

· 水文地质工程地质 ·

碳酸盐溶解、沉淀控制下的反应 迁移模型研究*

张永祥 薛禹群 (南京大学地球科学系 210093)

曹玉清 (长春地质学院水工系 130026)

摘要 以碳酸盐岩中方解石、白云石和石膏的溶解和沉淀化学反应为基础,阐述了反应模型和水流模型,建立了化学动力学方程-水流方程的关系,并且采用解析法-数值法混合解法求解济南岩溶区的反应-迁移模型,计算该区的化学反应速率常数和水动力参数。

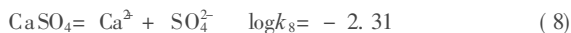
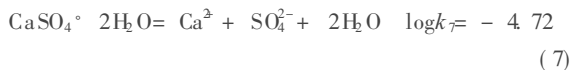
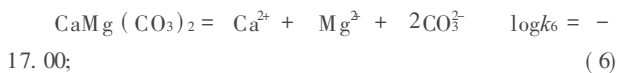
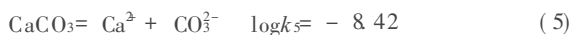
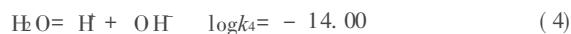
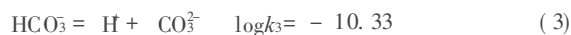
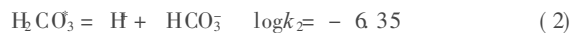
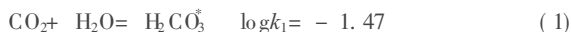
关键词 碳酸盐岩 溶解 沉淀 反应-迁移模型

中国图书资料分类法分类号 P641.2

作者简介 张永祥 男 33岁 讲师 博士 水文地质

1 碳酸盐岩地区溶解和沉淀作用化学模型

碳酸盐岩地区主要矿物组成是方解石、白云石和石膏,它们占据整个矿物组成的 89.9% 以上^[1]。含水介质中组分的化学变化主要受方解石、白云石和石膏的溶解和沉淀作用控制。碳酸盐岩地区的矿物-H₂O-CO₂三相平衡体系中的溶解和沉淀的化学反应为^[2]:



上述作用是碳酸盐岩地区矿物-H₂O-CO₂系统的主要化学作用,在不同条件下,反应进行的程度和方向有所差异,利用饱和指数 S_{方解石}、S_{白云石}、S_{石膏},可以判断三种矿物的溶解和沉淀。

2 矿物溶解和沉淀控制下的反应-迁移数学模型

2.1 矿物溶解和沉淀反应的数学模型

碳酸盐岩地区矿物的溶解和沉淀反应过程主要受表面反应控制。结合(1)~(8)确定的化学反应模式,可以建立矿物溶解动力学数学模型^[3-5](1):

$$\frac{da_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = k_c(1 - U_{(c)}) + k_d(1 - U_{(d)}) + k_g(1 - U_{(g)})$$

Ca²⁺ 的反应动力学方程;

$$\frac{da_{\text{Mg}^{2+}}}{dt} = k_d(1 - U_{(d)}) \quad \text{Mg}^{2+} \text{ 的反应动力学方程;}$$

$$\frac{da_{\text{SO}_4^{2-}}}{dt} = k_g(1 - U_{(g)}) \quad \text{SO}_4^{2-} \text{ 的反应动力学方程;}$$

初始条件: $a_{\text{Ca}^{2+}}|_{t=0} = a_{\text{Ca}^{2+}}^0, a_{\text{Mg}^{2+}}|_{t=0} = a_{\text{Mg}^{2+}}^0, a_{\text{SO}_4^{2-}}|_{t=0} = a_{\text{SO}_4^{2-}}^0$

边界条件: $a_{\text{Ca}^{2+}}|_{\Gamma} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{Mg}^{2+}}|_{\Gamma} = a_{\text{Mg}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{SO}_4^{2-}}|_{\Gamma} = a_{\text{SO}_4^{2-}}^{\Gamma}$

