

# 基于水化学动力学方法的水文地质参数确定

黄 勇, 周志芳, 高正夏

(*河海大学 土木工程学院, 江苏 南京 210098*)

**摘要:** 利用天然地下水中各化学组分的迁移规律, 从矿物化学组分运移方程入手, 推导用化学动力学、化学热力学和地下水动力学表示的矿物吸附、溶解动力学方程, 并用化学指标表示渗透系数、导水系数的解析表达式。基于研究区的水质资料, 用水化学动力学方法能够求解含水层的水文地质参数, 将该方法应用于抽水蓄能电站厂房区含水层参数的确定, 并与压水试验法确定的参数进行对比, 从而验证该方法的有效性, 表明该方法具有广阔的应用前景。

**关键词:** 水化学动力学; 水文地质参数; 化学组分; 吸附; 溶解

**中图分类号:** P 64

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000 - 6915(2007)增 1 - 2988 - 04

## DETERMINATION OF HYDROGEOLOGICAL PARAMETERS BASED ON HYDROCHEMICAL KINETICS METHOD

HUANG Yong, ZHOU Zhifang, GAO Zhengxia

(*College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China*)

**Abstract:** The determination methods of hydrogeological parameters in the aquifer are mainly involved in pumping test, slug test, water-pressure test and numerical inverse analysis. A new method is developed to determine the hydrogeological parameters. According to transport law of each chemical component in natural groundwater, using transport equation of mineral chemical component, adsorption and dissolution kinetics equation of mineral are developed by the expression of chemical kinetics, chemical thermodynamics and groundwater dynamics. And the analytical expressions of hydraulic conductivity efficient and transmissibility coefficient are denoted by chemical indexes. Based on water quality of research area, hydrogeological parameters of aquifer can be determined by hydrochemical kinetics method. The method is applied to determination of hydrogeological parameters of aquifer in underground workshop area of some pumped storage power station. Furthermore, compared with results of water-pressure test, consequently, validity of the method is testified with wide application.

**Key words:** hydrochemical kinetics; hydrogeological parameters; chemical component; adsorption; dissolution

## 1 引 言

含水层水文地质参数的确定方法主要有抽水试验法<sup>[1]</sup>、微水试验法(slug test)<sup>[2]</sup>、压水试验法<sup>[3, 4]</sup>和数值反演法等<sup>[5]</sup>, 每种方法都有一定的适用性。例

如抽水试验主要应用于大型水源地的评价, 微水试验法主要应用于局部区域的水文地质参数确定, 压水试验法主要应用于水利水电工程持力层(抗水层)的确定, 利用研究区域的水位和流量观测资料, 可以应用数值反演法确定参数。通过长期工作实践和对水文地质蓄水构造实体的研究发现, 当具有一定

**收稿日期:** 2006 - 04 - 27; **修回日期:** 2006 - 08 - 18

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50579012)

**作者简介:** 黄 勇(1974 -), 男, 博士, 1999年毕业于石家庄经济学院(原河北地质学院)水文地质工程地质专业, 现任讲师, 主要从事地下水运动数值模拟和污染物运移模拟等方面的研究工作。E-mail: h\_yong38@163.com

化学组分的外源水入渗到岩土孔隙中时, 便构成了水-岩(多矿物)-气相互作用系统。因此, 在一个确定的水文地质单元内, 形成了重叠在一起的两种势场, 即反映渗流特点的渗流场和反映水中化学组分随水运动形成特点的化学势场。基于这一特点, 利用天然地下水中各化学组分迁移规律, 采用水化学动力学方法来求解含水层的水文地质参数。

## 2 矿物吸附、溶解动力学方程

组成矿物的化学组分或污染物随地下水在含水层中运移的过程中, 会发生各种化学反应, 如络合与离解、吸附与解析、溶解与沉淀和离子交换等, 这些反应对矿物组分的运移产生较大的影响, 考虑吸附与解析、溶解与沉淀化学反应的矿物组分运移方程为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div}(\mathbf{D}\text{grad}c_i) - \text{div}(\mathbf{v}c_i) + \sum_{k=1}^n R_{ik} + \sum_{j=1}^m F_{ij} \quad (1)$$

