

地下水开采——重要的 CO₂ 排放源

贾国东¹, 段光杰², 钟佐燊²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640; 2. 中国地质大学水资源与环境工程系, 北京 100083)

摘要: 运用水文地球化学模拟软件计算了大庆市齐家水源地地下水的 CO₂ 分压及地下水被抽出至地表与大气 CO₂ 达成平衡后 CO₂ 自水中的逸出量, 结果表明, 地下水 $p(\text{CO}_2) = 1.28 \times 10^4$ Pa, 显著高出大气 $p(\text{CO}_2)$; 当地下水到达地表环境后将有 11.15 mmol/kg 的 CO₂ 释放进入大气. 进一步的讨论得知, 各种岩性含水层的地下水都可以含有较高的 $p(\text{CO}_2)$. 因而, 地下水的开采成为了一个不容忽视的 CO₂ 人为排放源. 这应该引起有关学者的重视.

关键词: 水文地球化学模拟; 地下水开采; CO₂ 排放.

中图分类号: P641 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)02-0153-04

作者简介: 贾国东(1969-), 男, 副研究员, 1998 年毕业于中国地质大学(北京), 获博士学位, 现主要从事有机地球化学和水文地球化学研究. E-mail: jiagd@263.net

地下水开采是否是 CO₂ 的排放源的问题很少受到人们的关注, 但张宗祜等^[1]曾估算, 由于超量开采地下水, 华北平原每年总的 CO₂ 额外排放量约为 109 kg. 笔者认为, 这种现象具有一定的普遍性. 这是由于地下水环境的相对封闭性, 以及水中 CO₂ 不乏来源(大气水渗滤、含水层及顶底板有机质降解、深层气逸出等), 经历了较长时间和距离运移的地下水中的 $p(\text{CO}_2)$ 往往高出大气 $p(\text{CO}_2)$. 这种地下水在被开采至地表与大气接触后就必然出现 CO₂ 向大气的排放, 因而成为 CO₂ 的排放源. 本文结合大庆市齐家水源地对此问题作一简单的定量探讨.

1 地下水开采导致的 CO₂ 排放量

本文以齐家水源地第三系泰康组含水层地下水为研究对象^[2]. 运用水化学模拟手段恢复地下水的真实水文地球化学环境, 并以模拟出的水化学资料为基础, 运用 PHREEQC 软件对地下水开采至地表并与大气达成平衡后可能发生的物质迁移进行水文地球化学模拟.

泰康组含水层地下水水化学特征如表 1 所示. 它处于一个封闭的弱酸性还原环境. 水中 $p(\text{CO}_2)$ (1.28×10^4 Pa) 远远高出大气 $p(\text{CO}_2)$ (32.03 Pa);

表 1 齐家水源地泰康组含水层水化学特征

Table 1 Hydrochemical characteristics of Qijia groundwater

化学成分	$\rho_B / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	环境参数和矿物饱和指数	
Ca ²⁺	2.910	pH	6.56
Mg ²⁺	1.450	Eh/mV	-145.00
Na ⁺ + K ⁺	10.040	t/°C	10.00
HCO ₃ ⁻	10.610	CaCO ₃	-0.41
CO ₃ ²⁻	0.005	CaMg(CO ₃) ₂	-1.22
CO ₂	7.180	FeCO ₃	-0.12
$p(\text{CO}_2) / (10^4 \text{ Pa})$	1.280	MnCO ₃	-0.57
SO ₄ ²⁻	2.740	CaSO ₄	-1.41
S ²⁻	0.002	FeS	-0.07
Cl ⁻	2.760	Fe(OH) ₃	-6.00
Fe ²⁺	0.034	FeOOH	-0.67
Mn ²⁺	0.006	MnOOH	-13.80

变价金属元素, 如 Fe, Mn, 以还原状态为主; 检出有硫化物. 与此水化学成分有关的一些矿物皆处于不饱和或接近饱和的状态, 这是与在含水层中未发现上述物质成分相一致的.

具上述水化学特征的地下水被抽出至地表的过程就是一个水化学成分随地球化学环境不断改变(由封闭变开放, 由还原变氧化)而改变的过程. 但是由于化学动力学过程相对于抽水过程是很缓慢的, 因此在本文的模拟中不考虑抽水过程中的水化学变化, 尽管这种变化是肯定存在的.

