

天津市宁河北奥陶系灰岩水源地的水文地球化学模拟

姚锦梅, 周训, 周海燕

(中国地质大学 水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 天津市宁河北水源地属埋藏型地下水源地, 其开采层奥陶系灰岩含水层呈北东向的向斜展布, 隐伏于石炭系—二叠系砂页岩之下, 并被新近系覆盖, 仅在东北部与第四系含水层有水力联系, 地下水的补给主要来自浅层第四系含水层的越流补给。应用水文地球化学模拟方法, 研究从第四系含水层到奥陶系含水层地下水经历的水—岩作用, 包括方解石、白云石、萤石和硬石膏的溶解或沉淀、二氧化碳气体的溶解或逸出等, 地下水硬度、矿化度总体上有下降趋势, 这是由于含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的矿物相发生溶解, 迁入溶液的比率要小于发生沉淀迁出溶液的比率, 具体表现在从第四系含水层到奥陶系含水层 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的降低幅度较大。通过模拟计算, 可以定量确定从补给区到研究区沿水流路径上的水—岩相互作用及质量交换, 有助于揭示该区地下水化学环境的演化机制。

关键词: 地下水; 水文地球化学; 模拟; 水—岩相互作用; 天津

中图分类号: P641.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-8527(2006)03-0494-06

Hydrogeochemical Simulation for Ninghebei Ordovician Limestone Wellfield in Tianjin

YAO Jin-mei, ZHOU Xun, ZHOU Hai-yan

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Ordovician limestone aquifer, which is tapped by the Ninghebei wellfield, occurs as a NE-trending syncline and is overlain by the Carboniferous-Permian sandstone and shale and the Neogene sediments. Only in the northeastern part of the syncline does the limestone aquifer hydraulically connect with the overlying Quaternary aquifer. Groundwater in the limestone aquifer receives recharge mainly through leakage from the shallow Quaternary aquifer. With hydrogeochemical modeling methods, this paper examines water-rock reactions occurring in the flow path from the Quaternary aquifer to the Ordovician aquifer, including dissolution or precipitation of fluorite, calcite and dolomite. For CO_2 , it may dissolve or overflow, leading to a decrease in hardness total dissolved solids of groundwater. The reason for this is that the dissolution ratio of minerals which contain Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- is less than the overflow ratio, reflecting that from the Quaternary aquifer to the Ordovician aquifer, the concentrations of Ca^{2+} and HCO_3^- decrease in a great deal. Through simulation, water-rock interactions and mass exchange along the groundwater path can be quantitatively determined, which is helpful in describing the evolution mechanism of geochemical environment in groundwater.

Key words: groundwater; hydrogeochemistry; simulation; water-rock reaction; Tianjin

0 引言

水流路径模拟中的反向地球化学模拟, 是利用观测到的化学和同位素资料来确定系统中所进

行的水—岩反应, 以便对观测到的水化学资料作出解释。它可以解决某一地下水流场中的水文地球化学演化路径问题, 即了解某一水化学系统中发生了哪些水—岩反应, 有哪些矿物发生了溶解、

收稿日期: 2006-04-08; 改回日期: 2006-06-10; 责任编辑: 楼亚儿。

基金项目: 天津市计委和天津市水利局建设项目(2002123)。

作者简介: 姚锦梅, 女, 博士研究生, 1972年出生, 地下水科学与工程专业, 主要从事地下水科学与工程方面的研究工作。

沉淀等。但其结果可能不唯一,取决于人们对系统的地质和水文地质条件的认识,即对系统的水文、矿物、热力学、同位素等方面资料的认知程度。NETPATH2.1模型能解释统一水流路径上不同两处之间发生的地球化学质量守恒反应。质量守恒模型的形式是:初始水+“反应物相”→终止水+“生成物相”^[1]。

国外已有多本专著讨论对水化学数据的处理方法以及如何从中提取有关地下水形成与演化的信息。Plummer等^[2]利用质量平衡模型研究水文地球化学演化过程。美国地质调查局(USGS)还开发了相关软件,如NETPATH、PHREEQC等。Lyons等^[3]利用不同季节的水化学资料和NETPATH软件,根据质量守恒原理,研究了巴西Maderiahe河不同季节主要离子浓度的变化,发现该盆地风化作用随季节而变化,因为不同季节进入Maderiahe河的CO₂总量也不同,主要离子浓度相应发生变化。Nkotagu^[4]用NETPATH模型,利用摩尔比率和热力学分析法及标准三线图和吉布斯图表,对坦桑尼亚一个半干旱地区的水晶产地地下水的地球化学反应过程进行了研究。结果表明:该地区地下水水化学特性主要归因于闪石、钠长石的溶解和阳离子的交换以及盐的渗滤,地下水中氮含量高是因为排出污水的反硝化作用。浅层地下水中盐分含量比邻近深层地下水含量低是由于该地区的地下水排泄机理所决定的,深层地下咸水通过大孔隙和慢的矩阵排泄机理使得浅层地下水咸度变小。