式中:  $c_i$  为  $i$  组分的浓度,  $t$  为时间,  $\mathbf{D}$  为弥散系数张量,  $\mathbf{v}$  为地下水流速矢量,  $R_{ik}$  为  $n$  个不同反应中第  $k$  个反应的第  $i$  组分吸附(解析)的产率,  $F_{ij}$  为  $j$  矿物中第  $i$  组分溶解的产率。

在岩溶和裂隙发育的岩体中, 水流速度较快, Pelect 数较大, 对流项占优, 式(1)中弥散项可以忽略不计; 同时由于矿物组分在迁移过程中具有吸附能力, 因此式(1)中的  $\sum_{k=1}^n R_{ik}$  可表示为

$$\sum_{k=1}^n R_{ik} = -\frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2)$$

式中:  $\rho_b$  为介质的密度,  $n_e$  为有效孔隙度,  $S$  为固体表明的矿物组分浓度。  $S$  和  $c_i$  可用等温吸附模型描述, 这里采用 Freundlich 模型:

$$S = K_d c_i^N \quad (3)$$

式中:  $K_d$  为常数。将式(2), (3)代入式(1), 并令  $N = 1$ , 则式(1)变为

$$R_{di} \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{v}c_i) + \sum_{j=1}^m F_{ij} \quad (4)$$

式中:  $R_{di}$  为阻滞因子, 且有  $R_{di} = 1 + \rho_b K_d / n_e$ 。

式(4)的  $\text{div}(\mathbf{v}c_i)$  项在流网系统  $\phi - \varphi$  ( $\phi$  为势函数,  $\varphi$  为流函数)中可用一维微分方程表示, 即  $\text{div}(\mathbf{v}c_i) = d(v_s c_i) / ds = c_i dv_s / ds + v_s dc_i / ds$  ( $s$  为沿流线方向上两等势线之间的距离)。当  $v_s$  为常数或者  $v_s dc_i / ds \gg c_i dv_s / ds$ ,  $\text{div}(\mathbf{v}c_i) \approx v_s dc_i / ds = v_s (dc_i / dt)(dt / ds) = dc_i / dt$ , 将其代入式(4), 可得

$$(1 + R_{di}) \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^m F_{ij} \quad (5)$$

根据相关研究结果<sup>[6, 7]</sup>有

$$\sum_{j=1}^m F_{ij} = \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (1 - \beta_j)] \quad (6)$$

式中:  $v_{ij}$  为  $i$  离子正反应中化学计量系数;  $k_j$  为正反应中可溶岩矿物单位表面积、单位体积溶液的化学反应速度常数;  $\beta_j$  为矿物溶解反应比率常数(或饱和指数),  $\beta_j = 1$  时, 溶解反应达到平衡;  $\beta_j < 1$  时, 溶解反应正向进行, 表明该矿物溶解;  $\beta_j > 1$  时, 溶解反应逆向进行, 表明该矿物沉淀。

由式(5), (6), 可得

$$(1 + R_{di}) \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (1 - \beta_j)] \quad (7)$$

式(7)即为用化学动力学、化学热力学和地下水动力学表示的矿物吸附、溶解动力学方程。

## 3 用化学指标表示的渗透系数方程

当第  $i$  组分在空间上沿流线由点  $A$  运移到点  $B$  时, 通过的距离为  $\Delta s_{AB}$ , 经过的时间为  $\Delta t_{AB}$ , 则地下水在此段的流速为  $\Delta V_{AB} = \Delta s_{AB} / \Delta t_{AB}$ 。假定在点  $A \sim B$  的范围内, 组成含水层矿物组分和水的化学性质及含水层的渗透性各处相同; 研究范围内的水文地球化学环境相同; 地下水流速为常数<sup>[8]</sup>。则式(7)可表示为积分形式(其中  $dc_i / dt = \Delta V_{AB} dc_i / ds$ ):

$$\int_{c_{iA}}^{c_{iB}} (1 + R_{di}) \Delta V_{AB} dc_i = \int_{s_A}^{s_B} \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (1 - \beta_j)] ds \quad (8)$$