将表 1 中的水化学成分与 $p(\text{CO}_2) = 32.03 \text{ Pa}$

表 2 地下水抽出至地表与大气充分平衡后的化学成分

Table 2 Hydrochemical composition of the pumped water equilibrated with air

10 ⁻³ mol/kg						
pH	Eh/mV	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
8.6	788	10.04	0.23	0.28	2.76	2.74
S ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	p(CO ₂)/Pa	Fe ²⁺	Mn ²⁺	
0	2.71	0.06	32.03	0	0	

表 3 地下水抽出至地表与大气平衡后产生的物质迁移量

Table 3 Mass transfers when groundwater being pumped out to equilibrate with air

10 ⁻³ mol/kg						
CO ₂	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	Fe(OH) ₃	FeCO ₃	MnO ₂	O ₂
-11.15	-1.52	-1.17	-0.034	0	-0.006	0.27

负数代表迁出水体,正数代表进入水体。

和 $p(\text{O}_2) = 0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的大气环境相平衡,并且规定不存在任何矿物的溶解,而只有相关矿物成分的沉淀(这与地下水抽出至地表的实际情况相符)。按此条件可得出如表 2 所示的在地表稳定的地下水化学成分。可以看出,水体的 pH 值和 Eh 值显著提高,变为氧化条件下的碱性水。与 pH 值升高相对应,水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , $p(\text{CO}_2)$ 降低;与 Eh 值升高对应的则是还原性组分 S^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 的消失。而对 pH, Eh 不敏感的组分基本没有变化。

在上述水化学成分和环境转变过程中显然存在可观的物质迁移量,如表 3 所示。

我们只考虑 CO_2 的迁移情况。表 3 显示出,地下水被抽出与大气平衡后,将有 11.15 mmol/kg 的 CO_2 逸出水体进入大气。齐家水源地的年供水能力将近 10^5 t ,由此可以估算出,由于地下水的开采,每年从该水源地将有 18 469 t 二氧化碳(或 5 037 t 碳)由地下转入大气!若以标准煤的碳排放系数 0.561 来计算^[3],这相当于每年燃烧掉 7 737 t 煤。而在大庆市西部,类似的水源地就有十多个。

2 讨论

前述的齐家水源地泰康组含水层物质是以硅酸盐碎屑为主的松散沉积物,它在松辽盆地的广大范围内存在。该盆地内第四系白土山组砂砾岩承压含水层和顾乡屯组粉细砂、黄土状土苏打型潜水含水层也同样表现出较高的 $p(\text{CO}_2)$ 值($0.32 \sim 3.20$) $\times 10^3 \text{ Pa}$ ^[4]。类似岩性含水层中的地下水在其他地区也大多具有高的 $p(\text{CO}_2)$ 值,如表 4 所示的西宁和

大同附近的水源地。

近年来发现,分布广泛的碳酸盐岩溶区在全球变化中具有重要地位,是一个不容忽视的 CO_2 汇,对抑制大气 CO_2 的上升具有全球意义^[5]。开放系统下(CO_2 供应充足)的岩溶地下水一般具有较高的 CO_2 分压,此种地下水在进入地表环境后,pH 值会急剧上升,同时 $p(\text{CO}_2)$ 降低^[6]。美国宾夕法尼亚、佛罗里达和马尼托巴三个碳酸盐含水层的地下水中 $p(\text{CO}_2)$ 分别为 7.17×10^2 , 3.09×10^2 , $7.76 \times 10^2 \text{ Pa}$ ^[7]。表 4 给出的中国南方(桂林、柳州)、北方(陕西渭北)的一些碳酸盐含水层地下水的水化学资料,也都具有高于大气的 $p(\text{CO}_2)$ 值。可见,尽管自然的岩溶作用是 CO_2 的汇,但人类对岩溶地下水的开采却又成了 CO_2 的一个源。

在复杂沉积系统的地下水含水层中,往往富含碳酸盐、硫酸盐、铝硅酸盐矿物以及有机质,导致水文地球化学环境和水化学成分多样化。河北平原第四系下更新统和中更新统地层即属于此类含水层。从西部的山前区到平原的中、东部,尽管水化学类型有所变化,但水中的 $p(\text{CO}_2)$ 始终是显著高于大气 $p(\text{CO}_2)$ 的(表 4)。

结晶岩地区也是一类重要的地下水赋存区,特别是天然矿泉水的主要赋存区。以富含 CO_2 为特征的碳酸水即大多产于结晶岩地区。地下水多为矿化度低的 $\text{HCO}_3^- \text{Na}$ 水,其水化学成分的形成是铝硅酸盐矿物与含 CO_2 的水发生水-岩反应的结果。地下水中的 CO_2 除了大气降水携带外,往往与深部来源有关。表 4 列出的两处结晶岩地区地下水水化学成分表明,此类地下水中同样具有高的 $p(\text{CO}_2)$ 值。