$k_1 = a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} / P_{\text{CO}_2}$ CO₂ 的离解方程;

$k_2 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ H₂CO₃^{*} 的离解方程;

$k_3 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}$ HCO₃⁻ 的离解方程;

$k_4 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ H₂O 的离解方程;

$k_5 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 方解石的平衡方程;

$k_6 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$ 白云石的平衡方程;

$k_7 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$ 石膏的平衡方程;

式中 $a_{\text{Ca}^{2+}}^0, a_{\text{Mg}^{2+}}^0, a_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ —— Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ 的活度; $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{Ca}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{Mg}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{Mg}^{2+}}^{\Gamma}, a_{\text{SO}_4^{2-}}^{\Gamma}, a_{\text{SO}_4^{2-}}^{\Gamma}$ ——

* 国家自然科学基金资助课题“化学动力学在地下水资源评价中应用的理论和方法研究”

Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 在初始时刻和在边界上的活度;
 $U_{(c)}$, $U_{(d)}$ 和 $U_{(g)}$ ——方解石、白云石和石膏的反应比率;
 k_c , k_d , k_g ——方解石、白云石和石膏的反应速度常数

利用反应模型可以模拟水-岩作用的组分存在形成及反应路径

2.2 含水介质中的水流运动模型

对于平面二维流承压含水层,含水介质中水流模型(II)为:

$\text{div}(KMg\text{grad}h) + X = \mu^* \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (x, y) \in K, t \geq 0$ 水流方程;

$h|_{t=0} = h_0 \quad (x, y) \in K$ 初始条件;

$h|_{\Gamma_1} = h_1 \quad (x, y) \in \Gamma_1, t \geq 0$ 一类边界条件;

$KM \frac{\partial h}{\partial n} |_{\Gamma_2} = q \quad (x, y) \in \Gamma_2, t \geq 0$ 二类边界条件;

式中 h ——地下水头;

h_0, h_1 ——初始水头和一类边界水头;

q ——二类边界水量通量;

K, M, μ^* ——含水层的渗透系数、厚度和储水系数;

X ——源汇项;

\vec{n} ——二类边界外法线向量;

K, Γ_1 和 Γ_2 ——计算区域、一类边界和二类边界。

利用水流模型可以确定水动力参数

2.3 化学动力学方程和水流方程的关系

含水介质中的组分在对流和弥散作用下迁移。单组分运移的对流和弥散方程为:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \text{div}(D^0 \text{grad} a_i) - \text{div}(v^0 a_i) + k_i(1 - U_i) + X_i$$

式中 D ——弥散系数;

v ——渗透速度;

X ——源汇项。

当水流状态为无外源补给的活塞流时,由上式导出化学方程-水流方程的关系式(III):

$$\Delta q_{iAB} = \frac{1}{2} \cdot \frac{S_{AB} k_i}{K_{AB} \Delta h_{AB}} (2 - U_A - U_B),$$

式中 S_{AB} ——流线上两点 A 和 B 间距离;

K_{AB} 和 Δh_{AB} —— S_{AB} 上的渗透系数和水头差;

U_A, U_B —— A 和 B 点处的反应比率。

利用化学资料和流场资料可以确定水动力学参

数和化学反应速度常数

反应模型(I)、水流模型(II)和化学动力学方程-水流方程关系式(III)的耦合,组成含水介质中的反应-迁移模型

3 反应-迁移模型的应用

3.1 济南地区碳酸盐岩含水层及地下水特征

研究区位于山东省济南碳酸盐岩地区(图1),面积 578 km²。含水层在南部裸露,北部逐渐隐伏于第四系之下,并与辉长岩体接触。西郊地区(千佛山断裂以西)含水层顶板埋深 50~180 m,岩性为 O_1^4 及 O_1^2 灰岩,局部地段为 O_1^{3f} 白云质灰岩;市区顶板埋深 20~40 m,岩性为 O_1^{1y} 白云质灰岩;东郊地区(千佛山断裂以东)顶板埋深 30~50 m,岩性为 O_1^2 及 Δ_3 灰岩。

