

Groundwater Chemical Kinetics and
Eco-Environmental Zonation

地下水

化学动力学与 生态环境区划分

曹玉清 胡宽榕 李振拴 著



科学出版社

www.sciencep.com

地下水化学动力学与 生态环境区划分

Groundwater Chemical Kinetics and
Eco-Environmental Zonation

曹玉清 胡宽琰 李振拴 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书突破传统的水文地质研究尺度,以水文地质蓄水构造(单元)实体为对象,建立耦合地质、水文地质、水文地球化学、生态环境条件综合模型的理论和表达形式;从三个层次逼近实体,将我国划分为不同等级的水文地质蓄水构造(单元),利用水文地质资料和水化学指标,定性和半定量地揭示其中含水层的富(透、导)水性的空间分布规律;研究单元内气-水-岩的相互作用,通过正、反演模拟,提出一套对水中物质形成的数值模拟理论和方法;利用耦合化学热力学、化学动力学与地下水动力学理论,研究水化学场、水动力场性质,建立地下水化学动力学理论和用化学指标表示的水文地质参数计算公式,实现水量、水质的预测评价;依据生态位理论、生物对某些元素的最适营养定律和中毒差异原理,研究单元内环境要素及组合,从元素丰缺与人类健康关系的角度,建立生态环境区划分模型,为生态环境建设治理提供依据。全书以逼近“实体”为目标,建立一套研究水文地质、水文地球化学、生态环境的新理论方法体系,为水文地质学科开辟一个新领域,实践证明具有很强的实用性。

本书可作为水文与环境地质专业研究生和大学高年级本科生的教材或参考书,也可供地质、水利、环境、城建、煤炭、冶金、矿山等相关专业的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地下水化学动力学与生态环境区划分 = Groundwater Chemical Kinetics and Eco-Environmental Zonation/曹玉清,胡宽璐,李振拴著. —北京:科学出版社,2009

ISBN 978-7-03-023208-3

I. 地… II. ①曹… ②胡… ③李… III. ①地下水-反应动力学②地下水-生态环境-区域规划 IV. P641.2 X321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 161403 号

责任编辑:周 炜 王志欣 / 责任校对:钟 洋

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 3 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 3 月第一次印刷 印张: 17

印数: 1-2 000 字数: 330 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

序

近年来,资源、环境与生态问题成为国内外研究的热点和难点。水资源作为社会经济发展的重要物质基础和不可替代的资源,更受到广泛关注,而水环境、水污染、海咸水入侵、水质恶化、生态环境恶化等诸多问题均与地下水水质密切相关。党中央和国务院提出在我国构建资源节约与环境友好型社会的重大战略决策,成为我们从事水资源、环境与生态工作人员的艰巨任务和重要使命,对地下水水质研究的迫切性更加凸显出来。

迄今,在地下水科学研究中,多采用水文地质学方法与水文地球化学方法等传统工作方法。为了更科学、系统地描述地下水赋存与流动的客观规律,该书作者突破了传统的水文地质研究领域和研究手段,从大区域入手,用系统学的理论和观点观察事物,结合水文地质条件、水文地球化学和生态环境,进行多学科交叉,形成了新的独立的理论体系。作者在传统水文地质研究的基础上,建立了集水文地球化学、化学热力学和化学动力学于一体的多重耦合模型,从地质构造和水文地质条件、水文地球化学反应-迁移-分异及生态环境条件分区三个层次逼近真实的自然条件;从一个全新的角度建立水文地质系统,为水资源和生态环境评价研究规划和发展提供了新的思路和方法。在此基础上,对水文地球化学这门学科进行了拓展,耦合了达西定律与化学反应定律,以离子活度和饱和指数这类化学指标建立达西定律的表达式,进而根据水化学资料确定水文地质参数,计算地下水的年龄。按此技术路线,不仅能拓展水文地球化学的应用空间,增加揭示地下水流真实情况的手段,而且使水文地球化学理论和水文学基础理论向前推进了一大步,形成了独具特色的地下水化学动力学理论体系。

该书作者结合我国的地质、水文地质及水文地球化学特征和生态环境,依据伯特兰德关于元素对生物生长的最适营养定律和施罗德对于生物中毒差异原理,以及生态位及其中适宜度、“三基点”理论,提出水文地质生态环境条件分区——生态环境条件不足带、适宜带和过量带,奠定了不同岩性和不同构造形成的水文地球化学分带理论基础,为水资源的合理开发利用与生态环境的全面建设提供了科学依据和研究方法。这对中共十七大提出的“建设生态文明”,无疑也提供了理论依据。