整个地球表生带浅部地下水平均成分的库尔洛夫表达式为^[7]:

$$M_{0.43} \frac{\text{HCO}_3^3_{49.1} \text{SO}_4^4_{26.9} \text{Cl}_{22.8}}{\text{Ca}_{37.6} \text{Na}_{33.8} \text{Mg}_{26.6} [\text{K}_{2.0}]} \text{pH} 6.82$$

按此成分模拟计算的地下水 $p(\text{CO}_2) = 2.98 \times 10^3 \text{ Pa}$,抽出至地表与大气平衡后将有 2.58 mmol/kg 的 CO_2 逸出水体进入大气。

以上只是简单列举了一些不同岩性地区的例子,由于手头资料有限,并无作全面概括之意。但仍可以看出,地下水具有高出大气的 $p(\text{CO}_2)$ 值是相当普遍的现象,当这种地下水到达地表后必然有 CO_2 的逸出。

区域和全球性地下水开采在 CO_2 释放源方面所起的作用由于缺乏全面系统的研究,尚无法作出

表 4 不同岩性地区地下水成分及地下水到达地表后 CO₂ 的逸出量Table 4 Examples of groundwater compositions from different lithologic aquifers and amounts of CO₂ degassing after the groundwater being pumped to surface

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K ⁺ +Na ⁺	53.70	35.34	3.52	5.76	60.23	142.58	59.0	402.7	2.66	19.10
Ca ²⁺	87.83	47.80	65.32	46.38	38.63	92.18	108.0	100.0	4.80	60.70
Mg ²⁺	51.10	22.26	2.56	21.73	22.46	44.86	39.0	152.5	1.54	20.40
Cl ⁻	75.73	23.14	8.68	10.71	14.65	122.43	50.0	383.4	0.60	—
SO ₄ ²⁻	148.67	36.82	5.16	8.16	22.16	266.63	77.0	470.4	1.10	—
HCO ₃ ⁻	343.90	244.41	195.12	228.02	335.46	313.25	470.0	878.4	24.00	305.10
pH	7.44	8.00	7.41	7.54	7.75	7.45	7.4	7.1	6.30	7.10
$p(\text{CO}_2)/(10^2 \text{ Pa})$	9.67	2.07	6.54	5.70	5.08	9.03	15.3	53.2	11.10	32.80
CO ₂ 逸出	2.68	1.32	1.31	1.42	1.79	2.39	3.8	7.6	0.49	3.19

注:1. 西宁南川水源地,河谷区第四系孔隙潜水^[8];2. 大同市区外围,松散岩类孔隙水^[9];3. 桂林岩溶地下水^[10];4. 柳州岩溶地下水^[10];5. 陕西渭北西部岩溶水^[11];6. 渭北东部岩溶水^[11];7. 河北平原山前区无 8-2 井,复杂沉积系统地下水^[12];8. 河北平原中部阜 113 井,复杂沉积系统地下水^[12];9. 安大略火成岩地区潜水^[7];10. 江苏盱眙龙潭玄武岩区地下水^[13]。表中离子质量浓度单位为 mg/L,“CO₂ 逸出”指的是地下水与大气平衡后 CO₂ 从地下水中的逸出量,单位为 mmol/L。 $p(\text{CO}_2)$ 和“CO₂ 逸出”由本文计算得出。

定量的估计,但可以预计,由于水资源紧缺的趋势不断加剧,地下水开采量持续增加,这种 CO₂ 源的排放将愈加厉害。因此,区域甚至全球范围内地下水开采释放 CO₂ 的定量研究对于深入了解 CO₂ 源、汇、循环以及全球变化具有十分重要的和现实的意义。

3 结论

大庆市齐家水源地地下水中 $p(\text{CO}_2) = 1.28 \times 10^4 \text{ Pa}$, 远远高出大气 $p(\text{CO}_2) = 32.03 \text{ Pa}$ 。当地下水被抽出至地表并与大气充分平衡后,将有 11.15 mmol/kg 的 CO₂ 逸出水体进入大气。整个水源地相当于一个 CO₂ 储库,地下水的开采成为 CO₂ 的排放源。

地下水具有高出大气的 $p(\text{CO}_2)$ 值是相当普遍的现象,因而开展区域甚至全球范围内因地下水开采而排放 CO₂ 的系统而定量的研究对了解人类活动导致的 CO₂ 温室效应和全球变化具有重要意义。

参考文献:

- [1] 张宗祜,施德鸿,任福弘,等. 论华北平原第四系地下水系统之演化[J]. 中国科学(D辑),1997,27(2): 168-173.
ZHANG Z H, SHI D H, REN F H, et al. Evolution of Quaternary groundwater system in the North China plain [J]. Science in China (Series D), 1997, 27(2): 168-173.
- [2] 贾国东,张建立,秦延君,等. 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[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2000,25(2): 201-204.