国内也逐渐开始关注地下水化学演化问题^[5-8]。华北平原近半个世纪以来大规模、不合理的地下水开发利用导致发生了一系列严重的地质生态环境问题。张宗祜等^[7]通过对地下水环境在自然因素和人类活动影响下的演化规律及其与外部环境相互作用的研究,模拟了地下水系统对外部环境变化的响应与反馈,预测了地下水环境的未来演化趋势,为地下水环境演化研究提出了一套新的观点、方法与理论,为地下水合理开发利用、保护环境提供了科学依据。郭永海等^[8]应用水文地球综合分析方法和地下水地球化学模拟技术,探讨了河北平原深层碱性淡水的水化学性质、分布规律及形成的自然环境。应用已有的模拟软件,进行水—岩作用模拟的研究日益增多。本文通过对天津市宁河北奥陶系灰岩水源地的水文地球化学模拟计算,可以定量确定从补给区到研究

区沿水流路径上的水—岩相互作用及质量交换,对于深化地下水中元素迁移、转化规律的认识,揭示和预测地下水化学环境演化方向均有重要的意义;而且该研究在地下水资源评价方面也是有意义的,可以为合理开发利用地下水水资源、保护环境提供科学依据。

1 研究区概况

宁河北地下水源地位于天津市宁河县北部及河北省丰润县南部,属温带半湿润大陆性季风气候,四季分明,夏季多雨,冬季寒冷干燥,年平均气温11℃,年降雨量约600~700mm,年平均蒸发量1702mm。

宁河北水源地属埋藏型地下水源地,奥陶系灰岩含水层呈北东向的向斜展布,隐伏于石炭系—二叠系砂页岩之下,上覆新近系和第四系沉积物。在向斜中部地层急倾处含水层顶界埋深达1500~2000m;往南西部抬起,顶界埋深600~800m,再往西南端顶界埋深加大,达1200~1400m。地下水的补给主要来自与灰岩直接接触区域的浅层第四系砂砾石含水层地下水的越流^[9]。其水化学成分较浅层第四系砂砾石含水层的矿化度明显偏低^[10],第四系砂砾石含水层地下水矿化度为164.713~998.800mg/L,奥陶系灰岩岩溶裂隙发育,顶部发育古岩溶,在向斜两翼地层较破碎。在车轴山附近小范围的灰岩露头处,可见北东、北西走向的裂隙和倾向南西的顺层裂隙。奥陶系中统灰岩的原生孔隙度为0.40%~3.38%,裂隙、溶隙和溶洞较为发育,下统灰岩的原生孔隙度为0.60%~2.00%,网状裂隙和蜂窝状溶孔较为常见。奥陶系灰岩含水层的富水性较好,特别是在上部有效厚度约400m内,单井出水量较大,最高可达10193.28m³/d,最低为1928.40m³/d^[9]。

2 地下水水文地球化学模拟

2.1 路径选择

为了揭示奥陶系灰岩含水层地下水在第四系越流补给影响下经历了哪些地球化学作用,强度如何,本文尝试运用NETPATH2.13进行定量模拟研究,沿地下水径流方向选取下列路径:(1)西孝义—车轴山,(2)西孝义—大张刘,对这两条路径进行了模拟。为了便于对比,使模拟结果更具有

表 1 第四系和奥陶系含水层的水化学成分($\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$)
Table 1 Chemical compositions of groundwater samples of Quaternary and Ordovician aquifer

取样点	含水层	水温/ $^{\circ}\text{C}$	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$												pH	矿化度
			K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	NO_2	NO_3^{-}	F^{-}	CO_2	SiO_2		
西孝义	第四系	14	0.7	9	122.2	41.4	24.8	24.0	225.8		30.4	0.5	2.2	18	8	402.0
张各庄	第四系	13	0.5	44	280.6	40.2	121.0	163.4	280.7		78.0	0.8	26.4	18	8	783.6
李麻	奥陶系	25	1.8	11	84.2	32.8	7.1	62.4	183.1	0.05	2.6	1.3	17.6	18	7	310.7
大张刘	奥陶系	14	0.6	6	52.2	17.0	10.6	0	125.1	0.01	14.4	1.1	6.6	18	8	195.3
车轴山	奥陶系	20	0.7	16	150.4	21.8	28.4	48.0	180.0	0	57.5	0.2	15.4		8	392.7