理论研究源于实践,用于实践,也在实践中得到检验。此理论体系形成于实际研究课题,也在实际应用中不断完善和得到检验,它应用于山东、河北、山西、吉林、大庆和准噶尔盆地等地的科研项目,均得到较好的效果。可见,这个体系集基础理论研究与实际应用例证于一体,理论严谨,实用性很强。

综上所述,该书作者创造性地将水文地质学、水文地球化学和生态环境基本理论结合起来,进行水资源与环境研究,开创了水文地质学科研究的新途径,所提出的由地质-水文地质-水文地球化学-生态环境多重耦合模型、水文地球化学分带理论和水化学动力学求参方法构成的地下水化学动力学与生态环境区划分理论和方法具有重要的学术理论意义和实用价值,达到国际先进水平。

该专著的作者曹玉清教授和胡宽璐教授四十余年来长期从事地下水动力学与水文地球化学的理论研究,先后承担了许多地下水资源环境问题的重大科研项目,解决了一系列重要的实际问题。该书就是他们长期研究的创新性成果的最新集成,集中体现了作者独创的基础理论,丰富的专业信息,严格的数理推导,大量的实例分析,内容全面,图文并茂,也反映出作者坚毅的科学态度、执著的创新理念、深厚的研究功底和真挚的敬业精神,是一本很重要的水文地质新著。我深信它能够在教学工作、科学研究和生产实际应用等方面,发挥重要的指导作用。

曹玉清、胡宽璐夫妇都是我的学生,我曾带领当时还是学生的曹玉清教授在1960年参加大庆石油会战,为寻找油田注水水源做出过贡献。两位教授治学态度认真严谨,工作作风刻苦踏实,给我留下了非常深刻的印象。胡宽璐教授已逝世,谨以此书纪念他的人生旅程:一位水文地质专家离我们而去,但留下了他的光辉著作给人们以启迪,也标志着我们所从事的水文地质事业是不朽的!

国务院参事、中国工程勘察大师
建设部建设环境工程技术中心主任



2008年7月于北京

前 言

资源、生态和环境问题是直接关系到民生的问题,特别是随着人类社会现代化进展,综合研究、规划水资源和生态环境协调发展,成为国内外研究的热点和前沿,其中许多问题都与水质有关。在对水环境研究时,如何将水文地质、水文地球化学与化学热力学、化学动力学及生态学基本理论有机地结合是解决上述问题的关键。

二十多年来,随着地下水科学研究的深入,我们在国家自然科学基金[48970150、49772160和49070156(承接张先起教授执行项目)]资助下,将地质、水文地质学、水文地球化学与化学热力学、化学动力学相结合,首先在碳酸盐地区,单斜式水文地质构造下,充分利用水质资料,获取更多水文地质信息成功之后,继续在硅、硅铝酸盐及松散岩类地区,不同水文地质构造下,对地下水资源(水量、水质)和生态环境进行综合研究,通过挂靠一个勘探单位,选取适合于研究方向深化和发展的实际问题,在生产实践中,对所研究的理论进行检验,使之进一步深化和发展。在项目结题全面总结的同时,形成地下水化学动力学与生态环境区划分的基本理论和方法体系。这个体系是在广泛实践基础上发展起来的,是作者多年从事水文地质和水文地球化学研究理论和实践的结晶。

地下水化学动力学与生态环境区划分应水资源与生态环境持续发展需要而产生。它从系统观点出发,以客观存在的水文地质实体(水文地质单元或蓄水构造)为对象,对于实存实体这一复杂事物,从空间尺度和时间跨度,以及组成事物结构的层次上进行研究,由此形成“一个实体三个层次”的对地下水资源(水质、水量)和生态环境综合研究的新思路、新途径。

首先应用水文地质学、水文地球化学、化学热力学、化学动力学、生态学基本理论,建立耦合地质、水文地质、水文地球化学、生态环境条件综合(多重耦合)模型及表述形式,突破传统水文地质研究尺度。

其次,建立地下水化学动力学基础理论,从水文地质学单元实体出发,水流场和水质浓度场是随空间和时间变化的,其动态参数都是空间和时间的函数。通过水动力场和水化学场形成分析,将地下水动力学与化学动力学耦合,建立地下水化学动力学基本理论和用化学指标表示的达西定律、裘布依公式及水文地质参数(K 、 T 、 U 、 V 、 t)计算公式,为充分利用水质资料确定水文地质参数开辟新的途径,为水量、水质和水环境的评价奠定理论基础,通过在山东、河北、山西、吉林、大庆、准噶尔盆地等多个单元的应用实践,不仅补充了勘察资料获取评价参数的不足,而且具有经济实用效果。

