

# 地下水水质参数在抽水过程中的不稳定性及其水化学模拟——以大庆市齐家水源地为例

贾国东<sup>1</sup> 张建立<sup>2</sup> 秦延君<sup>3</sup> 刘金和<sup>3</sup> 钟佐<sup>2</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国地质大学环境科学系, 北京 100083; 3. 大庆石油管理局供水公司, 大庆 163454)

**摘要:** 大庆市齐家水源地井口现场和实验室测定的地下水水质参数与其真实情况存在差异. 运用水文地球化学手段模拟了地下水从含水层被抽出至地表的过程中由于所承受压力降低不可避免地导致  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  等气体的逸出, 从而影响 pH, Eh 的测定结果. 最后指出了地下水采样测试技术的发展方向.

**关键词:** 地下水; 采样; 水质参数; 水化学模拟.

中图分类号: P332 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)02-0201-04

**作者简介:** 贾国东, 男, 1969年生, 1997年毕业于中国地质大学(北京), 获博士学位, 现主要从事水文地球化学研究.

环境样品的采集是一项极其重要的工作. 一个缺乏可靠性或没有代表性的样品没有任何分析价值. 地下水环境, 尤其是承压地下水环境, 与地表水环境有着截然不同的不同, 诸如没有光照, 温度较低但温差变化小, 处于多孔介质中, 承受一定压力(承压水), 缺氧甚至无氧等. 地下水被采集的过程就是从这种相对封闭的环境进入地表开放环境的过程, 也是地下水的水文地球化学平衡被破坏而不得不重新调整以适应新环境的过程. 这种特点就使得地下水的采样工作相对要复杂得多. 比如, 采样前要对井筒进行抽水清洗, 其抽水量与抽水速度的确定、所采水样的位置、样品处理(过滤、酸化等)过程中如何隔绝空气、某些水质参数必须在现场测试等. 即使这些都给予了足够重视并进行了严格操作, 笔者认为地下水水化学平衡的破坏仍难以避免, 因而取得真正具有代表性的水样仍然十分困难. 下面以大庆市齐家水源地为例作一详细论述.

## 1 齐家水源地泰康组含水层简介

齐家水源地位于大庆油田西部地区, 主要承担

大庆市龙南区和让湖路区约 30 万人口的生活饮用水及其他用水任务. 该水源地于 1991 年竣工投产, 以开采第四系和第三系地下水为主, 有水源地生产井 48 口, 设计综合供水能力  $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ .

本文以第三系泰康组地下水为研究对象. 该含水层岩性主要为灰白色含砾中、粗砂和砂砾, 物质组成以石英为主, 另有长石、燧石等矿物及花岗岩、石英岩、火山岩岩屑. 含水层顶底板为灰黑色湖相淤泥质亚粘土层, 隔水性好. 地下水位埋深在 21 m 左右, 井深 200 多 m, 单井涌水量  $3\,000 \sim 8\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ .

表 1 为该层地下水水化学平均成分, 其中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Na}^+$  为水中主要的阴、阳离子, 水的硬度和矿化度较高, 且水中铁、锰含量超标.

## 2 泰康组含水层评价

本地区的水文地质工作始于 20 世纪 60 年代, 为满足大庆油田的需要而展开的地下水资源调查与开发. 近 40 年来, 积累了大量水化学资料, 然而, 这些水化学资料基本无现场测试, 样品的采集、储存等都无严格的操作规范, 因而其某些水质参数的分析结果极有可能背离自然真值. 通过对水源地现场的实地

表 1 齐家水源地泰康组含水层水化学成分平均值

Table 1 Mean values of groundwater chemical compositions of Qijia water supply base (mg·L<sup>-1</sup>)

Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ΣFe	Mn <sup>2+</sup>	ρ(TDS)
230.5	116.61	35.12	97.83	262.36	647.20	1.91	0.34	1066.12

表 2 地下水中某些矿物的饱和指数

Table 2 Saturation indices of some minerals in the groundwater

矿物	方解石	白云石	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeS	菱铁矿
饱和指数	0.52	0.65	0.54	-40.75	0.79

pH=7.5, Eh = +100 mV, t = 10 ℃.

