gomis, Nuria Boluda, Francisco Ruiz. Application of a model for simulating transport of reactive multispecies components to the study of the hydrochemistry of salt water intrusions[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1996, 22:67-81.
- [5]吴吉春,薛禹群,谢春红,等.海水入侵过程中水-岩间的阳离子交换[J].水文地质工程地质,1996,(3):18-19.
- [6]吴吉春,薛禹群,张志辉.海水入侵含水层中水-岩间阳离子交换的实验研究[J].南京大学学报(自然科学版),1996,32(1):71-76.
- [7]Han K E, Shin H S. The study of high chloride in the coastal area of Cheju island[C]//Symposium on Assessment,Prediction and Prevention of Geohazard. 2000:150-171.
- [8]Hem J D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water[J]. USGS Water-Supply Paper, 1992, (2):254, 264.
- [9]陈鸿汉,张永祥,王新民,等.沿海地区地下水环境系统动力学方法研究[M].北京:地质出版社,2002:20-41.
- [10]邹胜章,陈鸿汉,朱远峰.滨海岩溶区过渡带碳酸盐岩混合溶蚀作用的试验研究[J].水文地质工程地质,2001, (5): 17-20.
- [11]钱会,胡建刚.Boghi 混合溶蚀理论及其在实际应用中所存在的问题[J].中国岩溶,1996, (4): 367-375.