由于  $\Delta V_{AB}$  为常数, 式(8)左边积分为  $(1 + R_{di}) \Delta V_{AB} d_{iAB}$ , 式(8)右边是较复杂的积分形式, 很难获得解析解, 但由于式中  $v_{ij}$  和  $k_j$  在确定的化学模型和化学作用下是常数, 而  $\beta_j$  为径流路径和时间的函数, 故可用微分方程数值解的梯形公式简化得到近似解:

$$\int_{s_A}^{s_B} \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (1 - \beta_j)] ds = \frac{1}{2} s_{AB} \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (2 - \beta_{jA} - \beta_{jB})] \quad (9)$$

将式(9)代入式(8), 可得

$$(1 + R_{di}) \Delta V_{AB} d_{iAB} = \frac{1}{2} s_{AB} \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (2 - \beta_{jA} - \beta_{jB})] \quad (10)$$

由达西定律可知:

$$\Delta V_{AB} = K_{AB} I_{AB} = K_{AB} \Delta h_{AB} / s_{AB} \quad (11)$$

将式(11)代入式(10), 可得用化学指标表示的渗透系数方程:

$$K_{AB} = \frac{s_{AB}^2 \sum_{j=1}^m [v_{ij} k_j (2 - \beta_{jA} - \beta_{jB})]}{2(1 + R_{di}) \Delta h_{AB} \Delta c_{iAB}} \quad (12)$$

( $c_{iB} > c_{iA}$ ,  $\beta_{jA} + \beta_{jB} \leq 2$ )

若已知含水层的厚度为  $b$ ，则导水系数可表示为  $T_{AB} = K_{AB} b$ 。

## 4 化学动力学参数的求解

### 4.1 离子活度

由于地下水中各种离子相互作用，一部分离子在反应中不起作用，一次必须对水中组分的实测浓度加以校正，校正后的浓度称为活度<sup>[9, 10]</sup>。活度与浓度的关系可表示为

$$a_{ij} = \gamma_i c_i \quad (13)$$

式中： $a_{ij}$  为与  $j$  矿物溶解并容纳  $i$  组分的离子活度； $\gamma_i$  为离子活度系数，每种离子的活度系数可用迪拜-休克尔方程来计算：

$$-\lg \gamma_i = \frac{A_1 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_1 r_i \sqrt{I}} \quad (14)$$

式中： $A_1$ 、 $B_1$  为与溶剂和温度有关的常数； $Z_i$  为离子的电荷数； $r_i$  为与离子水化学半径有关的常数； $I$  为离子强度，且  $I = \sum_i c_i Z_i^2 / 2$ ，由此可以计算出

离子的活度  $a_{ij}$ 。

### 4.2 饱和指数

饱和指数主要用矿物组分的活度和溶度积常数  $k$  来计算，常见矿物(方解石、白云石、石膏和岩盐等)的饱和指数可表示为

$$\left. \begin{aligned} \beta_c &= (a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}) / k_c && \text{(方解石)} \\ \beta_d &= (a_{Ca^{2+}} a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}) / k_d && \text{(白云石)} \\ \beta_g &= (a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}) / k_g && \text{(石膏)} \\ \beta_h &= (a_{Na^+} a_{Cl^-}) / k_h && \text{(岩盐)} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

## 5 实例计算

### 5.1 地层岩性及地下水特征

广东省惠州抽水蓄能电站厂房区地层岩性主要为花岗岩和混合岩，混合岩分布于近地表，厂房探洞以下主要为燕山四期中细粒、中粗粒花岗岩。岩矿分析主要矿物含量：钾长石 30%~50%，斜长石 20%~35%，石英 25%~35%，黑云母 1%~8%；化学组分为  $SiO_2$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $FeO$  等，与水和  $CO_2$  作用可以形成碳酸盐氯化物进