JIA G D, ZHANG J L, QIN Y J, et al. Instability of groundwater quality parameters during pumping and its hydrochemical simulation: example from Qijia water supply base [J]. Earth Science — Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(2): 201-204.

- [3] 国家计委能源所能源与环境研究室. 我国矿物燃料燃烧的 CO₂ 排放量及削减对策[J]. 能源政策研究通讯, 1991, (2): 4-6.

Institute of Energy and Environment. Amounts of CO₂ emission from combustion of mineral fuel and the strategy of decreasing the emission [J]. Energy Policy Research Letter, 1991, (2): 4-6.

- [4] 钱天伟,段长春,曹玉清. 研究地下水中 HCO₃⁻ 来源的稳定碳同位素法[J]. 长春地质学院学报,1995,25(2): 178-182.

QIAN T W, DUAN C C, CAO Y Q. Research on the source of HCO₃⁻ in groundwater by stable isotope method [J]. Journal of Changchun University of Earth Sciences, 1995, 25(2): 178-182.

- [5] 袁道先. 现代岩溶学和全球变化研究[J]. 地学前缘, 1997, 4(1~2): 17-25.

YUAN D X. Modern karstology and global change study [J]. Earth Science Frontiers, 1997, 4(1-2): 17-25.

- [6] 袁道先. 中国岩溶地球化学研究进展[J]. 水文地质工程地质, 1990, (5): 41-42.

YUAN D X. Research advance on karst geochemistry in China [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1990, (5): 41-42.

- [7] 沈照理,朱宛华,钟佐燊.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1993.1—189.
SHEN Z L, ZHU W H, ZHONG Z S. Fundamentals of hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993. 1—189.
- [8] 李玉军.西宁市南川水源地水质恶化机制[J].青海地质,1996,5(2):43—50.
LI Y J. Mechanism of deterioration of groundwater quality in Nanchuan water source site, Xining [J]. Geology of Qinghai, 1996, 5(2): 43—50.
- [9] 李中琴.大同市平原区地下水污染现状分析[J].山西地质,1988,3(2):197—205.
LI Z Q. Pollution state analysis on groundwater in plain area of Datong [J]. Shanxi Geology, 1988, 3(2): 197—205.
- [10] 刘金荣,周玲玲.岩溶地下水化学组分随降水周期变化的规律性[J].广西地质,1996,9(3):53—61.
LIU J R, ZHOU L L. The varying regularity of major chemical compositions of karst water with precipitation cycle [J]. Guangxi Geology, 1996, 9(3): 53—61.
- [11] 陶书华.渭北岩溶水的化学特征及其地质背景[J].陕西地质,1999,17(1):53—57.
TAO S H. The chemical characteristics and geological background of karst water in north Weinan, Shaanxi [J]. Geology of Shaanxi, 1999, 17(1): 53—57.
- [12] 郭永海,沈照理,钟佐燊.河北平原地下水化学环境演化的地球化学模拟[J].中国科学(D辑),1997,27(4):360—365.
GUO Y H, SHEN Z L, ZHONG Z S. Hydrogeochemical modeling of groundwater chemical environmental evolution in Hebei plain [J]. Science in China (Series D), 1997, 27(4): 360—365.
- [13] 高明,华致洁,林玉琴.江苏省六合、盱眙玄武岩地区含偏硅酸矿泉水形成的水文地球化学机理[J].水文地质工程地质,1992,(3):39—41.
GAO M, HUA Z J, LIN Y Q. The hydrogeochemical mechanism in the formation of metasilicic mineral water in basaltic area of Liuhe and Xuyi districts, Jiangsu Province [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1992, (3): 39—41.

Groundwater Exploitation: An Important CO₂ Source

JIA Guo-dong¹, DUAN Guang-jie², ZHONG Zuo-shen²

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;
2. Department of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Partial CO₂ pressure ($p(\text{CO}_2)$) of groundwater from Qijia water supply base and mass transfers after the groundwater being pumped out to equilibrate with atmospheric CO₂ are calculated by hydrogeochemical modeling. The results show that the groundwater $p(\text{CO}_2)$ is pronounced higher than atmospheric $p(\text{CO}_2)$, and that 11.15 mmol/kg CO₂ will be emitted to the atmosphere when the groundwater reaches the surface. Further discussion has revealed that different lithologic aquifers usually contain higher groundwater $p(\text{CO}_2)$. Consequently, groundwater exploitation has become a man-made CO₂ source and should arouse our attention.

Key words: hydrogeochemical modeling; groundwater exploitation; CO₂ emission.