第三,生态环境区划分的研究,以综合模型为基础,运用生物生长、生存和发展环境的生态位及其中适宜度,“三基点”理论,与元素对生物和健康影响的伯特兰德生物最适营养定律和施罗德关于元素对生物中毒差异原理,将水文地球化学环境从人类健康角度分为元素含量不足带、适宜带和过量带,进一步讨论了三个带分别对应的水文地球化学环境条件和地方病分布规律,对于水资源保护和生态环境治理建设具有理论推广和应用价值。

本书共分6章:第1章主要阐述了地下水化学动力学与生态环境区划分建立的理论基础、研究目标、内容和发展过程,由胡宽谔执笔;第2章通过水文地质蓄水构造级、区带划分,建立耦合地质、水文地质、水文地球化学、生态环境区划分综合模型及表达形式,由胡宽谔、曹玉清、李树林等执笔;第3章融合水文地球化学-化学热力学基本理论进行水化学成分形成及数值模拟研究,由曹玉清、胡宽谔、张玉良等执笔;第4、5章对地下水化学动力学基本理论进行论述,建立用化学指标表示的水文地质参数计算公式及其应用,由胡宽谔、曹玉清、李振拴、侯玉新等执笔;第6章介绍水文地质生态环境模型的理论基础,由曹玉清、胡宽谔执笔。其中3.2.3节主要表达张先起先生项目的研究思想,并以此作为纪念!

全书由胡宽谔、曹玉清统稿,曹玉清校审定稿,胡文晟、梁煦枫完成稿件打印等,冯波完成书稿整理、制图和校核。

本书在国家自然科学基金资助下,受到基金委的关注,得到吉林大学(原长春科技大学)科研处、山西煤田水文地质229队、离石地区五县防疫站、吕梁地区水利局、山西省原地矿厅环境处、山西省煤炭工业局地质处、吉林省第一水文地质工程地质勘察院、乾安县防疫站的领导和有关人员及本院系同仁们的帮助和支持,在此诚致衷心谢意!

在本书工作和撰稿中,陈梦熊院士、王秉忱大师、卢耀如院士给予热情关心和支持;在数学模型和公式推导中得到杨天行教授、邓本让教授的指导和帮助;李俊亭教授、王文科教授提出修改意见;曹剑峰、赵勇胜、杨悦锁、肖长来、梁秀娟等对本书的出版给予真诚的支持和帮助,诚致谢意!

此外,在项目进行期间,硕士毕业生李苍松、张文兵、钱天伟、刘春国、李旭东、吕斯濠、邹友琴等与本科毕业生刘星、胡元鑫、徐慧、徐健等及之前各届毕业生均为此项研究做过大量基础工作,谨致谢意!

由于作者水平有限,书中难免有疏漏及不足之处,衷心希望读者批评指正!

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 地下水化学动力学与生态环境区划分的基本内容	1
1.1.1 地下水化学动力学的定义	1
1.1.2 地下水化学动力学原理建立的基础和研究范围	1
1.1.3 建立地下水化学动力学的基本理论	5
1.1.4 地下水化学动力学原理的基本假设	6
1.1.5 建立生态环境区划分的基本理论	6
1.2 地下水化学动力学与有关学科的关系	7
1.2.1 与水文地球化学的关系	7
1.2.2 现代水化学理论	7
1.2.3 地下水动力学	7
1.2.4 地下水化学动力学与其他学科的关系	8
1.3 地下水化学动力学的研究思想、原理和方法	8
1.4 学科发展的简况	10
1.4.1 以水力学指标表示的渗流理论阶段	10
1.4.2 以化学指标表示的渗流理论的建立和发展	12
1.4.3 蓄水构造区内生态环境研究进展	14
第 2 章 水文地质蓄水构造级、区带划分及其水资源分布特点	15
2.1 我国水文地质实体——水文地质单元或水文地质蓄水构造划 分的基础	15
2.1.1 I 级水文地质蓄水构造区	15
2.1.2 II 级水文地质蓄水构造区	17
2.1.3 III 级水文地质区带的划分	22
2.1.4 IV 级水文地质蓄水构造的划分	23
2.2 离石—柳林地区蓄水构造的分级研究	24
2.3 典型地质和水文地质系统模型的表示	32
第 3 章 地下水化学热力学-水文地球化学模型	35
3.1 地下水化学热力学-水文地球化学理论基础和实践	35