入水中，从而随水流一起迁移。厂房探洞高程为 246 m，岩体表现为弱风化，地下水类型为花岗岩裂隙水和少量的溶隙-裂隙水，降雨和上水库是其主要的地下水补给来源。

### 5.2 地下水化学特征

在厂房探洞的钻孔中共取了 8 组水样进行水化学特征分析，地下水取样点分布见图 1。水化学分析表明：厂房区地下水的主要化学成分有： $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$  以及游离  $CO_2$  和侵蚀  $CO_2$  等(见表 1)；由于取样点的不同，各种离子的含量并不相同，一般水样中各种主要离子的百分含量关系为  $Ca^{2+} > Na^+(K^+) > Mg^{2+}$ ， $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ ，具有类似碳酸盐地区地下水的一般特点，因此可以应用本文介绍的方法来求解厂房区含水层的渗透系数。

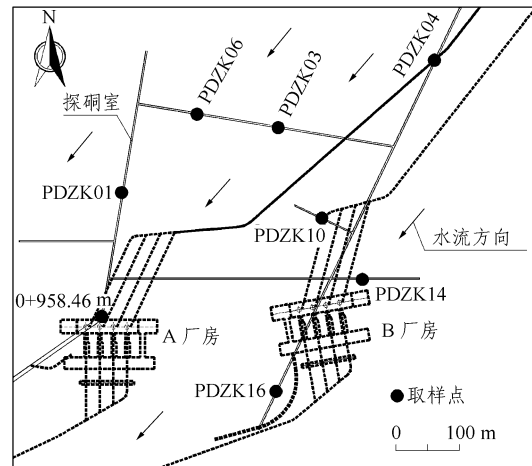


图 1 厂房区地下水取样点分布图

Fig.1 Distribution of groundwater sample points in workshop area

表 1 水质分析成果表

Table 1 Results of water quality analysis

编号	取样点	主要离子含量/(mg · L <sup>-1</sup> )						溶解气体/(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>	侵蚀 CO <sub>2</sub>	游离 CO <sub>2</sub>
1	PDZK01	22.92	33.84	2.17	3.34	3.82	142.84	53.92	0.00
2	PDZK03	24.10	39.81	2.90	5.02	5.72	171.41	61.80	2.79
3	PDZK04	23.28	46.18	2.90	4.18	22.90	164.69	59.38	2.79
4	PDZK06	23.02	31.85	2.41	3.34	1.91	144.52	52.10	2.79
5	PDZK10	27.75	41.80	3.14	3.34	20.99	174.77	63.01	2.79
6	PDZK14	27.78	32.24	1.69	4.18	7.63	195.65	57.55	2.79
7	PDZK16	27.75	31.05	1.93	4.18	0.95	157.97	56.96	2.79
8	0+958.46	29.07	44.19	1.21	3.34	10.49	181.49	65.43	2.79

### 5.3 计算结果分析

应用本文方法计算含水层水文地质参数时，主

要有以下步骤:

- (1) 计算与溶剂和温度有关的常数  $A_1$ ,  $B_1$  以及离子强度  $I$ ;
- (2) 计算离子活度系数  $\gamma_i$  和离子活度  $a_{ij}$ ;
- (3) 计算饱和指数  $\beta_j$ ;
- (4) 确定化学反应速度常数  $k_j$  和阻滞因子  $R_{dr}$ ;
- (5) 根据式(12)计算渗透系数。

利用厂房区探洞内 8 个取样点的水质资料, 计算了相邻取样点之间的渗透系数和导水系数, 其值是根据取样点 A 和 B 之间的所有离子计算出来的(式(12))。水文地质参数计算结果见表 2, 其中含水层的厚度为 125 m。

表 2 水文地质参数计算结果表

Table 2 Calculation results of hydrogeological parameters

计算点号	渗透系数 $K/(m \cdot d^{-1})$	导水系数 $T/(m^2 \cdot d^{-1})$
1-2	0.052	6.500
2-3	0.026	3.250
3-4	0.096	12.000
4-5	0.035	4.375
5-6	0.038	4.750
6-7	0.046	5.750
7-8	0.029	3.625
8-1	0.064	8.000
均值	0.048	6.030

