

# 水文地质单元内水化学类型形成 某些机制问题的探讨——以辛安泉域潞安矿区为例

李旭东 曹玉清 胡宽

(长春科技大学环境与建设工程学院, 长春 130026)

**摘要:** 完整的水文地质单元内, 从补给区到排泄区, 矿物溶沉的顺序通常依次为方解石、白云石、石膏。这样, 水中的方解石饱和指数一般应大于白云石饱和指数, 但在辛安泉域潞安矿区 8508~8516 孔一带, 出现了白云石饱和指数明显大于方解石饱和指数的异常现象。就其形成机制, 建立了一套水化学类型形成的化学反应模型, 阐述了模型的存在条件, 并用氧化还原和离子交替等理论做了进一步的检验。结果表明, 所建模型符合实际情况。该模型在其他类似水文地质单元内也可得以验证, 因此具有一定的普遍意义。

**关键词:** 饱和指数; 化学反应模型; 氧化还原; 离子交替。

中图分类号: P641.134 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)02-0205-04

**作者简介:** 李旭东, 男, 1974 年生, 1997 年毕业于长春科技大学, 获学士学位, 现在长春科技大学攻读环境工程硕士学位。

岩溶泉域水化学成分的形成和变化, 与区内地质构造、岩性结构、水动力场和水化学场综合作用有关。关于泉域水化学成分形成和变化的一般模型, 在文献[1]中, 我们曾以山西延河泉域为例进行了讨论。辛安泉域水化学成分及水化学类型的形成和分布, 也遵循文献[1]内一般模型所揭示的规律, 但在化学模型中位于  $\beta_d > 1$  到  $\beta_g \leq 1$  区内普遍存在的某些规律没有涉及, 故有必要进行讨论。若将这种规律进行定量评价, 需要应用氧化还原及离子交替理论。下面就以故县一路村一带的水化学情况为例, 讨论氧化还原计算及离子交替方面有关的问题。

## 1 泉域自然地理及水文地质条件

辛安泉域位于山西省东南部长治市所辖各市、县及晋中地区南部和顺、左权、榆社县境内, 总体为一规模较大的盆地。本区属海河流域南运河水系, 除清漳河从泉域东北隅穿过外, 浊漳河是区内唯一河流。本区属暖温带大陆性气候, 多年平均气温为 8.7℃, 多年平均降雨量为 600 mm。下古生界寒武—奥

陶系碳酸盐岩构成泉域的主要含水岩系。中奥陶统为碳酸盐岩和硫酸盐岩混合建造, 含水丰富, 构成泉域主要含水组。

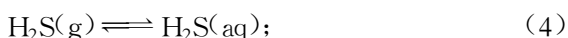
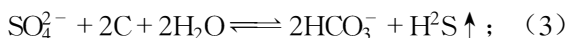
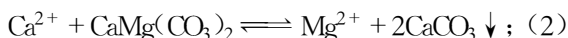
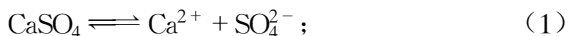
## 2 问题的提出

据区内勘探资料<sup>①</sup>, 8508~8516 孔一带, 钻孔揭露碳酸盐岩含水层时, 同时揭露出石膏矿层, 水化学类型为  $S_H-C_N$  型; 从 8508~8516 孔一带含水层水质分析资料计算获得, 白云石饱和指数 ( $\beta_d$ ) 如 8508 孔为 9.39, 8516 孔为 9.51, 明显大于该孔的方解石饱和指数 ( $\beta_c$  分别为 5.41, 6.09), 这种现象的原因是什么? 其次, 在此地段钻孔揭露含水层时, 有  $H_2S$  气体大量涌出, 同时有的钻孔还随水涌出一些可燃的黑灰色的物质, 又是什么原因造成的?

