

娘子关泉域岩溶水硫酸盐污染的地球化学模拟分析

李义连¹ 王焰新¹ 张江华² 高红波²

(1. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 2. 山西省阳泉市水利局, 阳泉 045000)

摘要: 通过分析娘子关泉域岩溶水的水文地球化学特征, 发现沿流动路径上硫酸根质量浓度逐渐降低, 矿化度逐渐降低, Ca^{2+} , Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 比值逐渐升高等特征. 运用水岩作用的地球化学模拟软件模拟得出, 广泛出露分布的中奥陶统灰岩因含石膏而使地下水在补给—径流区和地下浅部即含有高硫酸根, 沿流动路径上在汇流区—排泄区地下水不断有侧向补给及与深部水的混合, 而表现出硫酸根质量浓度逐渐降低; 同时个别特高硫酸根的井水为石炭—二叠系中水污染中奥陶统含水层造成的. 相对而言, 深部下奥陶统含水层的水质较好.

关键词: 岩溶水; 污染; 硫酸盐; 水文地球化学; 模拟.

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2000)05-0467-05

作者简介: 李义连, 男, 副教授, 1965年生, 2000年毕业于中国地质大学研究生院, 获博士学位, 现主要从事地下水污染控制技术研究.

娘子关泉是我国北方最大的岩溶泉之一, 一直是阳泉市工农业生产和人民生活的重要供水水源, 对地方经济的可持续发展具有至关重要的作用. 然而, 由于过度开采地下水和采煤疏干, 使地下水位持续性下降, 娘子关泉群流量由多年的平均 $12.13 \text{ m}^3/\text{s}$ 减少至近期的 $9.07 \text{ m}^3/\text{s}$, 更为严重的是, 水质恶化、硬度和硫酸盐超标, 以及其他毒性物质增高, 生态环境恶化^[1].

针对该地区地下水资源的污染现象, 本文从岩溶水系统的地球化学特征研究入手, 分析空间变化规律, 找出反映水岩作用的关键性指标, 分析其控制和影响的水文地质因素, 并通过地球化学模拟技术定量计算地球化学作用过程, 为准确地认识该岩溶水系统, 保护、利用和改良地下水资源提供理论依据.

1 泉域水文地质条件概况

娘子关泉域地区出露的地层从老到新主要有: 太古宇(前长城系)古老变质岩; 中元古代长城系石

英砂岩; 古生代寒武—奥陶系碳酸盐岩; 石炭、二叠系含煤碳酸盐岩及碎屑岩; 中生代三叠系碎屑岩; 新生代第三系、第四系松散层及玄武岩. 其中寒武系、奥陶系、石炭—二叠系、第三系、第四系岩石构成地下水流动系统的介质场, 简要介绍如下(见图1):

寒武系(ϵ). 下部紫红色页岩、泥岩夹白云岩, 厚约 120 m, 为区域流动系统的相对隔水层. 中上部厚层鲕状灰岩、白云质灰岩, 粗晶白云岩及竹叶状灰岩, 岩溶裂隙发育, 为含水层. 主要出露于系统外围东部及北部边缘, 构造控水明显.

下奥陶统(O_1). 为含燧石结核的白云岩及泥质白云岩, 大部分深埋于中奥陶统之下, 岩溶裂隙发育, 径流缓慢. 位于排泄区和构造断裂破碎带附近岩溶较发育. 娘子关泉群大部分出露于下奥陶统白云岩中.

中奥陶统(O_2). 为典型的硫酸盐岩—碳酸盐岩混合建造, 岩溶作用具有分层性. 峰峰组, 上、下马家沟组从上而下, 岩性特征为石灰岩—角砾状灰岩—角砾状泥灰岩或泥灰岩, 每组下段含石膏泥灰岩或角砾状泥灰岩. 分布于全泉域内. 地表节理裂隙发育, 为降水入渗和河流入渗提供了良好的通道. 地下深处发育以溶蚀裂隙、蜂窝状溶孔为主与少量溶洞

