

PHREEQC在五大连池富 CO_2 冷矿泉成因分析中的应用

徐 丹

(中国地质大学环境学院,湖北 武汉 430074)

[摘 要] 分析了矿泉形成的水文地质成因,并应用 PHREEQC对矿水形成的地球化学过程进行了模拟。初步认定:岩浆活动形成大量以水和二氧化碳为主的气体,沿火山通道上升,到达深大断裂带时与运移到此的地下水混溶,形成 CO_2 高压溶水, CO_2 高压溶水不断溶蚀围岩。经溶蚀花岗闪长岩形成的深成矿水在上升过程中,在药泉山附近的多级深断裂交汇处汇聚,在沿断裂上升过程中不断与浅层地下水混合后出露地表形成矿泉。泉水绝大部分来源于浅层地下水。

[关键词] CO_2 ;矿泉;水文地球化学;PHREEQC

[中图分类号] P641.5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-1184(2010)01-0008-03

Application of PHREEQC on Analysis of the Genesis of CO_2 - Rich Cold Mineral Springs in Wudalianchi

XU Dan

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei)

Abstract: The paper analyzed the hydrogeological genesis of springs and used hydrogeochemical simulated software PHREEQC to do a hydrogeochemical simulation. It's considered that magmatic activity formed a large quantity of carbon dioxide, mixed with logical groundwater in deep faults, strong ability to dissolve. The water coursed the mineral in granitic diorite such as feldspars, mica and homblende partial or complete dissolved, and the substances dissolved into the water formed mineral components. During the rising of the hypogene minerals formed by dissolve granitic diorite, covered at the intersection of multilevel deep faults. In the process of moved along faults mixed with shallow groundwater continuously, after mixing exposed surface forming mineral springs. Most part of spring was from the shallow groundwater.

Keywords: CO_2 , mineral spring, hydrogeochemistry, PHREEQC

五大连池矿泉水水质优良,矿化成分多样,大多既为天然饮用矿泉水,又是疗效神奇的医用矿泉水。要可持续、有效利用和保护这些宝贵的矿泉水资源,必须查明矿泉的形成机制。前人根据水化学资料分析泉水特征^[1-3],阐述了该区域的矿水成因与药泉山区域的区域地质与水文地质特征关系^[4,5],包裹体及气体地球化学资料研究表明水中气体来源上地幔岩浆房岩浆结晶分异作用^[6-10],同位素资料也表明矿物来源华力西期花岗闪长岩^[10,11]。对泉水地球化学形成过程研究成果较多,但利用水文地球化学模拟的方法还极少。本文在分析水化学特征基础上,分析了矿泉形成的水文地质成因,用 PHREEQC对泉水水文地球化学演化形成过程进行反向模拟,并对泉水中溶解沉淀的矿物进行定量的讨论。

1 水文地质条件概况

五大连池直属黑河市位于黑龙江省中北部。研究区地形上西北与东北稍高,南部略低。区内第四系以玄武岩为主,含丰富的潜水。第四系下伏为白垩系嫩江组,厚 30~40 m。顶底板都有泥岩层与其它含水层相隔。砂岩层居中部,

含孔隙承压水。在嫩江组下伏的石炭系额头山组片岩、板岩及华力西期花岗闪长岩中,形成并储存有含大量 CO_2 气体,矿化度较高(最大可达 5 g/L)的矿泉水,简称为深成矿水。属裂隙承压水。

区内断裂发育,以北东向为主,规模大、切割深,属压性。北西向断裂也较发育,属张性。近南北向、东西向断裂也有发育。北东向压性断裂与北西向张性断裂的交汇处为岩浆上升形成火山喷发的通道。在岩浆的上移、侵位和喷发过程中,温度和压力随之降低,大量的挥发组份不断被释放出来^[12,13]。