## 3 化学反应模型的设想

根据以上事实, 联系文献[1]中的水文地球化学模型, 在  $\beta_d > 1$  到  $\beta_g \leq 1$  区段内可能存在如下化学

反应模型:



如果以上化学反应模型存在,则该区将出现以下现象:(1)石膏的溶解,使水中  $\text{Ca}^{2+}$  含量增加;(2)当  $\text{Ca}^{2+}$  增大到一定含量时,与白云石发生去白云岩化作用.由(2)式看出,水中  $\text{Mg}^{2+}$  含量相对增高, $\text{Ca}^{2+}$  则因方解石进一步沉淀在水中相对减少,结果造成该区段内出现白云石饱和指数大于方解石饱和指数异常的现象.(3)按水中物质成分及绝对含量,水的 pH 值应该随着物质含量的增高(尤其是  $\text{HCO}_3^-$  的存在)而呈逐步增高的趋势,但是从浅(8508 孔)至深(8516, 8518, 8528 孔一带)则随埋深增大 pH 值有变小的趋势.这种情况表明该地段水文地球化学环境的封闭程度增高,在压力和缺氧程度增大的情况下,会存在脱硫酸作用,即由(3)式形成的  $\text{H}_2\text{S}$  溶于水的量增高,同时发生一级离解,由(5)式作用形成  $\text{H}^+$  和  $\text{HS}^-$ ,在  $\text{H}^+$  作用下,使水的 pH 不能随碱性物质增高而过快地增大,甚至出现 pH 值变小,造成矿化度与 pH 增加互不协调的现象,表明(5)式的潜在作用.

## 4 模型存在条件及模型的验证

### 4.1 模型存在条件

在天然条件下, $\text{CaSO}_4$  是相对较易溶解的,其溶度积常数,可据自由能计算.地下水中存在的硫组分为: $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , 且与围岩中的硫酸和硫化物保持一定的平衡关系,而硫化物的溶解和存在形式的相互转化,与环境  $pE$  值密切相关,尤其是微生物活动的强弱,直接影响着硫形式的变化速度. $\text{SO}_4^{2-}$  中硫和氧的结合能是很大的,在低温( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ )低压下, $\text{SO}_4^{2-}$  的化学还原是不可能的,但在有机质抢夺  $\text{SO}_4^{2-}$  中的氧作为其养料的脱硫细菌存在时, $\text{SO}_4^{2-}$  的还原作用便会发生.在温度为  $0\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ , pH 为  $4\sim 10.5$  的范围内时,微生物对  $\text{H}_2\text{S}$  的形成十分积极;硫酸离子还原到硫化氢的  $pE$  值范围.在中性介质中,这种细菌生命活动  $pE$  值大约为  $+3\sim -6$ .硫酸盐同有机物的反应,有利于  $\text{H}_2\text{S}$  的出



图 1 15 °C 时硫系统相图

Fig. 1 Sulfur system phase diagram at the temperature of 15 °C

现,与介质的氧化还原电位无关;反过来,在脱硫酸作用下形成的  $\text{H}_2\text{S}$ ,本身便可为介质提供氧化还原电位,所以在脱硫酸作用进行的条件下,还原介质是  $\text{H}_2\text{S}$  出现的结果,不是  $\text{H}_2\text{S}$  出现的原因,如地下水中若出现少量的  $\text{H}_2\text{S}$ ,水的  $pE$  值会明显下降,若地下水中  $\rho(\text{H}_2\text{S}) > 10\text{ mg/L}$  时,  $pE$  值便会降为负值<sup>[2]</sup>.

### 4.2 硫系统的物理化学计算和模型的验证

**4.2.1 氧化还原条件的验证** (1)根据氧化还原理论计算结果,作出硫系统的标准相图( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^5\text{ Pa}$ ). (2)由于泉域水温多近于  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ,而标准相图为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,因此采用范特霍夫公式来进行温度校正,作出硫系统  $15\text{ }^\circ\text{C}$  时的相图,并算出研究区代表性点的  $pE$  值,按其  $\text{pH} - pE$  关系投到相图上.由图 1 可以看出,各水样点的  $pE$  值均小于 0,表明各水样处于还原环境,同时水中可以存在  $\text{H}^+$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{S}^{2-}$  等硫化物形式.