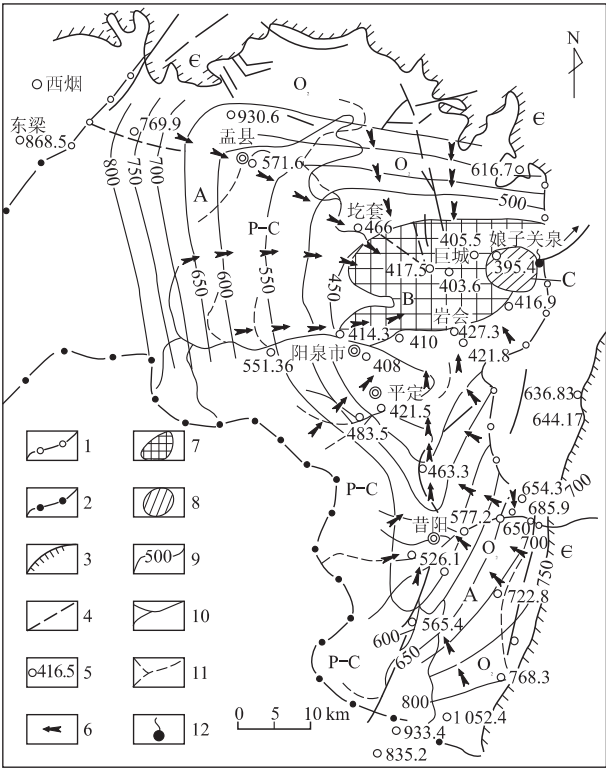


图 1 娘子关泉域水动力分区

Fig. 1 Division of groundwater dynamics in Niangziguan spring area

1. 地形分水岭; 2. 可移动地下水分水岭; 3. 隔水边界; 4. 断层; 5. 钻孔及水位, m; 6. 地下水流向; 7. 人工排泄区; 8. 天然集中排泄区; 9. 等水位线, m; 10. 主河道; 11. 季节性河道; 12. 岩溶泉

组成的贮水空间, 构成系统内的巨大含水系统贮存库容, 为娘子关泉域的主要含水层。

石炭—二叠系(C—P). 为页岩、砂岩、煤层及灰岩组成的煤系地层。煤系地层普遍富含硫化物矿物。

新生界, 包括第三纪上新统(N₂)和第四系(Q). 为粘土、冲洪积砂、砂砾石及亚砂土。

娘子关泉域地下水流动系统流场总形态为以娘子关泉群为排泄点, 呈半辐聚状水动力网(图 1)。该系统以娘子关泉为排泄基准, 可汇集整个流动系统的地下径流。地下水流动方向为自西向东, 自南北向中间, 呈辐射状。根据地下水赋存和运动特征可将该系统划分为: (1) 补给径流区(A), 地下水为溶隙脉状水, 补给来源主要为大气降水与河流; (2) 排泄区, 其中排泄区又分为人工排泄区(B)和天然集中排泄区(C), 人工排泄区为人工打井取水, 天然集中排泄区为泉群排泄。

2 地下水水化学特征

根据娘子关泉域 500 组水质监测资料, 按含水层、地下水水动力分区、及特高值水进行统计, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 除第四系含水层各种离子组分较低, 为 HCO₃—Ca 水外, 其他各含水层水质特征相似, 为 SO₄·HCO₃—Ca 水, 硫酸根质量浓度、硬度均高, 而奥陶统(实际上指中奥陶统)含水层中几乎所有离子组分均比石炭系含水层中的高, 其中硫酸根离子质量浓度和硬度平均值已超过国家饮用水标准($\rho(\text{硫酸盐}) < 250 \text{ mg/L}$, 硬度 $\rho(\text{CaCO}_3) < 450 \text{ mg/L}$), 而且该含水层为主要含水层, 阳泉市供水绝大部分取自于该含水层, 水质超标已是非常严重的问题了。同时个别地区水井又出现特高值, 如下章召与榆林垆等地, 地下水中硫酸根质量浓度和硬度均超过了 1 500 mg/L, 已完全不能饮用。

各水动力分区水化学特征见表 1。从补给径流区到排泄区, 表现为由 SO₄·HCO₃—Ca 水演变为 HCO₃·SO₄—Ca(Mg) 水, 硫酸根质量浓度与硬度和矿化度呈减小趋势, 其中补给径流区硫酸根质量浓度、硬度仍超标, 但至人工排泄区、天然排泄区其平均值均符合标准, 两区域变化微小。