为了验证本文方法的有效性, 通过钻孔压水试验资料也可以计算研究区含水层的水文地质参数, 压水试验值和渗透系数之间采用巴布什金公式计算, 计算得到渗透系数为 0.041 m/d, 导水系数为 5.125 m<sup>2</sup>/d。从表 2 中可以看出, 对于不同的 2 个取样点, 用本文方法计算的渗透系数差别较大; 在不同试验段, 用压水试验法得到的吕容值也相差较大, 表中 2 种方法计算的结果是对整个研究区域渗透系数的平均, 表明 2 种方法的比较是合理的。由以上分析可知, 在局部区域, 2 种方法计算结果差别较大, 但就整个研究区域来说, 2 种方法的计算结果吻合较好。

## 6 结 论

(1) 利用天然地下水中各化学组分的迁移规律, 从矿物化学组分运移方程入手, 推导了用化学动力学、化学热力学和地下水动力学表示的矿物吸附、溶解动力学方程, 并用化学指标表示了渗透系数、导水系数的解析表达式。

(2) 将水化学动力学方法应用于实际含水层的水文地质参数的计算, 并与压水试验法确定的参数进行对比, 验证了该方法的有效性, 具有广阔的应用前景。

## 参考文献(References):

- [1] 薛禹群. 地下水动力学[M]. 2 版. 北京: 地质出版社, 1997: 90 - 138.(XUE Yuqun. Groundwater dynamics[M]. 2nd ed. Beijing: Geological Publishing House, 1997: 90 - 138.(in Chinese))
- [2] 沈珍瑶, 谢彤芳. 确定含水层渗透系数的微水试验法[J]. 地下水, 1994, 16(1): 4 - 5.(SHEN Zhenyao, XIE Tongfang. Slug test of determining aquifer permeability[J]. Groundwater, 1994, 16(1): 4 - 5.(in Chinese))
- [3] 李金轩, 余修日. 低渗透裂隙岩体压水试验资料分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(9): 1 476 - 1 480.(LI Jinxuan, YU Xiuri. Analysis of constant-pressure well test data for low-permeability fractured rock mass[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(9): 1 476 - 1 480.(in Chinese))
- [4] 张祯武, 李兴成, 徐光祥. 利用定压力非稳定流压水试验求水文地质参数[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(15): 2 543 - 2 546.(ZHANG Zhenwu, LI Xingcheng, XU Guangxiang. Determination of hydrogeological parameters by water pressure test of steady-pressure and non-stationary flow[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(15): 2 543 - 2 546.(in Chinese))
- [5] 祁 涛, 张均锋. 某水电站坝址区三维渗流参数反演[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(20): 3 766 - 3 770.(QI Tao, ZHANG Junfeng. Inverse analysis of seepage parameters for dam foundation of a hydropower station[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(20): 3 766 - 3 770.(in Chinese))
- [6] MERCADO A, BILLINGS G K. The kinetics of mineral dissolution in carbonate, aquifers as a tool for hydrological investigation, I, concentration-time relationships[J]. Journal of Hydrology, 1975, 24(3): 303 - 331.
- [7] MERCADO A. The kinetics of mineral dissolution in carbonate, as a tool for hydrological investigations, II, hydrogeochemical models[J]. Journal of Hydrology, 1977, 26(4): 365 - 384.
- [8] 胡宽璐, 曹玉清. 碳酸盐地区水质和化学动力学模型研究[J]. 水文地质工程地质, 1993, 15(3): 35 - 40.(HU Kuanrong, CAO Yuqing. Study on water quality and chemical dynamics model in carbonate area[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1993, 15(3): 35 - 40.(in Chinese))
- [9] 朱文涛. 物理化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995: 31 - 42.(ZHU Wentao. Physical chemistry[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1995: 31 - 42.(in Chinese))
- [10] 陈绍炎. 水化学[M]. 北京: 水利电力出版社, 1989: 48 - 62.(CHEN Shaoyan. Water chemistry[M]. Beijing: Water Resources and Electric Power Press, 1989: 48 - 62.(in Chinese))