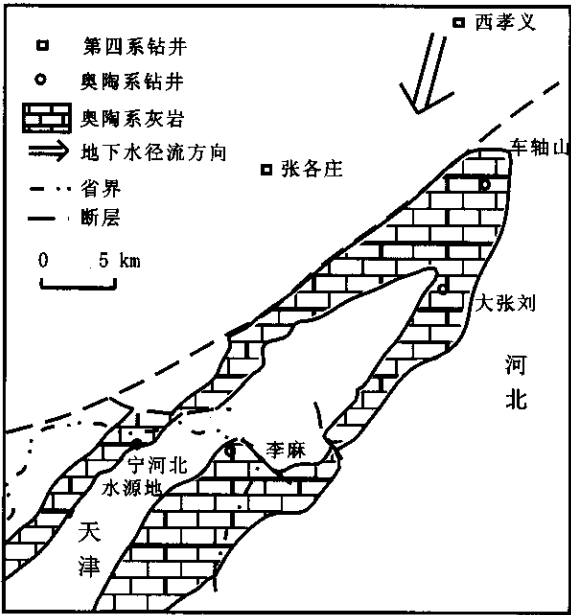


图 1 第四系和奥陶系含水层的取样点位置图
Fig. 1 Location of groundwater samples of Quaternary and Ordovician aquifer

代表性, 又从第四系和奥陶系各选取一个有代表性的点(张各庄—李麻), 作为模拟计算的补充, 分别输入两相邻水样的水化学数据(表 1), 即可求得相应模型的解, 再经过各种检验, 确定出可行解。图 1 为取样点位置图。

2.2 取样点矿物成分分析

为进行水—岩作用模拟计算, 需要计算地下水组分的存在形式, 确定各矿物的饱和指数(SI)。饱和指数是地下水水化学研究中应用最广泛的一个指标。大多数地下水含水层的矿物成分属难溶盐类, 常见的有碳酸盐类、硫酸盐类、硅酸盐类等, 这些矿物与地下水之间所处的状态, 即饱和指数指示地下水化学成分变化的趋势及其内在水动力与化学条件^[6]。表 2 为各矿物的饱和指数计算结果。

由表 2 看出: 在所选取的水流路径上, 只有

表 2 矿物饱和指数模拟计算
Table 2 Calculation of saturation index of minerals

矿物	饱和指数				
	西孝义	车轴山	大张刘	张各庄	李麻
方解石	0.943	0.384	-0.031	0.711	0.027
白云石	1.602	0.214	-0.358	0.756	-0.014
石膏	-2.053	-1.680	-0.864	-1.026	-1.772
无水石膏	-2.305	-1.917	-3.095	-1.278	-1.994
文石	0.790	0.237	-0.183	0.558	-0.117
萤石	-1.345	-2.075	-0.896	-0.665	-0.746
石英(a)	-0.731	-	-0.710	-0.713	-0.808
石英	0.615	-	0.633	0.637	0.464
滑石	3.359	-	-0.204	-0.502	-0.720

大张刘取样点的方解石呈非饱和状态($\text{SI} < 0$), 在其他 4 个取样点都达到饱和状态, 方解石发生沉淀, 从水溶液中迁出。大张刘和李麻取样点的白云石呈非饱和状态, 在其他 3 个取样点都达到饱和状态。石膏、无水石膏和萤石在 5 个取样点均处于非饱和状态, 发生溶解, 迁入水溶液。

2.3 矿物相选择与约束条件

为运行 NETPATH2.13 软件, 首先必须确定约束条件、相态和参数。在 NETPATH 中, 有关约束条件、相态和模型的定义如下。

(1) 约束条件。一般是一种化学元素, 也可以是一个电子守恒方程(氧化—还原反应时), 或者是某种元素的特定的同位素守恒方程。模型选定的约束条件是用于约束所选定的相态(矿物和气体)的迁入或迁出溶液的质量, 并决定模拟问题所需的相态数目和类型。如果所选定的元素不包括在选定的相态中, 其质量平衡就只能通过初始水样的混合、蒸发或稀释来满足^[5]。NETPATH 提供了 28 种约束条件。