3.1.1	水文地球化学反应-迁移-分异模型	35
3.1.2	水文地质单元内水化学类型形成某些机制问题的探讨——以辛安泉 域潞安矿区为例	43
3.1.3	离石—柳林地区碳酸盐岩含水层水化学特点及分布规律	46
3.1.4	离柳矿区黄土对几种常规离子的吸附规律	51
3.2	化学热力学和质量迁移的计算	55
3.2.1	地下水水质地球化学模型的发展	55
3.2.2	地下水中络合物的计算机模拟	60
3.2.3	浅层高氟苏打水形成的热力学模式探讨	64
3.2.4	水文地球化学综合模型的数值模拟——以大同麻峪口地区为例	85
3.2.5	模拟技术概化条件应遵循的原则	95
3.2.6	浅层地下水中 CO_2 分压 p_{CO_2} 的分布和成因讨论	100
3.2.7	水文地质蓄水构造内地下水中 p_{CO_2} 的确定	104
第4章	地下水化学动力学基本理论	109
4.1	地下水化学动力学基本理论基础	109
4.1.1	渗流和水化学势场的特点及关系	109
4.1.2	化学指标表示的达西定律	115
4.1.3	水化学指标表示的裘布依公式形式	124
4.2	水文地质条件评价和地下水资源确定(以太原市东山区为例)	134
4.2.1	区域水文地质条件定性定量评价	134
4.2.2	区域“奥灰”含水层的水量评价	145
4.3	区域水质评价及预计——以淄博市周村北部地区为例	154
4.3.1	水化学场特点	154
4.3.2	水质模型及求解方法的简述	156
4.3.3	本区 Cl^- 、 NO_3^- 的计算和预计	160
第5章	水文地质条件定量评价和含水层富水性的预测	165
5.1	太原市西峪煤矿的水文地质问题研究	165
5.1.1	西峪煤矿地质及水文地质概况	165
5.1.2	峰峰组岩溶含水层水化学指标及其分布特点	168
5.1.3	研究区水动力场和水化学场特征	176
5.1.4	水文地质参数计算	179
5.1.5	西峪煤矿区水文地质条件的定量评价	182
5.1.6	西峪煤矿区天然涌水量和矿坑突水量预测	187
5.2	煤层气水文地质研究的理论和方法——以沁水盆地南部 煤层气区为例	190

5.2.1	煤层气最佳靶区确定的理论基础	191
5.2.2	山西组砂岩含水层水文地球化学环境	193
5.2.3	HCO ₃ -Na 型水成因和最佳勘察区的确定	199
5.2.4	寻求煤层气高产井区的理论和方法	204
第 6 章	蓄水构造区内生态地质环境模型	215
6.1	蓄水构造区内生态地质环境区划分的理论基础及实践	215
6.1.1	生态位理论的概述	215
6.1.2	Bertrand 定律和 Schroeder 理论及推广	218
6.1.3	松散岩层为主的蓄水构造生态环境区	223
6.1.4	以浅层基岩含水层为主的蓄水构造生态环境区	237
6.1.5	元素在水中存在形式与人体健康的关系	241
6.2	环境质量综合评价及预测	248
6.2.1	离石—柳林矿区环境质量综合评价	248
6.2.2	矿区三氮污染的环境质量预测评价	252
参考文献		257

第1章 绪 论

地下水化学动力学与生态环境区划分是在三个国家自然科学基金资助下,经过二十多年的科学研究实践和工作检验、修改补充,逐渐形成的一门多学科交叉的地质学科新分支。

1.1 地下水化学动力学与生态环境区划分的基本内容

1.1.1 地下水化学动力学的定义

地下水化学动力学是地质学的一个新分支。含有一定化学组分的外源水,当即将进入岩(土)空隙时,便构成水 $\rightleftharpoons$ 气 $\rightleftharpoons$ 岩(多矿物)相互作用的系统,地下水化学动力学主要研究进入岩(土)空隙的地下水在含水层中聚集和运动的基本规律,地下水沿径流路径上进行水-岩相互作用,即矿物的溶解与沉淀、氧化与还原、吸附与交替、成络与配位等作用,以及水中组分沿径流路径发生迁移、积累和分异。

在上述定义中,表达了如下几个问题:

(1) 地下水化学动力学是属于地质学范畴的一个新分支。

(2) 地下水是整个水循环系统内的一个环节,它与“具有一定化学组分的外源水”相互联系,组成了整个水循环系统。所谓“外源水”,常见为大气降水和地表水,它们各自具有“一定的化学组分”。