考察及对水化学数据的分析更加肯定了这一点。

(1)已有水化学资料中,齐家水源地泰康组含水层地下水 pH 值介于 7.4~7.8 之间(室内测试).笔者在水源地现场井口取水测试,其初始 pH 值介于 7.1~7.2 之间,且随测试时间的延长有向高值漂移的趋势。(2)井口出水中可观察到连续不断的气泡逸出,还可闻到明显的 H<sub>2</sub>S 气味.一般情况下,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 是地下水中控制 pH 和 Eh 值的两个重要气体成分,取样时需倍加小心。(3)溶解氧(DO)的测定需要使水样保持在与大气隔绝的环境中进行.虽然进行了现场 ρ(DO)值测定,但却是在暴露于大气的情况下,ρ(DO)值介于 0.5~4.0 mg/L 之间,可信度差。(4)泰康组含水层以富铁为一大特征.现有资料中铁的分析结果显示 ρ(Fe<sup>3+</sup>) > ρ(Fe<sup>2+</sup>),且常出现 ρ(Fe<sup>2+</sup>) = 0 的现象.一般地,除非水中存在足够的有机质络合作用或者水体呈强酸性,Fe<sup>3+</sup> 才能在水中富集.富铁水一般应为以亚铁为主要存在状态的还原条件下的水.可见,铁的上述分析结果可能与样品的采集、保存不佳及分析不及时有关。(5)以 pH=7.5, Eh = +100 mV(现场实测)为条件,利用表 1 的平均水化学组成计算有关矿物的饱和指数见表 2.按以上数据,水中 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 的碳酸盐和 Fe(OH)<sub>3</sub> 处于过饱和态.由于泰康组地下水埋藏条件好,在水平方向和垂直方向上的水交替是很缓慢的,地下水与含水层物质间有着充分的接触,因而其所呈现的 pH, Eh 等主要的水化学参数在含水层中应该具有比较好的稳定性,水中 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 应与相应的固相处于平衡状态.故上述计算得出的过饱和数据表明所测 pH, Eh 可能与实测情况不符. FeS 的高度不饱和则是由于上述 Eh 值过高,还原态 S 不能在水中存在的缘故,这又与水中存在前述的 H<sub>2</sub>S 气味相矛盾。

以上分析表明,泰康组地下水的实际 pH, Eh,

ρ(DO)等环境参数与地表测试结果所反映的情况相差很大.由于采样手段的落后,气体(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 等)的逸出、氧气的渗入难以避免,从而使 pH, Eh, ρ(DO)和 ρ(Fe<sup>3+</sup>) \ ρ(Fe<sup>2+</sup>)的分析结果都有偏高的可能.为揭示地下水所处的真实水文地球化学环境,对上述参数有必要进行尽可能的修正。

### 3 抽水过程中地下水水质参数变化的水化学模拟

地下水从含水层抽出至地表的过程是一个从具有较高压力、对大气封闭的还原环境进入地表常压的氧化环境的过程.在抽水前后,地下水静、动水位之差可视为井底压力的相对变化<sup>[1]</sup>.齐家水源地泰康组抽水时,其静、动水位之差平均为 5.46 m,即井底过滤器附近的压力比井漏斗区外的地层水压力低约 0.53 × 10<sup>5</sup> Pa.在水从井底抽运至地表的过程中,所受压力则更是大幅度急剧降低(从约 20 × 10<sup>5</sup> Pa 降为 1 × 10<sup>5</sup> Pa).这就使水中溶解的 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 等气体从漏斗区边缘开始不断逸出.Clark<sup>[2]</sup>曾报道某些深井中在过滤器部位及其上方出现气体从水中分离的现象.因而在井口取样,即使进行及时而严格的现场测试,也难以保证 Eh, pH 测试结果的足够准确。

上述导致 Eh, pH 测试结果失真的原因,提示我们可以运用水化学模拟手段反演抽水过程中 Eh, pH 的变化情况,进而恢复地下水的真实环境.思路是:向失真的水样中逐渐“加入”CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 气体,直至模拟出接近真实的地下水环境.那么,真实的地下水环境应如何确定?现场调查取样分析表明,在井底沉砂管内有大量化学沉淀物,主要物相为硫化铁(FeS)、菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>)和方解石(CaCO<sub>3</sub>).据此,可以把过滤器附近的地下水界定为与上述物相处于相对过饱和状态,而含水层中地下水则与上述物相不饱和或至多接近饱和(含水层中未发现上述矿物).本文运用了 PHREEQC 水文地球化学模拟软件<sup>[3]</sup>对表 1 中的水化学成分以 pH=7.5, Eh = +100 mV 为初始条件进行了模拟。