(2) 相态。指的是沿演化路径可以迁入或迁出水溶液的任何矿物或气体, 所选的相态应当是已知的, 对系统中相态的化学、同位素特征了解越

表 3 NETPATH 模拟计算选定的约束条件、相态和参数
Table 3 Selected constraints, phases and parameters used in NETPATH modeling

模拟路径	约束条件	相态	
		强制项	非强制项
(1)西孝义—车轴山	钙、碳、镁、氟	方解石、白云石、CO ₂ (气体)	萤石
(2)西孝义—大张刘	钙、碳、镁、氟	CO ₂ (气体)	方解石、白云石、石膏、萤石
(3)张各庄—李麻	钙、碳、镁、氟	萤石、CO ₂ (气体)	方解石、白云石、石膏

多，反应模拟结果越佳。某些相态在演化中按实际情况可以设定为只溶解或只沉淀。研究区奥陶系地层的岩性有灰岩、页岩夹白云岩、白云岩、粉砂岩及泥质灰岩，含少量燧石结核；石炭系—二叠系地层有角砾岩与泥岩互层，泥岩夹粉细砂岩，第四系为砂砾石和粘土、亚粘土夹砂层；由此可以确定研究区可能存在的主要矿物有方解石、白云石、萤石和硬石膏、石英(玉髓)等。根据该区早期的岩心样品、水中沉淀物的分析资料及 X 光鉴定结果^[8]，选取“可能的矿物相”方解石、白云石、萤石和硬石膏作为主要相态，相应地，可选定钙、碳、镁、氟和硫等元素作为模拟计算的约束条件，见表 3。在车轴山奥陶系灰岩含水层直接裸露地表，因此，可以将含水层视为开放—半开放体系，将 CO₂作为一个可用相态，计算出 3 条路径的模拟结果。

2.4 模拟结果分析

质量平衡模拟的目的，就是要定量地解释地下水化学成分的变化及引起这些变化所发生的水文地球化学机制。以组分分布模型的计算结果确定各矿物所处的反应状态，应用 NETPATH2.1 软件进行了计算，结果见表 4。

对照表 2 和表 4 可以看出：饱和指数的计算结果与模拟结果有不相符之处，第四系砂砾石含水层的水学类型为 Ca-HCO₃ 型、Ca-HCO₃-SO₄ 型，沿水流路径方向，随 SO₄²⁻ 的减少，奥陶系灰岩水的水化学类型为 Ca-HCO₃ 型和 Ca·Mg-HCO₃ 型，这说明石膏、无水石膏并非处于非饱和状态，发生溶解迁入水溶液，饱和指数的计算结果与实际不相符。这种情况可能由两种原因引起：一是出现沉淀滞后现象；二是可能如有些学者指出的，饱和指数的差异是由于没有考虑压力的差异对水溶液碳酸盐组分的影响，即采集水样过程中，由于压力减小，CO₂ 挥发，计算饱和指数时，忽略了 CO₂ 分压造成的误差所致^[11]。

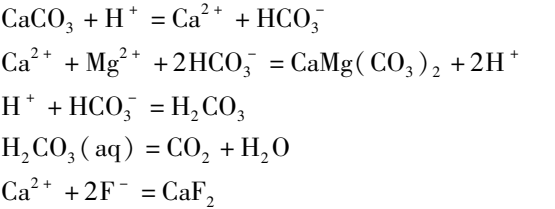
对路径(1)西孝义—车轴山的结果作如下分析。

表 4 研究区地下水的 NETPATH2.13 模拟结果
Table 4 Modeling results with NETPATH2.13 of ground water in the study area

模拟路径	模型	模拟结果	
		矿物	总交换量
(1)西孝义—车轴山	模型 1	方解石	+ 1. 517 56(约束忽略)
		白云石	- 0. 806 58
		CO ₂	- 0. 459 54(约束忽略)
		萤石	- 0. 007 11
(2)西孝义—大张刘	模型 1	CO ₂	+ 1. 233 27
		方解石	- 0. 758 64
		白云石	- 1. 004 26
		萤石	+ 0. 015 27
	模型 2	CO ₂	+ 0. 474 63
		白云石	- 1. 004 26
		硬石膏	- 0. 758 64
		萤石	+ 0. 015 27
(3)张各庄—李麻	模型 1	萤石	+ 0. 014 21
		CO ₂	+ 3. 666 31(约束忽略)
		方解石	- 4. 614 82
		白云石	- 0. 305 40
	模型 2	萤石	+ 0. 014 21
		CO ₂	- 0. 948 50
		白云石	- 0. 305 40
		硬石膏	- 4. 614 82(约束忽略)