(3) 地下水化学动力学研究对象,就狭义而言,是研究水 $\rightleftharpoons$ 气 $\rightleftharpoons$ 岩(多矿物)构成系统内,水在多孔介质中运动的规律及其在运动路径上与岩石发生各种化学作用形成不同化学组分的特点和规律,而不是在大气圈中水 $\rightleftharpoons$ 粉尘 $\rightleftharpoons$ 气(及其他气体)系统和地表水 $\rightleftharpoons$ 岩 $\rightleftharpoons$ 气系统。这样便界定了地下水化学动力学的大范围。

1.1.2 地下水化学动力学原理建立的基础和研究范围

1. 渗流场的组成

当外源水进入到岩(土)空隙中组成的水动力场内,水沿径流运动的过程中,一方面使水随径流路径变化进行水量的聚集;另一方面,水在多孔介质内沿径流路径运动的同时,还与组成含水岩层的多种矿物进行各种化学作用,使水中的物质组分浓度(或矿化度)随径流路径的增加而变大。可见含水层中地下水的水量和水质,

是水在多孔介质内运动的过程中同时形成的,因而两者是重叠在一起、联系紧密的事物。

所以,构成地下水在多孔介质中运动的水动力场,以及运动着的水与岩石(多矿物)相互作用所构成的水化学场组合在一起,便是现在所理解的渗流场。

2. 水动力场的基本概念和特点

既然渗流场是由水动力场和水化学场重合在一起组成的,以下对其基本特点进行对比研究。

在水动力场内,表示水动力场重要特点的指标是,水动力场中任意点水压(或水位),根据流体力学中压力与高度的相应性(阿尔菲雷也夫,1955),则场内任意点处静压力为

$$H = Z_0 + \frac{P}{r} \quad (1.1)$$

然而,多孔介质内的地下水流毕竟是流动的,在水力学中,任意点的水头用伯努利方程式来表达;因为渗流也可看成是连续水流,所以渗流中计算的水头,自然也可用伯努利方程来表示

$$H = Z_0 + \frac{P}{r} + \frac{V^2}{2g} \quad (1.2)$$

式中, H 为渗流水头或静水头, m ; Z_0 为计算点到基准面的高度, m ; P/r 为计算点的压力高度, m ; V 为地下水的渗透速度, m/s ; g 为重力加速度, m/s^2 。

通常,地下水的渗透速度很小,故式(1.2)中的 $V^2/2g$ 项与其他两项比较可以忽略不计(薛禹群,1986),所以渗流水头实际上可用测压(静)水头计算。

$$H = Z_0 + \frac{P}{r} \quad (1.3)$$

式(1.3)与式(1.1)表达的形式相同,其所表达的物理含义如图 1.1 所示。

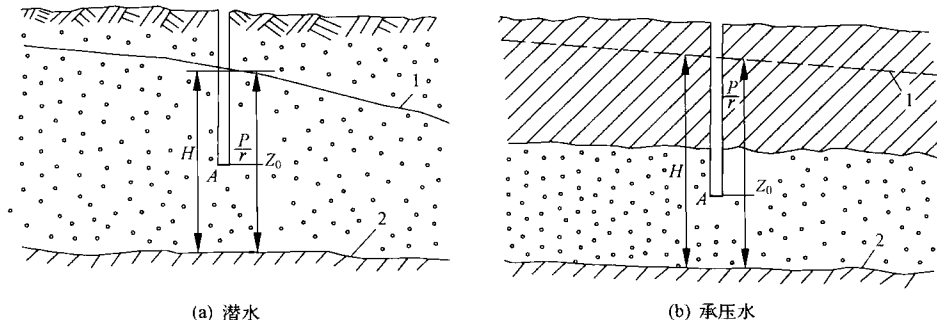


图 1.1 渗流水头计算示意图

1. 降落曲线; 2. 基准面(此面与隔水层面重合); A. 计算点

地下水在空隙中顺流向运动,因水与空隙壁之间的摩擦产生损失,使水头沿流向不断下降,所以潜水水面或承压水的压力面,总是带有一定坡度的曲面,曲面与沿流向方向的剖面相交的曲线称为降落曲线[图 1.1(a)],与水力学中的水头线相当,潜水降落曲线又称浸润曲线;而承压水的曲线称为压力曲线[图 1.1(b)]。