含水层中的地下水主要为 HCO_3^- -Ca, HCO_3^- -Ca⁺·Mg 水,局部地段由于遭受污染,地下水为 HCO_3^- ·Cl-Ca, HCO_3^- · SO_4 -Ca⁺·Mg 型(表1)

3.2 反应-迁移数学模型的确定和计算

研究表明,南部边界长山组地层隔水,在河谷和断裂破碎地带透水;东部边界东梧断层和西部边界马山断层南段隔水,北段透水;北部边界岩体隔水,在西北角透水。区内地下水具有统一的水面,北部地下水为第四系覆盖的承压水,南部潜水区地下水的水位变幅小于含水层厚度 10%,可视为承压水。地下水流场在平面上变化较大,但在剖面上变化较小,可以视为平面流。

反应模型研究考虑的化学组分有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 H^+ 等指标,它们占据地下水中组分

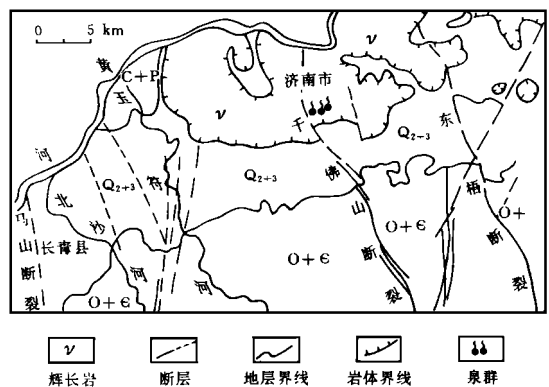


图 1 济南地区地质略图

表 1 部分点水质分析数据

点号	mg /L								
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
CX42	0.80	21.60	42.10	17.60	40.50	32.20	180.00	0.00	3.10
CX45	0.50	10.00	26.10	14.00	14.50	13.00	148.30	0.00	0.00
W5	0.43	5.25	74.15	11.54	13.35	26.42	231.88	0.40	12.50
W6	0.28	10.50	78.16	12.76	17.45	12.01	262.39	0.15	10.63
W7	0.43	9.00	81.16	12.76	17.45	9.61	262.39	0.13	14.38
W14	0.43	9.75	86.11	15.80	15.40	40.82	237.98	0.40	62.50
W18	0.57	9.00	82.16	12.76	21.56	36.02	244.48	0.15	22.50
W20	0.35	17.25	112.12	15.80	59.55	37.46	291.90	0.18	27.50
W55	0.43	12.00	87.17	25.52	37.99	65.80	247.13	0.13	35.50
W67	0.35	3.75	79.16	20.66	9.24	38.42	302.05	0.00	2.60

总量的 98.5% 以上,能反应地下水的化学特征。主要矿物组成是方解石、白云石和石膏,由南向北由三种矿物全溶区,逐渐变为三种矿物全沉淀区。

综上所述,可建立水文地球化学环境明确。含水介质为非均质各向同性、具有垂向补给和排泄,存在一类边界和二类边界的二维承压水水流模型,适用于反应模型(I)、水流模型(II)和关系式(III)。

反应-迁移模型中的反应模型采用解析法,水流模型采用伽勒金有限单元法。计算区划分为 11 个参数亚区(图 2),262 个三角形单元,163 个节点,其中内节点 101 个,二类边界点 59 个,一类边界点 3 个。

参数识别和模型验证过程中,以 1985 年 5 月 31 日统测水位为初始水位,1985 年 9 月 30 日和 1986 年 5 月 31 日统测水位为验证水位,识别精度为 1.0 m。参数识别后,总体合格率为 64.38% 和 61.25%,重点地区总合格率为 99.1% 和 98.2%。部分水样点的反应-迁移模型计算结果见图 3 表 2,参数识别成果见表 3。