研究的药泉山矿泉水区,中部发育东西向断裂,北东、北西两组断裂既切断了东西向断裂,又割断了矿水区与外界的水力联系,深成矿水存在于相对封闭的三角形地块内,周边都为隔水、弱隔水边界,上覆有泥岩盖层,可以分析地下水运移途径。玄武岩裂隙潜水是沿北西和南北向断裂裂隙,向药泉山方向流动,在药泉山东侧的东西向与北东向断裂交汇处出露几个流量较大的淡水泉。如二龙眼泉和翻花泉。当地下水流至南北向的深大断裂时,与深层上溢的矿泉水同时溢

[收稿日期] 2009-08-19

[作者简介] 徐丹(1986—),女,硕士研究生,湖北黄冈人,研究方向为地下水科学与工程工作。

出地表,形成冷矿泉 [4, 5]。

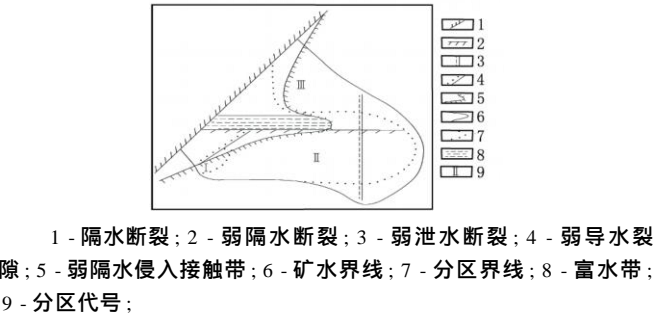


图 1 药泉山地区深成矿山水文地质简图

2 水化学特征分析

现场调查所有水样的温度都低于 25℃,属于冷泉。几乎所有泉水的 pH 值都低于 7,特别是富含 CO₂ 气体的桦林沸泉、南泉、北泉、南饮泉、翻花泉其 pH 值均低于或接近 6,显示出微酸性,这与 CO₂ 气体的溶解有关,具有富 CO₂ 冷矿泉的典型特征。

室内实验测得水样主份含量如表 1。水样中阴离子以 HCO₃⁻ 为主,Cl⁻ 与 SO₄²⁻ 含量较少,HCO₃⁻ 含量可占阴离子总量 95%。药泉山附近为 HCO₃⁻ - Ca 型水,桦林沸泉、南泉、北泉、南饮泉水中富含 CO₂ 气体,为原生矿泉水区。Fe 含量也较高。HCO₃⁻ > Ca²⁺ + Mg²⁺,即水中有多余的 HCO₃⁻ 与 Na⁺ 相应。此型标志着:在富含 Na、K 的岩浆岩、分布区进行溶滤作用的水;岩浆岩、变质岩中的含 Ca、Mg 矿物的风化溶解;地下水循环活跃,迳流条件较好,水交替强 [14]。

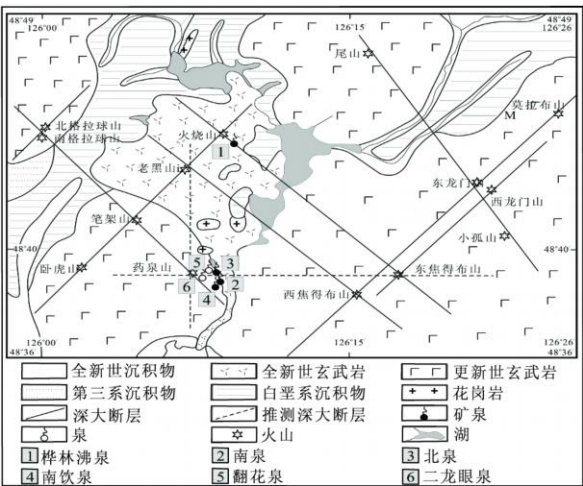


图 2 采样点位置分布图

3 水文地球化学形成过程

地球化学模拟是实现化学元素存在形式计算的一种有效方法,本文采用 PHREEQC 对这一地球化学过程进行模拟。PHREEQC [15] 是用 C 语言编写的是在热力学原理和质量守恒理论的基础上建立的计算程序,可进行正向模拟和反向模拟,几乎能解决水、气、岩土相互作用系统中所有平衡热力学和化学动力学问题,包括水溶物配合、吸附 - 解吸、离子交换、表面配合、溶解 - 沉淀、氧化还原。正向模拟能根据给定的反应机理来预测水的组分和质量的转移。主要运用反向模拟根据观测的化学和同位素资料来确定水岩反应机理,说明沿水流路径演化时所发生的化学变化,即计算造成水流路径上初始和最终水组分差异所必须溶解或析出的矿物和气体物质的量。