降落曲线的坡度用水力坡度表示,其方向与地下水流向一致,而大小等于单位路径上的水头下降值

$$I = \frac{H_1 - H_2}{s_1 - s_2} = -\frac{\Delta H}{\Delta s} \quad (1.4)$$

式中, I 为水力坡度(无量纲); $\Delta H = H_1 - H_2$ 为降落曲线上相邻两点的水位差, m; $\Delta s = s_1 - s_2$ 为相邻两点间的渗透路径, m。

若令 Δs 无限小,并取极限时,则可得到一点水力坡度值为

$$I = -\frac{dH}{ds} \quad (1.5)$$

式中,负号表示 H 随 s 的增大而下降。

在渗流场内,按水力学绘制流线的方法,可绘制出某一瞬间与渗透流速相切的曲线,则为渗流的流线;将渗流场中水头(位)相等点连接在一起的曲线为等水头(位)线。流线和等水头(位)线具有的重要性质如下:

(1) 流线和等水头(位)线处处正交;许多流线和等水头(位)线组成的正交网格称为流网;而流网可以形象的反映水面或压力面的形态,从而也反映出渗流场内水动力场的形态。

(2) 由流线组成的曲面为流面;由等水头面组成的曲面称为等水头面。流面具有隔水性,而等水头面具有透水性。

3. 水化学场的基本概念和特点

对水化学场的研究与水动力场一样,首先研究和时间不发生关系的现象;化学热力学研究的主要内容是化学反应方向及进行的程度,而不研究化学反应的速度,但所研究的化学反应方向和化学反应进行的程度是水在地质体内,即地下水在岩石空隙内运动过程中进行的,它与“纯”化学意义的化学热力学有区别,故称为地下水化学热力学。在水化学场中表示其重要特征的是任一点处组分 i 的活度(a_i)或浓度(c_i);从水力学观点看,它有位置的含意而无压力的内涵,所以水化学场内活度变化若用等式表示,则公式形式为

$$a_i(c_i) = Z_0 \quad (1.6)$$

式中, $a_i(c_i)$ 为水化学场中 i 组分活(浓)度, mol/L; Z_0 为水化学场中某点到基准面的高度, m。

但是地下水中不是无限制地溶解 j 矿物和容纳其他矿物溶解贡献的 i 组分,

而是受 j 矿物溶解的溶度积规则制约。所以要结合水文地质实体(或单元)内的具体情况,以代表性矿物 j 制约溶解和沉淀方向、反应进行程度及水化学类型变化的饱和指数 β_j ,作为制约水是否能继续溶解 j 矿物和容纳其他矿物溶解贡献的 i 组分,所以水中 i 组分的多少,是受矿物 j 的饱和指数 β_j 制约的,因而若写成更为一般的形式,则可将 j 矿物制约水中 i 组分的活(浓)度记为 a_{ij} 。水化学场内 j 矿物制约的 i 组分活度,是随空间变化而变化的;水化学场中的化学组分 i 是地下水沿含水层空隙内运动过程中与组成岩石的矿物相互进行化学作用而成的,所以沿径流方向(即流向)水中物质成分逐渐增大,活(浓)度沿径流方向的变化,可用活(浓)度梯度表示

$$J_{a_{ij}} = \frac{a_{ijA} - a_{ijB}}{s_A - s_B} = \frac{\Delta a_{ijAB}}{\Delta s_{AB}} \quad (1.7)$$

式中, $J_{a_{ij}}$ 为水化学场内 j 矿物制约的 i 组分的活度梯度,它表示在单位路径长度范围内, j 矿物制约 i 组分的增量,其变化最大方向与地下水的流向一致,由于 i 组分在此方向增大,所以此值是正号, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{m})$; Δa_{ijAB} 为径流方向(流线)上任意两点 A 、 B 处 j 矿物制约 i 组分的活(浓)度差, mol/L ; Δs_{AB} 为径流方向上任意两点 A 、 B 之间的距离, m 。

同样,若 Δs_{AB} 无限变小并取极值时,则可获得任一点活(浓)度梯度为

$$J_{a_{ij}} = \frac{da_{ij}}{ds} \quad (1.8)$$

在水化学场内,将 j 矿物制约的 i 组分活(浓)度相等的点连接起来的线称为 i 组分活(浓)度等值线,和流线构成的网称为“物流网”。同水动力场的性质一样,物流线与组分活(浓)度等值线处处正交;等活(浓)度面具有透物性,而物流面具有阻隔物质通过性。 j 矿物饱和指数 β_j 与 a_{ij} 具有相似的特点,所以由 β_j 等值线和与其正交的流线构成的网,与前面的水流网和物流网的性质一样,故略。