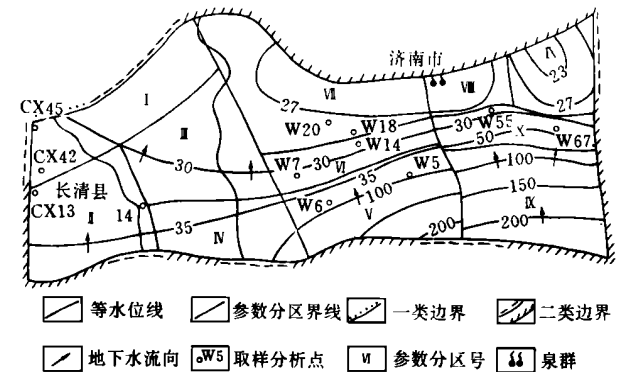


图 2 水文地质概念模型及参数分区图

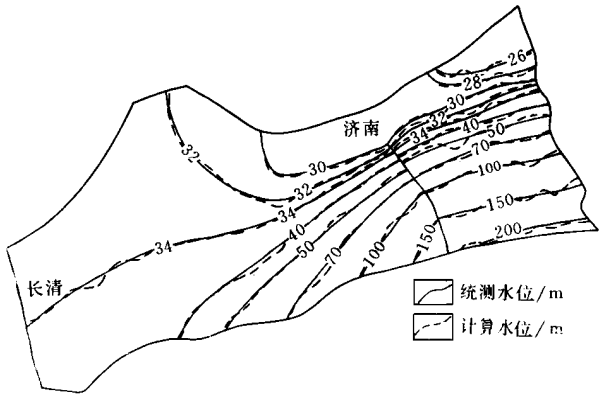


图 3 地下水位计算值和实测值分布图

参数计算结果表明,方解石、白云石和石膏的反应速率常数为 $1.063 \times 10^{-4} \sim 6.882 \times 10^{-9}$ 、 $1.069 \times 10^{-4} \sim 4.199 \times 10^{-9}$ 和 $1.67 \times 10^{-4} \sim 1.588 \times 10^{-8}$ mol/L·d;渗透系数为 7.2~720.0 m/d;贮水系数为 $8.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-5}$,基本符合实际情况。

3.3 结果分析

参数特点表现为:

a. 反应速率常数 从矿物种类看, $k_{\text{方解石}} > k_{\text{白云石}} > k_{\text{石膏}}$,这反映出方解石溶解速度大于白云石,而石膏的溶解速度最小;从区域分布看, $k_{\text{补给径流区}} < k_{\text{径流区}} < k_{\text{排泄区}}$, $k_{\text{西郊}} > k_{\text{东郊}}$;区域最大的反应速率常数在岩溶特别发育的排泄区中的泉群地带,而且这里 $k_{\text{方解石}} < k_{\text{白云石}} < k_{\text{石膏}}$,反映出矿物溶解度的控制作用。

b. 渗透系数是 $K_{\text{补给区}} < K_{\text{径流区}} < K_{\text{浅埋区}} < K_{\text{泉排泄区}}$, $K_{\text{西郊}} > K_{\text{东郊}}$;含水层厚度是 $M_{\text{补给区}} < M_{\text{隐伏岩溶区}}$;贮水系数是 $\mu_{\text{补给径流区}} > \mu_{\text{隐伏岩溶区}}$ 。