表 3 抽水过程中地下水 pH, Eh 变化的水化学模拟结果

Table 3 Hydrochemical modeling results of groundwater pH, Eh values during pumping

CO <sub>2</sub> *	H <sub>2</sub> S*	pH	Eh/ mV	饱和指数			
				CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	FeS	Fe(OH) <sub>3</sub>
0.00	0.0	7.50	100	0.52	0.79	-40.75	0.94
0.08	0.3	7.46	-194	0.48	0.76	-0.67	-4.14
0.40	1.5	7.33	-191	0.36	0.64	-0.09	-4.47
0.56	2.1	7.28	-188	0.31	0.59	-0.01	-4.58
0.80	3.0	7.21	-185	0.24	0.52	0.05	-4.72
0.60	6.0	7.04	-175	0.06	0.35	0.10	-5.07
2.40	9.0	6.91	-167	-0.06	0.23	0.08	-5.32
3.20	12.0	6.82	-161	-0.16	0.14	0.05	-5.50
4.00	15.0	6.74	-156	-0.24	0.06	0.01	-5.66
4.80	18.0	6.67	-152	-0.30	-0.01	-0.03	-5.78
5.60	21.0	6.61	-149	-0.36	-0.07	-0.06	-5.90
6.40	24.0	6.56	-145	-0.41	-0.12	-0.09	-6.00
7.20	27.0	6.51	-142	-0.46	-0.16	-0.12	-6.08
8.00	30.0	6.47	-140	-0.50	-0.20	-0.15	-6.16
12.00	45.0	6.31	-129	-0.66	-0.37	-0.27	-6.47
16.00	60.0	6.19	-121	-0.78	-0.48	-0.37	-6.69

\* 摩尔浓度, 单位 10<sup>-3</sup>mol·L<sup>-1</sup>.

模拟表明, 只有 CO<sub>2</sub> 的逸出可导致 CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> 的饱和沉淀, 但 FeS 的高度不饱和状态却变化甚微; 只有 H<sub>2</sub>S 的逸出可导致 FeS 饱和沉淀, 但对 CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> 的饱和指数影响甚微. 可见, 只有 CO<sub>2</sub> 逸出或只有 H<sub>2</sub>S 逸出都不符合实际情况.

将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 同时加入水中来模拟二者同时逸出的情况. 为此, 需选择好 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 加入的比例, 以便能使 CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, FeS 能在一定的 pH, Eh 范围同时处于从不饱和向饱和转变的状态(只有这样才符合上述 3 种物相在沉砂管共同存在的实际情况), 经多次调整, 得到较为理想的结果, 见表 3.

由表 3 可以看出, 井底过滤器处地下水的的环境条件大约为: 6.91 < pH < 7.21, -185 mV < Eh < -167 mV, 此时 CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> 和 FeS 同时趋向于饱和和过饱和, 有从水中沉淀析出的趋势. 而含水层中地下水可能处于 pH < 6.7, Eh ≈ -140 ~ -150 mV 条件下, 此时, CaCO<sub>3</sub> 不饱和, FeCO<sub>3</sub> 和 FeS 不饱和或接近饱和. 于是地下水从含水层进入过滤器附近后随着 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 的逸出将会产生上述 3 种矿物的饱和沉淀. 地下水从井底到地表的过程中, CaCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> 一直是过饱和, FeS 则由于 H<sub>2</sub>S 的逸出又变得不饱和, 而在地表则将会出现 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀.

图 1 为齐家水源地泰康组含水层铁的 Eh - pH 稳定场图, 该图据 ΣFe, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的活度值绘



图 1 泰康组地下水中铁的 Eh - pH 稳定场

Fig. 1 Eh - pH graph of iron in Taikang groundwater  
 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 0.65 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{HCO}_3^-) = 510 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 213 \text{ mg/L}$ . 其中 Fe(OH)<sub>3</sub> 为非晶态

制. 代表含水层(pH=6.5, Eh = -140 mV)、过滤器(pH = 7.05, Eh = -175 mV)和地表实测(pH = 7.5, Eh = +100 mV)环境的点分别投于其上. 可以看出, 地下水从含水层进入沉砂管后 FeCO<sub>3</sub>, FeS 发生共沉淀的趋势很明显, 而在地表将检测到高含量的三价铁(图中以 FeS<sub>2</sub> 代替 FeS, 因 FeS 相对于 FeS<sub>2</sub> 是亚稳态的).