注：表中正号表示该矿物发生溶解作用，负号表示发生沉淀作用。

沿路径(1)可能发生了方解石溶解、白云石沉淀、CO₂ 气体逸出、萤石沉淀的反应。其反应方程为



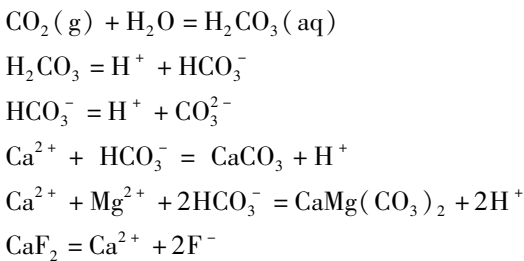
方解石溶解为消耗 H⁺ 的反应，白云石沉淀产生 H⁺，CO₂ 气体逸出消耗 H⁺。从西孝义至车轴山，地下水的 pH 值保持 8 不变，说明消耗的 H⁺ 与产生的 H⁺ 相互平衡抵消，使地下水中 H⁺ 质量

浓度保持不变。从水化学数据分析可知,从西孝义至车轴山, Ca^{2+} 质量浓度略有升高, Mg^{2+} 质量浓度降低, $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 从 225.8 mg/L 降至 180.0 mg/L, 模拟结果显示方解石总交换量较大, 为 +1.517 56 mmol/L, 白云石总交换量为 -0.806 58 mmol/L, 萤石总交换量为 -0.007 11 mmol/L(可以忽略), 模拟结果与实际情况相符。

路径(2)西孝义—大张刘的研究结果表明沿路径(2)有两个模型:模型 1 可能发生了方解石沉淀、白云石沉淀、萤石溶解、二氧化碳气体溶解;模型 2 可能发生白云石沉淀、萤石溶解、硬石膏沉淀、 CO_2 气体溶解。模型 1 中方解石沉淀、白云石沉淀均为产生 H^+ 的反应, CO_2 气体溶解也是产生 H^+ 的反应, 地下水的 H^+ 质量浓度应大幅度增加, pH 值应降低, 地下水应改变为酸性或弱酸性。由表 1 原始数据可以看出, 西孝义和大张刘的地下水的 pH 值均为 8, 继续保持为弱碱性不变, 因此计算结果与实际情况不相符, 该模型无解。同理, 模型 2 的计算结果与实际情况也相互矛盾。

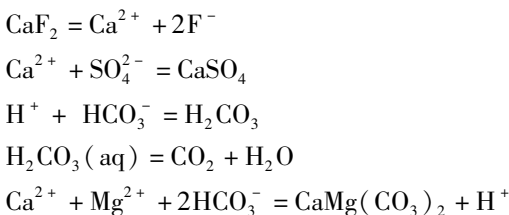
路径(3)张各庄—李麻的研究结果表明沿路径(3)也有两个反应模型:模型 1 可能发生了萤石溶解、 CO_2 气体溶解、方解石沉淀、白云石沉淀的反应;模型 2 可能发生了萤石溶解、 CO_2 气体逸出、白云石沉淀、硬石膏沉淀的反应。

模型 1 的水—岩反应体系可简单写成



CO_2 气体溶解、方解石沉淀、白云石沉淀这些反应均为产生 H^+ 的反应, 其结果应使地下水中 H^+ 质量浓度升高, pH 值降低。从张各庄到李麻地下水的 pH 值从 8 变为 7, 地下水由弱碱性变为中性, 模拟计算与实际情况相符。

模型 2 的水—岩反应体系可简单写成



CO_2 气体逸出是消耗 H^+ 的反应, 白云石沉淀是生成 H^+ 的反应, 沿路径(3)地下水的 pH 值降低, 说明消耗的 H^+ 少于生成的 H^+ , 地下水中 H^+ 质量浓度升高, 因此 pH 值降低。萤石溶解使 Ca^{2+} 质量浓度增加, 硬石膏沉淀, 白云石沉淀使 Ca^{2+} 质量浓度降低, $\rho(\text{F}^-)$ 从 1.3 mg/L 降低为 1.1 mg/L, 变化很小, 小于 Mg^{2+} 质量浓度的变化, 说明萤石溶解使 Ca^{2+} 质量浓度的增加要小于白云石沉淀使 Ca^{2+} 质量浓度的降低, 再加上硬石膏沉淀, 因此 Ca^{2+} 质量浓度的降低程度较大, 从 280.6 mg/L 变为 84.2 mg/L。模拟结果显示:白云石总交换量为 -0.305 40 mmol/L, 萤石总交换量为 +0.014 21 mmol/L, 硬石膏总交换量很大, 为 +4.614 82 mmol/L, 模拟计算结果与实际情况相符。