由补给区到排泄区参数变化原因是:补给区的地势较高,碳酸盐岩裸露分布,含水层有效厚度小,并

表 2 部分点反应模型计算数据

区号	点号	$a_{Ca^{2+}}$	$a_{Mg^{2+}}$	$a_{SO_4^{2-}}$	U_{CaCO_3}	$U_{CaMg(CO_3)_2}$	U_{CaSO_4}	K
1	CX42	1. 5130	1. 0580	0. 4770	1. 7570	1. 4690	0. 0074	384. 50
	CX45	0. 9892	0. 8867	0. 2047	0. 4755	0. 1380	0. 0021	
5	W 5	0. 2629	0. 6851	0. 3859	2. 4790	1. 0900	0. 0105	2. 01
	W 6	2. 7500	0. 7520	0. 1739	2. 3290	1. 0100	0. 0049	
6	W 7	2. 8480	0. 7504	0. 1388	1. 9160	0. 6586	0. 0041	68. 60
	W 14	2. 8530	0. 6909	0. 5866	4. 2900	0. 3092	0. 0169	
7	W 18	2. 8590	0. 7447	0. 5156	5. 1650	0. 4733	0. 0152	514. 20
	W 20	3. 7250	0. 8837	0. 5093	2. 7770	1. 2460	0. 0196	
10	W 55	7. 9510	1. 4530	0. 4973	3. 7220	4. 6440	0. 0151	19. 04
	W 67	2. 7200	1. 1970	0. 5423	2. 6480	2. 0920	0. 0152	

表 3 反应迁移模型参数计算结果

区号	k_g	k_d	k_c	K	M	T	α^*
1	1. 613 $\times 10^{-5}$	2. 982 $\times 10^{-5}$	2. 308 $\times 10^{-5}$	716. 8	120. 0	85728. 0	0. 00003
2	3. 955 $\times 10^{-6}$	8. 701 $\times 10^{-6}$	1. 353 $\times 10^{-5}$	529. 4	85. 0	45101. 0	0. 001
3	1. 113 $\times 10^{-6}$	3. 651 $\times 10^{-6}$	4. 040 $\times 10^{-6}$	290. 0	100. 0	29010. 0	0. 03
4	1. 113 $\times 10^{-5}$	8. 651 $\times 10^{-7}$	5. 130 $\times 10^{-6}$	23. 0	90. 0	2376. 0	0. 18
5	8. 707 $\times 10^{-7}$	1. 282 $\times 10^{-6}$	8. 907 $\times 10^{-7}$	7. 2	80. 0	488. 0	0. 05
6	1. 588 $\times 10^{-8}$	4. 199 $\times 10^{-9}$	6. 882 $\times 10^{-9}$	35. 0	80. 0	2864. 0	0. 065
7	1. 081 $\times 10^{-6}$	1. 187 $\times 10^{-5}$	1. 136 $\times 10^{-5}$	520. 0	125. 0	64275. 0	0. 00004
8	1. 617 $\times 10^{-4}$	1. 069 $\times 10^{-4}$	1. 063 $\times 10^{-4}$	720. 0	125. 0	89962. 0	0. 0055
9	3. 329 $\times 10^{-6}$	1. 928 $\times 10^{-6}$	1. 869 $\times 10^{-6}$	26. 3	95. 0	2498. 0	0. 001
10	1. 034 $\times 10^{-6}$	8. 007 $\times 10^{-7}$	7. 417 $\times 10^{-7}$	34. 7	75. 0	2617. 0	0. 08
11	5. 787 $\times 10^{-6}$	1. 414 $\times 10^{-7}$	5. 223 $\times 10^{-7}$	7. 3	55. 0	407. 0	0. 04

以细小的裂隙为主,所以 α^* 值大, K 值和 T 值小。补给区包气带厚度大,降水补给含水层的过程中在包气带与岩石发生作用,使水失去部分侵蚀能力;同时因地下水运动较慢,水与岩石接触的时间较长,也使水失去部分侵蚀性能,这些导致 $k_{(j)}$ 相对较小,径流区和浅埋区的含水层是隐伏的,有效厚度增大,埋深不大,没有包气带或包气带厚度很小,岩溶裂隙发育段充满水,地下水循环交替快,造成含水层裂隙岩溶发育, K 值、 T 值和 $k_{(j)}$ 值相对变大, α^* 值变小。在泉群为中心的排泄区,强烈的排泄使白云岩含水层岩溶发育,造成 K 、 M 、 T 值最大,矿物溶解速率常数 $k_{(j)}$ 值也大。