上述水化学特征表现出与天然地下水运动过程中的水化学演化不尽相同的规律^[2,3], 如沿流动路径其化学组分逐渐减小, 而各种矿物溶解并未达到饱和程度^[1], 由此可以分析认为: 经由补给径流区流动至排泄区的地下水必定存在另一股水流的混合, 其矿化度、硫酸根质量浓度相对较低, 才能出现这种稀释现象^[2,3]。

通过主离子组分比值分析(见表 2)可看出: (1) 各含水层中 $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 比值最大值为第四系中地下水, 最小值为石炭系中地下水, 但均大于 1.0, 而在特高值水中为 1.00 左右, 矿坑水中小于 1.0; (2) $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/n(\text{HCO}_3^-)$ 比值从第四系至奥陶统含水层中逐渐增大, 但均较小, 变化于 0.69~1.09 之间, 而特高值水中均大于 3.0; (3) 从补给径流区至排泄区, $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 比值减小, $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/n(\text{HCO}_3^-)$ 比值略呈减小规律, 均为 1.00 左右。这些特征比值明显地说明一个问题: 沿流动路径虽出现混合稀释, 但 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 相对于 SO_4^{2-} 表现出增加, 且 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 显示 Mg^{2+} 增加相对于 Ca^{2+} 要快。另一股水流其化学组分应为低矿化度, 相对高 Mg^{2+} 和

表1 娘子关泉域天然水水化学特征平均统计										
Table 1 Statistics for chemical components in groundwater in Niangziguan spring area										mg/L
含水层或地点	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{HCO}_3^-)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	矿化度	$\rho(\text{CaCO}_3)$	
主要含水层	第四系	78.85	16.45	23.13	2.04	232.47	25.70	84.90	463	265
	石炭系	103.11	29.12	46.23	1.69	243.90	30.13	209.34	663	379
	奥陶系	141.72	32.98	42.96	1.72	275.61	46.46	259.79	801	491
特高值水	下章召	565.13	106.90	11.89	2.43	305.10	17.73	1 709.80	2 719	1 858
	榆林埡	452.90	123.90	12.13	2.73	274.59	26.59	1 575.30	2 468	1 648
	矿坑水	424.80	80.20	101.70	3.79	91.53	124.08	1 546.50	2 372	1 396
补给径流区(A)		154.41	31.72	59.11	1.58	275.36	43.53	310.72	800	515
人工排泄区(B)		123.72	28.76	41.84	1.93	237.58	45.00	225.04	660	428
天然排泄区(C)		117.78	33.02	34.58	1.84	252.82	48.56	213.41	670	431

表2 娘子关泉地下水主离子组分比值						
Table 2 Ratios between main components in groundwater in Niangziguan spring area						
分区	$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / n(\text{SO}_4^{2-})$	$n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{SO}_4^{2-})$	$n(\text{Mg}^{2+}) / n(\text{SO}_4^{2-})$	$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / n(\text{HCO}_3^-)$	$n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{Mg}^{2+})$	$2 \times c(\text{SO}_4^{2-}) / c(\text{HCO}_3^-)$
主要含水层	第四系	3.00	2.23	0.77	0.69	0.46
	石炭系	1.73	1.18	0.55	0.95	1.09
	奥陶系	1.82	1.31	0.51	1.09	1.19
特高值水	下章召	1.04	0.79	0.25	3.71	7.12
	榆林埡	1.00	0.69	0.31	3.66	7.29
	矿坑水	0.86	0.66	0.21	9.30	21.47
补给径流区(A)		1.60	1.20	0.41	1.15	1.43
人工排泄区(B)		1.83	1.32	0.51	1.10	1.20
天然排泄区(C)		1.94	1.32	0.62	1.04	1.07

Ca^{2+} ,低 SO_4^{2-} 的特征,可能为下部和南北下奥陶统白云岩含水层的水;特高值水的比值说明其硫酸根来源可能为硫化物氧化所致,否则不至于硫酸根特高,但 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 比值却小于1.0.