依据前述水动力和水化学场异、同的要点,归纳如下:

(1) 用水力学指标(H 和 h)表示的水动力场和用化学指标(β_j 和 a_{ij})表示的水化学场,皆具有随空间而变化的性质,按式(1.3)和式(1.6)还具有势函的性质。

(2) 两类势场皆可用等值线图的方法,研究势场性质和所反映的性质、水文地质条件。不过水压(或水位)等值线图,可反映水面形态或水压分布的情况。而化学组分活(浓)度等值线图,只能反映研究区内组分浓淡分布的情况,以及制约化学反应特点的地质、水文地质条件,不反映地下水水面的形态和承压水含水层内水压分布的情况。

(3) 在水文地质实体内,由式(1.5)和式(1.8)可知,地下水在岩石空隙内运动时,因受孔壁摩擦阻力作用消耗能量,所以从补给区至排泄区或深埋区,水压(位)值随路径增长(或埋深增加)而降低,主要是由物理作用造成的;在同方向上,因

水 $\rightleftharpoons$ 岩(多矿物) $\rightleftharpoons$ 气相互作用, j 矿物溶解于水的 i 组分活(浓)度及 β_j 值随径流路径的增长(或埋深的增加)而增大,则是径流路径上化学作用形成的。

(4) 若要较好地反映渗流场的基本性质和特征,可用水动力场和水化学场同时表示;仅用水动力场或水化学场表示,均不能全面、正确地反映渗流场的基本性质;因为两类指标表示的渗流场,它们的相同点和相异点是相互补充的。所以在研究水文地质实体内的质和量问题时,均须用两类势场来研究渗流场。

(5) 需要建立多重耦合模型新理论。由于本学科是将包括化学热力学和化学动力学在内的化学平衡模式与包括水文地球化学和地下水动力学在内的水文地质学耦合,而且是以客观存在的水文地质实体(单元)为研究对象,所以在水文地质实体(单元)内的水化学场中,选取哪些矿物作为代表性矿物 j 和与之对应的组分 i ;水文地质实体(单元)内的水文地质和水文地球化学区带如何划分,与代表性矿物及其指标之间有何关系;各水文和水化学区带基本地质、水文地质、水文地球化学特征如何及主要化学反应是什么;分带指标有哪些及如何确定;实体内各区带 j 矿物饱和指数 β_j 和与之对应的 i 组分活(浓)度的物理化学含义等,即是本学科研究的基本内容之一。为此,要求建立反映水文地质实体(单元)内的地质、水文地质、水文地球化学、化学热力学基本理论融合在一起的多重耦合(或综合)模型及新的水文地球化学理论,它是地下水化学动力学建立的基础之一,也是将化学热力学理论与水文地质学理论融合起来的必要步骤,这些将是本学科应该完成的一项重要任务。

1.1.3 建立地下水化学动力学的基本理论

从前面定义可知,水文地质实体内的地下水在含水层岩(土)空隙中运动、聚集过程中,还溶解组成岩层的矿物而形成水中的物质组分。虽然含水层中的地下水运动较为缓慢,但毕竟是运动着的水。

众所周知,在水动力场中研究地下水在多孔介质中的运动规律,是用水力学指标(H 或 h)表示的达西定律定量地确定水的渗透作用。按 Пыхачев(1961)的定义:液体或气体(或气化液体)在多孔或裂隙介质中运动的现象(渗透现象)称为渗透。

而在水化学场中研究水中化学组分的运动规律,至今国内外尚无这方面的研究报道。对此,首先需要建立多孔介质中 j 矿物和对应的 i 组分在水中运动的规律,是否可以用前述的水化学指标推演建立用化学指标表示的达西定律,用化学指标表示计算水文地质参数的公式,用化学指标表示的裘布依公式等地下水化学动力学的基本理论。由此思路出发,将化学动力学理论与地下水动力学、水文地球化学及水文地质学理论耦合起来,使化学动力学理论转变为地下水化学动力学理论,这将是本学科的另一项重要任务。

另外,通过实例,研究水文地质实体内水动力场和水化学场的基本特点,反映的地质、水文地质和水文地球化学特征,以及两类场间的关系,也是该学科的一项任务。

综上所述,对于“渗透”的定义应全面理解为:液体或气体在多孔或裂隙介质中运动并同时进行某些化学作用,使水中组分发生改变的现象。

1.1.4 地下水化学动力学原理的基本假设

任一学科的建立,均需进行必要的简化和假设,根据以上所述的情况,对该学科假设如下(曹玉清,胡宽裕,1994):