### 4.2.2 泉域硫总量和系统内各成分的浓度计算

(1)泉域内硫总量的确定.取该区内水样分析资料  $\text{SO}_4^{2-}$  总量的平均值作为计算的硫总量,所取的钻孔为 8506, 8507, 8508, 8515, 8516, 8518, 8519, 8528, 最后得硫总量为  $0.0027\text{ mol/L}$ . (2)水中硫存在形式量的确定.根据泉域内地下水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的来源及水中存在  $\text{H}_2\text{S}$  等成分,选取区内不同 pH 值的代表点,根据氧化还原理论分别计算各成分的浓度,结果见表 1.

由表 1 可知,水样中存在  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{S}^{2-}$  等硫化物形式,其中以  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  为主.表中各水

表1 各代表点硫组分浓度氧化还原计算结果及实测 pH 值  
Table 1 Calculated results of sulfides redox and analyzed pH in typical samples

孔号	$c(\text{SO}_4^{2-})$	$c(\text{H}_2\text{S})$	$c(\text{HS}^-)$	$c(\text{S}^{2-})$	pH
8506	$3.990 \times 10^{-3}$	$1.687 \times 10^{-2}$	$1.538 \times 10^{-2}$	$5.200 \times 10^{-8}$	7.1
8528	$7.656 \times 10^{-3}$	$2.858 \times 10^{-2}$	$3.251 \times 10^{-2}$	$1.400 \times 10^{-7}$	7.2
8519	$1.530 \times 10^{-3}$	$6.637 \times 10^{-3}$	$9.594 \times 10^{-1}$	$5.152 \times 10^{-8}$	7.3
8508(1)	$2.748 \times 10^{-3}$	$1.585 \times 10^{-2}$	$2.844 \times 10^{-2}$	$1.950 \times 10^{-7}$	7.4
8508(2)	$1.726 \times 10^{-3}$	$1.574 \times 10^{-2}$	$3.963 \times 10^{-2}$	$1.220 \times 10^{-6}$	7.8
8516	$1.766 \times 10^{-3}$	$6.887 \times 10^{-1}$	$3.961 \times 10^{-2}$	$8.472 \times 10^{-7}$	7.9
8515	$3.741 \times 10^{-4}$	$3.793 \times 10^{-1}$	$2.748 \times 10^{-3}$	$7.396 \times 10^{-7}$	8.0

浓度的单位为 mol/L.

样的 pH 值均在室内测定,其值介于 7.1~8.0,依据我们在野外取样时现场测的 pH 值与室内分析水样时测的 pH 值比较获得,室内测的 pH 值通常高于野外所测的 pH 值 0.3~0.5 个单位;结合图 1,代表性孔的点位实际上应整体偏左一些,说明在表 1 中 pH 小的孔,点位可能处于 A 点偏左,这就可能出现  $\text{S}^0$  形式的物质,因此在打深孔过程中普遍出现  $\text{H}_2\text{S}$  气体,个别孔随水携出灰黑色可燃的物质可能是  $\text{S}^0$ .

#### 4.3 去白云岩化的验证

为了验证去白云岩化作用,我们编制了研究区的水化学类型及白云石、方解石、石膏饱和指数等值线图(图 2)。由图 2 可知,整个区域内水化学类型分布较规律,从东到西依次由  $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ ,  $\text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  过渡到  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ ,  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$  到  $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ ,  $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 - \text{Ca} \cdot \text{K} + \text{Na}$  到  $\text{SO}_4 - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ ,  $\text{SO}_4 - \text{K} + \text{Na}$ ,  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} - \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 。故县一路村一带处于硫酸重碳酸型水区,整个区域内饱和指数也呈规律分布,即自东向西依次出现  $\beta_c = 1$ ,  $\beta_d = 1$ ,  $\beta_g = 1$ ,这一规律符合文献[1]中的大趋势。但在故县一路村石膏矿区内出现  $\beta_c < 1$  的异常区,异常区内方解石和白云石的饱和指数均小于 1 而处于溶解状态,这是由于模型中(5)式的离解作用,使水中的质子( $\text{H}^+$ )浓度有所增加而抑制了 pH 的增大,以致于使方解石得以再次溶解。