表 1 化学成分一览表

水样	K	Na	Ca	Mg	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	TDS
桦林沸泉	11.92	22.5	204.14	17.09	781.8188	5.534	13.02	1.02	1280.08
南泉	49.29	50.95	86.44	73.59	925.4598	7.01	15.54	1.09	2156
北泉	63.04	62.45	148.52	151.14	1589.0645	8.186	19.13	1.03	3350.85
南饮泉	45.39	42.95	90.19	66.67	803.4198	8.882	16.87478	<0.100	2370.01
翻花泉	21.05	24.72	4.75	3.36	110.3974	7.985	7.378	14.29	329.67
二龙眼泉	7.56	13.73	11.69	9.33	129.67	4.227	4.265	1.02	262.85
钻孔中深成矿水	1647	1250	796.8	413.7	7638.5				6847

3.1 矿物饱和指数模拟

矿物相的饱和指数的计算可显示水中矿物溶解状态,同时对反向模拟的进行有重要参考意义。用 PHREEQC 计算了水中可能存在的矿物相的饱和指数 (表 2)。

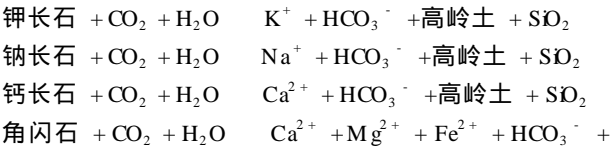
结果表明大多数矿物都没有达到溶解饱和,达到饱和的主要是含 Fe、Si 元素的矿物。南泉、北泉、南洗泉与浅层一般泉水比较,岩盐、石膏、石英、水绿矾、菱铁矿、天青石、菱锑矿、文石、方解石、白云石等饱和指数增大,而羟磷灰石、氟石、黄钾绿矾、针铁矿、赤铁矿、蓝铁矿、Fe(OH)₃ 等饱和指数减小。

由此验证南泉、北泉、南饮泉成因与其它浅层泉水不同,其主要矿化成分由深成矿水补给而来。若其完全由深成矿水补给而来则泉水大部分矿物都应处于饱和状态,这也说明在出露过程中与浅层一般地下水存在混合作用。

3.2 气 - 水 - 岩相互作用

来自深处具有较大压力的二氧化碳气体溶解于深部地下水中形成 CO₂ 高压溶水,这种水在深大断裂带中缓慢向上运移过程中,不断溶蚀围岩。CO₂ 高压溶水与围岩产生溶解溶滤作用,则围岩组分进入地下水中,水中各种成分逐渐增加形成原生矿水,原生矿水进入上覆含水层中与浅层地下水混合形成次生矿水,在适宜地段出露地表。

花岗闪长岩的主要造岩矿物有:钾长石、钠长石、钙长石、石英、云母、角闪石等。其发生的主要化学反应有:



氢氧根硅铝矿物 + SiO_2
云母 + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ + 氢氧
根硅铝矿物 + SiO_2
未溶解 CO_2 的水在一般条件下溶蚀能力较低,其矿化度也相应较低,相对深成矿水的矿化度可看作纯水。以纯水作为反应前状态,深成矿水作反应后状态作反向模拟。

由于水中钾、钠、钙、镁含量较多,而其它离子含量较少,因此进行反向模拟时主要考虑这几种离子的影响。
选取花岗闪长岩的主要造岩矿物钾长石、钠长石、钙长石、石英、云母,由于深成矿水中钙含量较高同时参考矿物饱和指数表中饱和指数增大的矿物方解石等作参与反应的矿物, CO_2 作参与反应的气体。根据模拟结果可得如下表 3。