(1) 含水层中组分的活(浓)度 a_{ij} 在流线方向上的变化,是在无“天窗”和无越流进行物质补充的正常地质条件下,在承压含水层内进行的。

(2) 如果在径流路径上不存在化学反应,仅是离子半径、离子电位和电价等内在特性决定随水迁移,因离子迁移快慢差异出现水化学类型的水平和垂直分带现象,则迁移物质的总量不应有变化。实际上水的矿化度和某些组分的含量,随径流路径或埋深的变化而变化(增大或减少),这就表明在径流路径上存在使水中物质组分发生变化的化学反应。

(3) 鉴于水中组分随径流路径的增长或埋深的增大而变化的事实,虽然具体的离子成分有升高或降低的现象,但总矿化度是增加的,因此把组分 a_{ij} 随路径变化及水流看成单向增减的过程,可简化为“活塞流”。

(4) 将水中化学组分随路径或埋深而变化的过程,看成是水中物质“示踪”过程的一种形式,其过程和结果与同位素的效应类似,主要表现如下:水放射性同位素含量,具有随时间增长按衰变规律减少的性能,这种变化可用一定模型和衰变方程定量确定,从而获得某些水文地质信息。水中物质的绝对含量具有随径流路径或埋深增大而增高的性能,是按确定的化学反应规律而变化,可按一定化学反应模型,用化学热力学和化学动力学方程定量确定,亦可获得某些水文地质信息。这种把水中物质随径流路径而变化的过程看成是“示踪”过程的一种形式,与美国学者 Mercado 和 Billings(1975)的看法是相符的。

1.1.5 建立生态环境区划分的基本理论

在水文地质实体内,生(动、植)物生长和人群健康与周围环境、水土中元素含量密切相关。在理论上引进生态位及其中的适宜度、三基点理论(李自珍等,1998),结合地质、水文地质和水文地球化学条件确定生物生存和发展的环境条件;用 Bertrand 关于元素对生物最适营养定律和施罗德(1979)关于生物对某些元素中毒阈限效应理论研究元素对生物生长和人体健康的正、负效应,从而由环境和元素丰、缺两个方面建立生态环境条件划分的理论基础及方法。提出大气、水、土及

生态环境的环境质量综合评价原则和方法。

1.2 地下水化学动力学与有关学科的关系

学科的发展和创立,既要适应时代生产和经济发展的需要,也要分析研究前人的经验、教训和研究成果。因此地下水化学动力学,必然与许多其他学科存在着联系,仅摘要简述之。

1.2.1 与水文地球化学的关系

我国的水文地球化学的理论,多是20世纪50年代从苏联引进的,所以至今在我国水文地质界,仍然是这种理论占优势。该理论基础是以离子半径(R)、电价(Z)及离子电位($w=Z/R$),结合具体地区的地质地貌、构造及水文地质条件,研究水中物质来源及水化学类型变化原因的理论体系,原苏联比契叶娃(1981)的《水文地球化学》较为完整地反映了这种学术思想。

在我国地质调查和勘探实践中,应用这种理论解决工作中的实际问题达50年之久,原苏联的实际应用也有100多年,在东欧及亚洲一些国家也应用了这种理论,说明它还有存在的意义。但这种理论以定性分析为主,重视岩样模拟实验,运用化学基础理论进行必要计算和定量评价指标较少,以化学基本理论和定律为基础的计算机模拟当时还未提上日程。但将此理论做适当修改和补充,即可作为我们建模的基础之一。

1.2.2 现代水化学理论

现代水化学理论是以物理化学基本原理为基础,化学基本定律和化学反应为主线,研究溶液中酸与碱、溶解和沉淀、氧化和还原、交替与吸附、络合物与配位理论,用化学热力学理论构成化学元素平衡模式,其中联系某些地质和水文地质问题,有些问题则用化学动力学解决。这方面具有代表性的著作是斯塔姆和摩尔根(1987)编著的《水化学(天然水体化学平衡导论)》。

这方面的理论虽然运用化学基本理论和运算较强,但与地质和水文地质条件联系尚少。因而对于这种理论进行适当的地质、水文地质和水文地球化学方面的改进和补充,同样可以作为我们建模的一种理论基础。

1.2.3 地下水动力学

地下水动力学是用水力学指标研究多孔介质中的地下水运动规律,自1856年建立了水力学指标的达西定律之后,近150年来经几代人的努力,在水工建筑物和其下的地下水运动、渠道、水井油气、井液、气体运动的理论,以及开采量的确定和