图中在  $\beta_d \geq 1$  到  $\beta_g \leq 1$  区段内还有一条  $\beta_d/\beta_c = 0.95$  的等值线,该线以东区域白云石饱和指数小于方解石饱和指数,依据矿物溶解沉淀的溶度积规则,反映此区内矿物溶解和沉淀序列为正常情况;而该线以西则是白云石的饱和指数大于方解石的饱和指数,即  $\beta_d/\beta_c > 0.95$ ,这种事实表明在  $\beta_d \geq 1$  的区段较深的地区的确存在去白云岩化作用。

据以上计算结果及验证可知,本文设想的模型



图2 山西辛安泉域潞安矿区矿物溶沉及水化学类型分区  
Fig.2 Mineral dissolution, precipitation and hydrochemistry division of Lu'an diggings, Xin'an springs, Shanxi Province

1. 钻孔/井; 2. 方解石饱和指数  $\beta_c = 1.0$ ; 3. 白云石饱和指数  $\beta_d = 1.0$ ; 4. 石膏饱和指数  $\beta_g = 1.0$ ; 5. 白云石饱和指数/方解石饱和指数为 0.95; 6. 水化学类型分区线; 7. 重碳酸钙(钙镁)型水; 8. 重碳酸硫酸钙(钙镁)型水; 9. 硫酸碳酸钙(钙)型水; 10. 硫酸钙镁、硫酸氯化物钙镁型水; 11. 正断层; 12. 向斜轴

是符合实际情况的。另外,我们在工作中注意到,该模型在其他类似水文地质单元内同样可以得到验证,因此它具有一定的普遍意义。

#### 参考文献:

- [1] 胡宽, 曹玉清. 碳酸盐岩地区水质和化学动力学模型研究[J]. 水文地质工程地质, 1993, (3): 8~9.
- [2] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1986. 63~64.

## SOME MECHANISMS FOR HYDROCHEMICAL REACTION MODEL WITHIN HYDROGEOLOGY UNIT: AN EXAMPLE OF LU'AN MINE, XIN'AN SPRINGS

Li Xudong Cao Yuqing Hu Kuanrong

(*Environment and Construction Engineering College, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026, China*)

**Abstract:** In an integrated hydrogeological unit, the mineral dissolution and precipitation occur usually in the following order: calcite, dolomite, gypsum from the recharge region to the outflow zone. Thus, the calcite saturation index in the water should often be greater than that of dolomite. However, the opposite case is present in 8508–8516 bore belt of the Lu'an mine, Xin'an springs where the saturation index of dolomite is distinctively greater than that of calcite. To explain this phenomenon, a set of hydrochemical reaction models are established in this paper and the corresponding existence conditions of these models are expounded. Furthermore, the model thus established is further tested with such theories as redox and ion alternation. Consequently, this model proves effective in the field work. Finally, this model may also prove effective in other similar hydrogeological units. Therefore, this model is universal to some extent.

**Key words:** saturation index; hydrochemical reaction model; redox; ion alternation.

\* \* \* \* \*

(上接 131 页)

research results show the following six points: (1) The mudstone compaction in this region is classified as the following three types: normal compaction-normal pressure, under-compaction and low overpressure in one single interval, and under-compaction and high overpressure in double intervals. (2) The pressure gradient of the oil layers is approximate to 1, so it is often within the normal pressure system. (3) The characteristics of planes and profile pressure fields obtained through the seismic data are of a higher feasibility and reliability. (4) The current profile pressure system consists of normal pressure, low overpressure, and high overpressure from surface to the deep layers. The fault systems, unconformity surfaces, interconnecting pore systems and diapir structures constitute the complex network system of vertical and horizontal transportation within the depression. (5) A distinctive difference exists between the surplus pressures and pressure coefficients on both sides of the relatively large-scale faults controlling greatly the formation, evolution and distribution of the pressures. (6) The under-compaction and hydrocarbon generation are the leading mechanisms for the formation of the overpressure in this region.

**Key words:** pressure field; overpressure system; well data; seismic data; Damintun depression.