表 2 矿物饱和指数表

矿物名称	化学成分	桦林沸泉	南饮泉	北泉	南泉	青龙泉	双龙西泉	宝龙泉
赤铁矿	Fe_2O_3	13. 2	11. 87	12. 75	9. 39	13. 97	14. 57	14. 37
针铁矿	FeOOH	5. 61	4. 97	5. 41	3. 74	6. 03	6. 34	6. 23
黄钾铁矾	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	- 7. 51	- 7. 85	- 7. 19	- 10. 64	- 7. 19	- 7. 47	- 6. 52
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 0. 01	- 0. 36	0. 15	- 1. 4	0. 94	1. 26	1. 16
蓝铁矿	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 1. 79	- 1. 9	- 1. 39	- 3. 17	- 0. 7	- 0. 38	- 0. 1
氟石	CaF_2	- 1. 01	- 1. 79	- 5. 38	- 3. 57	- 2. 83	- 2. 91	- 2. 34
羟磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	- 5. 84	- 9. 04	- 7. 34	- 11. 7	- 3. 82	- 4. 22	- 3. 62
SiO_2 (a)	SiO_2	- 0. 67	- 0. 61	- 0. 48	- 0. 42	- 0. 79	- 0. 78	- 0. 77
玉髓	SiO_3	0. 2	0. 29	0. 42	0. 49	0. 12	0. 14	0. 14
石英	SiO_4	0. 65	0. 77	0. 91	0. 99	0. 62	0. 64	0. 64
天青石	SrSO_4	- 3. 31	- 2. 92	- 2. 87	- 2. 96	- 3. 19	- 3. 68	- 3. 05
石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 2. 58	- 2. 69	- 2. 67	- 2. 8	- 2. 95	- 3. 44	- 2. 83
水绿矾	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 6. 23	- 5. 74	- 5. 88	- 5. 77	- 6. 63	- 6. 92	- 6. 34
岩盐	NaCl	- 8. 13	- 7. 72	- 7. 53	- 7. 67	- 8	- 8. 68	- 7. 9
无水石膏	CaSO_4	- 2. 83	- 2. 94	- 2. 93	- 3. 06	- 3. 2	- 3. 69	- 3. 08
菱铁矿	FeCO_3	0. 64	0. 56	0. 97	0. 22	- 0. 52	- 0. 52	- 0. 31
菱锆矿	SrCO_3	- 2. 34	- 2. 35	- 1. 72	- 2. 59	- 2. 68	- 2. 87	- 2. 6
方解石	CaCO_3	- 0. 4	- 0. 96	- 0. 37	- 1. 3	- 1. 3	- 1. 49	- 1. 25
文石	CaCO_3	- 0. 55	- 1. 11	- 0. 53	- 1. 46	- 1. 46	- 1. 66	- 1. 41
白云石	CaCO_3	- 1. 63	- 1. 92	- 0. 66	- 2. 65	- 2. 79	- 3. 13	- 2. 7
云母	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	- 10. 27	- 10. 07	- 7. 84	- 11. 84	- 8. 11	- 7. 88	- 7. 93
海泡石	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	- 9. 12	- 8. 57	- 6. 95	- 9. 43	- 7. 02	- 6. 84	- 6. 86
海泡石 (d)	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{OH} \cdot 3\text{H}_3\text{O}$	- 11. 82	- 11. 06	- 9. 38	- 11. 77	- 9. 32	- 9. 14	- 9. 16
温石棉	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	- 14. 27	- 14. 13	- 12. 14	- 16. 24	- 11. 75	- 11. 55	- 11. 6

表 3 深成矿水文地球化学演化模型 mol/L

岩盐	CO_2	方解石	云母	钠长石	钾长石	钙长石	石英
1. 02E - 02	5. 80E - 01	2. 22E - 01	4. 81E - 02	3. 73E - 02	—	- 4. 27E - 02	- 1. 59E - 01
1. 02E - 02	5. 96E - 01	2. 06E - 01	5. 34E - 02	3. 73E - 02	- 9. 24E - 03	- 4. 07E - 02	- 1. 51E - 01