由西郊到东郊参数变化原因是:由东南到西北含水层由裸露到埋藏,有效厚度 (M) 逐渐增厚 (由 55 m→ 80 m→ 90 m→ 100 m→ 120 m);东郊为灰岩,西郊为白云岩,其它机理与上述情况类似,由此造成东郊的各参数值比西郊的小。

参考文献

1 曹玉清,胡宽容,张永祥. 岩溶化学环境水文地质学. 长春: 吉林大学出版社, 1994 72~ 90

2 张永祥,陈鸿汉. Numerical modeling of mineral dissolution kinetics processes in karst aquifers. 第十一届国际岩溶洞穴大会论文集,北京: 中国地质学会洞穴专业委员会, 1993 87 ~ 89.

3 Plummer L Niel. The mass balance approach chemical evolution of Hydrologic systems. American Journal of Science, 1988; 28 (2): 130~ 142

4 Mercado A. The Kinetics of Mineral Dissolution in Carbonate Aquifers, as a Tool for Hydrological Investigation. J Hydrology, 1975; 24 303~ 331

5 Francis. Groundwater Geochemistry and Calcite Cementation of the Aquia Aquifer in Southern Maryland. Water Resource Research, 1983; 19 (2): 545~ 558

(收稿日期 1995- 09- 19)

焦作矿区底板突水预报模型

陈朝阳 (煤炭科学研究总院西安分院 710054)

李德安 (煤炭工业部 北京 100713)

姜峰 王清龙 高建中 (焦作矿务局 454159)

摘要 选取对突水有影响的地质因素,如构造、矿压、构造裂隙、断层断距、断层至突水点距离、隔水层厚度、水压等为自变量,以突水点及未突水点的这些资料为基础,用数量化理论(I、II)的方法,将定性变量数量化,并参与计算,建立了焦作矿区底板突水的定量预报模型。经检验表明,所建模型可靠,可用于实际预测。

关键词 数量化理论 底板 突水预测 模型

中国图书资料分类法分类号 P641.461

作者简介 陈朝阳 男 57岁 高级工程师 水文地质 数学地质

1 引言

目前突水预报多是定性的,建立快速、定量的早期预报方法是本文的目的。

焦作矿区是典型的大水矿区,30多年来积累了丰富的突水点地质资料,它为建立可靠的突水预报模型提供了坚实的资料基础。

本矿区煤层底板突水主要来自石炭系第八层和第二层灰岩(简称八灰和二灰)、奥陶系灰岩(简称奥灰)3个含水层。其中二灰与奥灰含水层有较强的水

力联系,一般二灰水突出时都有奥灰水补给,所以在作突水预报时,将其当成一个类型,称作二灰突水类型。

八灰厚 6~10 m,距主要可采煤层二₁煤 20~40 m,是矿井主要充水含水层,其地下水位在+50~-250 m间。二灰厚 10~20 m,距二₁煤 70 m左右,有较强的富水性。

2 预报模型简介

本文建立突水预报模型所采用的方法是数量化

RESEARCH OF THE REACTION-TRANSPORTATION MODEL CONTROLLED UNDER THE DISSOLUTION AND PRECIPITATION OF CARBONATE

Zhang Yongxiang Xue Yuqun

(Earth Sciences Department of Nanjing University)

Cao Yuqing

(Hydrogeology and Engineering Geology Department of Changchun University of Earth Sciences)

Abstract The reaction-transportation model is established on basis of dissolution and precipitation reactions of calcite, dolomite and gypsum, the model consists of the reaction model which reveals the reaction processes of compositions as the time goes, the flow model which reveals the flow processes of water in the aquifer and the relation equation of chemical dynamic equation-flow equation. The reaction-transportation model is verified by the example in Jinan karst area. The reaction model is resolved with analysis method. The transportation model is resolved by the finite element method. The reaction rate constant and the hydraulics paramate are determined.

Keywords carbonate rocks; dissolution; precipitation; reactions-migration model