上述分析提出3个问题:(1)主含水层中化学组分的形成作用是什么?(2)特高值硫酸根是否确为硫化物氧化所致?(3)流动途径中是否确有另一股水流混合?其组分是否是以白云石为主要岩性的含水层的化学特征?下面将通过水文地球化学模拟的方法加以论证.

3 水文地球化学模拟

模拟采用最新的国际一流水平的模拟软件PHREEQC^[2]进行模拟,该软件是目前能够同时进行正向模拟和反向模拟,考虑了所有的化学平衡,加入了非确定项控制的水—岩作用模拟软件^[2].

(1)主含水层化学组分形成作用模拟.由于主含水层——中奥陶统以灰岩、白云岩和石膏为主要矿物,因此假设为此3种矿物同时溶解,其模型见表3.上述模型中,温度、pH值为地下水平均值, Na^+ ,

表3 矿物饱和和溶解模型			
Table 3 Dissolving model on saturation of mineral			
条件	模型(A)	模型(B)	模型(C)
	方解石 饱和溶解	白云石 饱和溶解	石膏 饱和溶解
矿物	CaCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$t/^\circ\text{C}$	18.2	18.2	18.2
pH	7.4	7.4	7.4
$\rho(\text{Na}^+)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	59.11	59.11	59.11
$\rho(\text{K}^+)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.58	1.58	1.58
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	43.53	43.53	43.53
$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	$10^{3.5}$	$10^{3.5}$	$10^{3.5}$

K^+ , Cl^- 等离子质量浓度取补给—径流区统计值, $p(\text{CO}_2)$ 通过其他方法证实为 $10^{3.5} \text{ Pa}$ ^[3~5].进一步建立三种独立模型的混合模型^[6~9]:

当模型A溶液: B溶液: C溶液=1:1:0.4时 $\rho(\text{Ca}^{2+})=139.73 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{SO}_4^{2-})=250.13 \text{ mg/L}$,与奥陶系地下水化学特征十分相似,由于石膏的溶解度为白云石和方解石的10多倍,因而石膏的溶解量大于白云石和方解石,这一模拟也同实际岩溶情况一致,从而说明假设的正确性.

(2)特高值硫酸根水的模拟.根据前述分析建立硫化物(黄铁矿)氧化模型:①矿物相,硫化物(黄铁

表 4 模拟参数及结果
Table 4 Modeling parameters and results

模拟参数	$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	pH	$t/^{\circ}\text{C}$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{HCO}_3^-)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$
溶液 1	$10^{3.5}$	5.05	19.3	802.5	143.83	59.15	1.58	1 668.30	43.6	3 841.10
溶液 2	$10^{3.5}$	7.40	19.3	154.4	31.72	59.11	1.58	275.36	43.5	310.72
模拟结果	$10^{3.5}$	6.30	19.3	546.5	105.51	59.13	1.58	1 056.80	43.5	1 836.80

离子浓度 ρ 的单位为 mg/L .

矿 FeS_2). ②初始水溶液, t 为 18.2°C ; pH 为 7.4; Na^+ , K^+ , Cl^- 离子质量浓度分别为补给径流区平均值. ③气相: $p(\text{O}_2) = 0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$. ④化学反应: 氧化还原反应. ⑤ CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解. ⑥限制条件, 取矿坑水方解石、白云石的饱和指数作为限制条件, 即 $SI_c = -2.18$; $SI_d = -4.84$. ⑦ $p(\text{CO}_2) = 10^{3.5} \text{ Pa}$.

模拟结果为当 FeS_2 氧化量为每升水 $0.009 \sim 0.01 \text{ mol}$ 时, 白云石和方解石溶解量分别为 $7.01 \sim 7.72 \text{ mmol}$, $3.04 \sim 3.34 \text{ mmol}$, 水化学组成与矿坑水化学组成(表 1)十分相似, 由此可以说明上述模型正确, 模拟结果有效.

进一步对下章召井水化学模拟, 选择 FeS_2 氧化量为 0.02 mol/L 的模拟值作为溶液 1, 溶液 2 为补给—径流区平均值, 见表 4.