“ - ”表示矿物 (或气体) 相从溶液中析出,反之表示溶入。
饱和指数模拟显示水中 SiO_2 呈过饱和状态这与反响模拟结果相同。 Na^+ 来源岩盐、钠长石;钾长石溶解提供 K^+ ;云母的溶解提供 $\text{K}^+、\text{Mg}^{2+}、\text{Ca}^{2+}$ 含量较多主要来源方解石溶解,花岗闪长岩中方解石含量较少,应属完全溶解状态。

泉。泉水绝大部分来源于浅层地下水。
前人研究显示深成矿水的补给时间大约 40 年,深成矿水的形成过程是较长时间。而用软件模拟都是瞬间反应,这与实际情况存在较大差异。

4 结论

综上所述,深大断裂带中的地下水与岩浆活动形成的二氧化碳气体混溶形成 CO_2 高压溶水,溶蚀能力较强。 CO_2 高压溶水不断进行的水 - 岩相互作用,导致花岗闪长岩中各类长石、云母、角闪石等矿物部分或完全溶蚀,溶解的物质进入水中形成矿化成分。经溶蚀花岗闪长岩形成的深成矿水在上升过程中,汇聚于药泉山附近的多级深断裂交汇处,在沿断裂上升过程中不断与浅层地下水混合后出露地表形成矿

参考文献

[1] 张烽龙,尹喜霖,王者平,等. 五大连池矿泉水的特点与开发保护对策 [J]. 国土与自然资源研究, 2003, 2: 61 - 62.
[2] 王金辉,贾利,董淑丽,申闰惠文. 五大连池矿泉水资源及其开发利用现状 [J]. 国土与自然资源研究, 1996, 4: 43 - 45.
[3] 孙如波,杜建国. 五大连池火山区水文地球化学背景. 矿物岩石地球化学通报 [J], 1998, 17(3): 150 - 155.
[4] 赵继昌. 黑龙江五大连池药泉山形成特征. 水文地质工程地质 [J], 1985(3): 55 - 59. (下转第 90 页)

较长,而且嫩江洪峰一般在洮儿河洪峰过后到达月亮泡断面,具有安全截蓄嫩江退水水量的可能。

(5)每年嫩江在洮儿河最后一次洪水后仍有丰沛水量通过,而此时洮儿河的流量较小。

3 洪水资源可利用量

3.1 嫩江

嫩江大赉水文站多年平均流量 690 m³/s,径流总量 220 亿 m³,其十年一遇洪水 (P = 10%)、二十年一遇洪水 (P = 5%)、三十年一遇洪水 (P = 3.33%)、五十年一遇洪水 (P = 2%)流量及 8天、15天、30天洪量见表 1。

		表 1			
控制点	时段	P (%)			
		2	3.33	5	10
大赉	Qm	14 300	12 200	10 600	7 850
	W 7	78	67	59	44
	W 15	151	131	115	88
	W 30	290	218	192	150

3.2 洮儿河

洮儿河镇西水文站年平均径流量 40.9 m³/s,径流总量 12.9 亿 m³,其十年一遇洪水 (P = 10%)、二十年一遇洪水 (P = 5%)、三十年一遇洪水 (P = 3.33%)、五十年一遇洪水 (P = 2%)流量及 8天、15天、30天洪量见表 2。

		表 2			
控制点	时段	P (%)			
		2	3.33	5	10
镇西	Qm	3 118	2 574	2 147	
	W 8	11.3	9.6	8.4	
	W 15				
	W 30	27.6	23.6	20.5	

3.3 蛟流河

蛟流河务本水文站年平均径流量 12.9 亿 m³,径流总量 亿立方米,其二十年一遇洪水 (P = 5%)、三十年一遇洪水 (P = 3.33%)、五十年一遇洪水 (P = 2%)流量及 7天、15天、30天洪量见表 3。

3.4 霍林河

霍林河年平均径流量 12.9 m³/s,径流总量 亿 m³,其 5年一遇洪水 (P = 20%)十年一遇洪水 (P = 10%)、二十年一遇洪水 (P = 5%)、三十年一遇洪水 (P = 3.33%)、流量及 7天、15天洪量见表 4。