## 4 讨论

对于地下水的采样测试, 大家已经公认, 水质的某些参数必须在水样从井口运走之前进行测定, 但并非所有水质参数都必须都应或者可以实现在现场的快速测试. 对此, Stuart Garner<sup>[4]</sup>提出了地下水基本水质参数(primary ground water quality parameters)的概念, 规定基本水质参数是可以通过便携式电子仪器实现低成本、高精度野外测试的那些参数, 并指出温度、电导率、pH, Eh, DO 等必须包括在内. 由本文研究可知, 地下水在从含水层抽出至地表的过程中其基本水质参数是不稳定的, 对地下水的井口取样地面现场测试, 仍然不能保证基本水质参数的准确性. 因此, 水下定深取样、定位测试技术应该成为地下水取样测试技术的发展方向<sup>[4-6]</sup>.

参考文献:

[1] 陈国富, 陈虹雁, 王学工, 等. 井筒内水头高度与井底压力对比实验[J]. 工程勘察, 1997, (4): 32~35.

[2] Clark F E. The corrosive well waters of Egypt's western desert [A]. In: Geological Survey Professional Paper 1757 - O [C]. Washington: US Gov Print Off, 1979. 1~50.

[3] David L P. User's guide to PHREEQC — a computer program for speciation, reaction-path, advective, transport, and inverse geochemical calculations [A]. In: US Geological Survey, eds. Water Resources Investigation Report 95 - 4227 [C]. Lakewood, Colorado: [s. n.], 1995. 1~151.

[4] Stuart Garner P E. Making the most of field-measurable ground water quality parameters [J]. Ground Water Monitoring Review, 1988, Summer: 60~66.

[5] Daniel R, Mordechai M. An in situ multilevel sampler for preventive monitoring and study of hydrochemical profiles in aquifers [J]. Ground Water Monitoring Review, 1987, Fall: 69~74.

[6] Katherine W D, Donald L M. Field methods for measurement of ground water redox chemical parameters [J]. Ground Water Monitoring Review, 1990, Fall: 81~90.

## INSTABILITY OF GROUNDWATER QUALITY PARAMETERS DURING PUMPING AND ITS HYDROCHEMICAL SIMULATION: EXAMPLE FROM QIJIA WATER SUPPLY BASE

Jia Guodong<sup>1</sup> Zhang Jianli<sup>2</sup> Qin Yanjun<sup>3</sup> Liu Jinhe<sup>3</sup> Zhong Zuoshen<sup>2</sup>

- (1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*  
 2. *Department of Environmental Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;*  
 3. *Water Supply Company of Daqing Oil Administration Bureau, Daqing 163454, China*)

**Abstract:** The groundwater quality parameters determined both at the well head and in the laboratory of Qijia water supply base, Daqing city, differ from what happens in the real situation. Hydrogeochemical method is used to simulate the changes of pH and *Eh* values due to the inevitable degassing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S resulting from the pressure drop in the course of the groundwater pumping from the water-bearing bed to the earth surface. The trends in the groundwater sampling are proposed in the final part of the paper.

**Key words:** groundwater; sampling; water quality parameter; hydrogeochemical simulation.

\*\*\*\*\*

### 《地球科学——中国地质大学学报》 2000 年 第 25 卷 第 3 期 要目预告

构造坡折带: 断陷盆地层序分析和油气预测的重要概念.....	林畅松
盆地三维构造 - 地层格架的矢量剪切原理及方法 .....	田宜平
内蒙古临汉 - 集宁深断裂中段早期韧性剪切带及其构造演化 .....	李 龙
内蒙古固阳地区新太古代侵入岩的岩石特征及时代 .....	张维杰
大别木子店石榴辉石岩的麻粒岩相退变质作用 .....	张泽明
内蒙古固阳一带渣尔泰山群褶皱构造研究 .....	高德臻
凡口超大型铅锌矿床成矿流体的性状 .....	陈学明
内蒙古色尔腾山的推覆构造 .....	陈志勇

古沙漠沉积及其层序单元——以鄂尔多斯白垩纪内陆古沙漠盆地为例 ..... 程守田