当溶液 1 : 溶液 2 = 0.6 : 1.0 时, 水化学组分中 SO_4^{2-} 接近下章召水化学中实测值, 其模拟结果(表 4)与下章召的实测值十分近似, 尤其是 Ca^{2+} , Mg^{2+} 误差很小. 指示该井附近可能有矿坑水渗漏所致. 因此, 特高 SO_4^{2-} 含量水与硫化物的氧化有关.

(3)流动途径中水化学演化模拟. 假设流动途径中由: 溶液 1(补给径流区平均水化学组分), 溶液 2(深部下奥陶统地下水和南北流动来的水, 选定一代代表性水样组成). 两溶液按不同的混合比例进行模拟, 如混合比为 0.7 : 1 的模拟值与人工排泄区平均结果十分接近, 0.9 : 1 或 1 : 1 混合比的模拟值则与天然排泄区平均值接近, 而且 $n(\text{Ca}^{2+})$, $n(\text{Mg}^{2+})$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 的比值也非常接近.

上述模拟结果十分满意, 再现了人工排泄区—天然集中排泄区地下水化学成分的形成机制, 对模拟之前提出的几个问题作出了肯定的回答.

4 结论

通过分析地下水各种化学成分特征所反映的水动力和地球化学作用信息, 以及最后所做的地球化

学模拟, 综合论证得出: (1)沿流动途径上地下水矿化度降低的客观现象确实存在, 形成原因是深部区域流动系统和南北流动系统来源的水参与混合造成的, 从人工排泄区—天然集中排泄区混入比例由 0.7 : 1 增至 1 : 1, 说明了混入比例逐渐增大; (2)石炭—二叠系地下水或矿坑水的渗漏, 造成了局部地下水中 SO_4^{2-} 质量浓度较高, 反映出地下水的污染来源为石炭—二叠系; (3)深部下奥陶统地下水水质较好, 应考虑充分利用.

参考文献:

[1] 李义连. 山西娘子关岩溶水系统地球化学演化及模拟 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2000.

[2] Parkhurst D L. Geochemical mole-balance modeling with uncertain data [J]. Water Resources Research, 1997, 33(8): 1957~1970.

[3] 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.

[4] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water system at $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ and $0.0 \sim 1.0 \text{ atm CO}_2$ [J]. Am J Sci, 1978, 278: 179~216.

[5] Plummer L N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C , and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46: 1011~1040.

[6] Busenberg E, Plummer L N. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO_4^{2-} and Na^+ in calcites and selected aragonites [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49: 713~725.

[7] Harvie C E, Weare J H. The predication of mineral solubilities in natural water—the Na-K-Mg-Ca-Cl- SO_4 - H_2O system from zero to higher concentrations at 25°C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 981~997.

[8] Plummer L N, Back W. The mass balance approach: applications to interpreting the chemical evolution of

hydrologic system [J]. Am J Sci, 1980, 280: 130 ~ 142.

development of reaction models for ground water systems [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 665 ~ 685.

[9] Plummer L N, Parkhurst D L, Thorstenson D C. De-

GEOCHEMICAL MODELING OF SULFATE POLLUTION IN KARST WATER OF NIANGZIGUAN REGION, SHANXI PROVINCE, CHINA

Li Yilian¹ Wang Yanxin¹ Zhang Jianghua² Gao Hongbo²

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Water Conservancy Bureau of Yangquan City, Yangquan 045000, China)

Abstract: The hydro-geochemical research into the karst water of Niangziguan spring area indicates the gradual decrease both in the concentration of sulfate and in the mineralization degree, but the gradual increase in the ratios between Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} along the flow path. The hydro-geochemical modeling shows that the widely dissolving of gypsum causes the high concentration of gypsum from recharge area to discharge area, and even at the shallow aquifer. In addition, the mixing with deep water and sidewise water from the runoff to the discharge area reduces the concentration of sulfate in the water. The extraordinarily high concentration of sulfate was initiated by the pollution by the seepage from the Carboniferous—Permian where the oxidation of sulfide produced much higher sulfate in the Middle Ordovician aquifer. The water from the Lower Ordovician aquifer would be much better.

Key words: karst water; pollution; sulfate, hydro-geochemistry; modeling.