3 结 语

本文应用 NETPATH2.13 软件对天津市宁河北水源地进行水文地球化学路径模拟, 模拟结果表明: (1) 奥陶系灰岩地下水从补给区到研究区的水—岩作用主要有方解石、白云石、萤石和硬石膏的溶解或沉淀、二氧化碳气体溶解或逸出等地球化学反应。(2) 奥陶系灰岩地下水的硬度、矿化度总体上呈下降趋势, 是由于含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的矿物相发生溶解, 迁入溶液的比率要小于发生沉淀迁出溶液的比率, 具体表现在从补给区到研究区 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 质量浓度降低幅度大。(3) 从西孝义至车轴山, 方解石总交换量较大, 为 +1.517 56 mmol/L, 白云石总交换量为 -0.806 58 mmol/L, 萤石总交换量为 -0.007 11 mmol/L, 模拟结果与实际情况相符。(4) 从西孝义至大张刘, 计算结果与实际情况不相符, 模型无解。(5) 从张各庄至李麻, 白云石总交换量为 -0.305 40 mmol/L, 萤石总交换量为 +0.014 21 mmol/L, 硬石膏总交换量很大, 为 +4.614 82 mmol/L, 模拟计算结果与实际情况相符。该模拟研究对于深化地下水中元素迁移、转化规律的认识, 揭示和预测地下水化学环境演化方向均有重要的意义。但本文应用水文地球化学定量方法——水文地球化学模拟, 通过水—岩作用模拟研究地下水化学环境的演化, 仅仅是一种尝试, 由于缺乏同位素的相关资料, 无法计算地下水的年龄, 地下水与岩石发生反应比较缓慢, 通常需要经过几年到几十年才能完成, 深入的研究工作有待今后继续进行。

致谢：在开展本项研究工作中，得到了天津广泽水利建设投资有限公司谭龙章、孙业勤、李凤翔、门玉洁的热情指导，天津地热勘察开发设计院的林建旺、王元荣、刘文起和杨玉新给予了大力帮助。在此深表感谢。

参考文献：

[1] 文冬光, 沈照理, 钟佐燊. 水—岩相互作用的地球化学模拟理论及应用 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1998.

[2] Plummer L N, Parkhurst D L, Thorstenson D C. Development of models for groundwater system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 665 – 686.

[3] Lyons W B, Bird D A. Geochemistry of the Madeira River, Brazil: comparison of seasonal weathering reactions using a mass balance approach [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 1995, 8(1): 97 – 101.

[4] Nkotagu H. The groundwater geochemistry in a semi-arid fractured crystalline basement area of Dodoma, Tanzania [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 1996, 23(4): 593 – 605.

[5] 王焰新, 马腾, 罗朝晖, 等. 山西柳林泉域水—岩相互作用地球化学模拟 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1998, 23(5): 519 – 522.

[6] 李义连, 王焰新, 周来茹, 等. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析——以娘子关泉域岩溶水为例 [J]. *地质科技情报*, 2002, 21(1): 32 – 36.

[7] 张宗祜, 沈照理, 薛禹群, 等. 华北平原地下水环境演化 [M]. 北京: 地质出版社, 2000.

[8] 郭永海, 沈照理, 钟佐燊. 河北平原深层碱性淡水形成的水文地球化学模拟——以保定、沧州地区为例 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2002, 27(2): 157 – 162.

[9] 周训, 陈明佑, 方斌, 等. 埋藏型地下水源地的三维数值模拟 [J]. *中国岩溶*, 2006, 25(1): 6 – 11.

[10] 姚锦梅, 周训, 谢朝海, 等. 基于模糊逻辑 T 算子和协 T 算子的地下水水质评价 [J]. *水文地质工程地质*, 2006, 33(2): 7 – 12.

[11] Plummer L N, Busby J F, Lee R W, et al. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota [J]. *Water Resource Research*, 1990, 26(9): 1981 – 2014.