		表 3			
控制点	时段	P (%)			
		2	3.33	5	10
务本	Qm	1 412	1 166	973	
	W 8	2.8	2.4	2.1	
	W 15				
	W 30	5.8	5.0	4.3	

		表 4			
控制点	时段	P (%)			
		2	3.33	5	10
同发	Qm	49.8	365	263	126
	W 7	2.5	15.7	11.2	5.8
	W 15	4.5	27.6	20.6	10.7

4 结语

针对白城市水资源主要表现为洪水资源的特点,从 2003 年到 2008 年对引蓄嫩江、洮儿河雨洪资源进行了实践和理论研究,取得了另人满意的成果。六年间共引蓄洪水 18.6 亿 m³,所引水量相当 14 个大型水库蓄的水量,农田灌溉、水产养殖、河道、湿地用水得到一定程度的满足,地下水量也得到一定补充,有效地缓解了几年来白城市缺水的局面。

通过六年洪水资源利用的尝试,在实践中取得了一些宝贵经验,一是洪水资源的利用是客观的需要,是谋求人与自然和谐共处的最终选择,这是从控制洪水到洪水管理认识上的飞跃;二是洪水资源的利用工程是基础,只有工程上的安全可靠,才能避免风险,多蓄洪水;三是洪水资源的利用科学是前提,洪水是水资源可持续发展中的突变,是非常规情况,洪水调度是以科学论证为前提,以风险为抵押的决策,责任重大,搞不好就要出大问题,只有经过严密的科学论证,风险调度就会成为科学调度,把灾害减少到最低限度;四是洪水资源的利用要因地制宜,措施得力。引蓄洪水必须根据其环境的承载力,充分蓄水的同时,留有余地,拦蓄过程中主要以工程措施为主,非工程措施为辅。除采取了洪水应急方案、洪水预警等非工程措施以外,针对区域内水利工程的实际情况,制定具体的实施方案。通过洪水资源利用的尝试,也发现了一些问题,比如现有工程基础差,工程不配套,通讯设施设备落后,各种预案不全等等,只有制定科学的洪水资源利用方案,才能形成洪水资源利用的长效机制,为当地的发展服务。

(上接第 10 页)

[5] 闰玉岭,王力英. 五大连池药泉山区域矿泉水成因浅析. 黑龙江科技 [J], 2001, 2: 38.

[6] 高清武. 黑龙江五大连池火山区气体地球化学特征. 地震地质 [J], 1992, 14(3): 251 - 258.

[7] 孙如波. 五大连池火山区土氦分布特征与断裂关系的初探. 东北地震研究 [J], 1997, 13(3): 73 - 75.

[8] 杜建国,李圣强,刘连柱,等. 五大连池火山区气体地球化学特征. 地球化学 [J], 1999, 28(2): 171 - 175.

[9] 孙如波,潘振宇,潘玉林,等. 五大连池露头泉逸出气体氦同位素测定与火山活动性探讨. 东北地震研究 [J], 2008, 24(1): 61 - 65.

[10] 钱丽萍,王旭. 五大连池地区泉水气体地球化学特征 [J]. 人

民长江, 2007, 38(11): 188 - 191.

[11] 钱丽萍. 五大连池药泉山矿泉水微量元素水文地球化学特征. 资源开发与市 [J], 2007, 23(10): 865 - 867.

[12] 刘若新. 中国活火山,地震出版社 [M], 2001.

[13] 王兴谋,邱隆伟,姜在兴,等. 济阳拗陷火山活动和 CO₂气藏的关系研究. 天然气地球科学 [J], 2004, 15(4): 422 - 427.

[14] 胡强. 安庆铜矿水化学分类及特征分析, 有色金属 (矿山部分) [J], 2005, 6(57): 43 - 45.

[15] Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. . User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer Program for Speciation, batch - reaction, One - dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water - Resources Investigations Report 99 - 4259, Denver, Colorado, 1999.