

水-岩相互作用的 地球化学 模拟理论及应用

文冬光 沈照理 钟佐燊 著



中国地质大学出版社

登录号	124399
分类号	D59
种次号	026

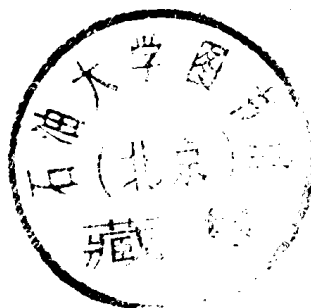
水-岩相互作用的地球化学模拟 理论及应用

文冬光 沈照理 钟佐荣 著

5440/21



石油0114995



中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

水-岩相互作用的地球化学模拟理论及应用/文冬光,沈照理,钟佐荣著. —武汉:中国地质大学出版社,1998.12

ISBN 7-5625-1339-2

I. 水…

II. ①文… ②沈… ③钟…

III. 水-岩作用-地球化学模拟-理论及应用

IV. P. 64

出版发行 中国地质大学出版社(武汉市喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 贾晓青 责任校对 徐润英

印 刷 中国地质大学出版社印刷厂

经 销 湖北省新华书店

开本 787×1092 1/16 印张 6 字数 154 千字

1998 年 12 月第 1 版~ 1998 年 12 月第 1 次印刷

定价:15.00 元

ISBN 7-5625-1339-2/P·491

前 言

水-岩相互作用几乎涉及到地质学的各个方面,是地质科学的重要研究领域。而地球化学模拟则是人们更好地理解水-岩相互作用的有用工具。地球化学模拟技术形成于60年代,在近30年内,地球化学模拟技术得到了迅速的发展。在美国、加拿大、英国和荷兰等国家,地球化学模拟技术已成为解决许多涉及水-岩相互作用的地质和水文地质问题的一种常用方法。地球化学模拟研究在我国还很薄弱,基本上还没有自己的软件,模拟技术的应用研究也还不多见。在国内,目前还没有一本专门介绍这方面知识的书籍,我们编写本书的目的在于抛砖引玉,使地球化学模拟技术在我国得到发展和推广。

《水-岩相互作用的地球化学模拟理论及应用》是前地质矿产部重点学科生长点项目“水-岩相互作用研究”的部分研究成果。在本书编写过程中,我们重点注意以下几方面:①不同于一般教科书,本书只简要介绍了在地球化学模拟中一些常用的基本概念,重在便于读者实际应用,而不在理论上做详细的讲解;②应用研究部分主要介绍我们近期的一些成果;③为便于读者实际应用,我们在书末附录了一些常用矿物、气体、水溶组分的热力学参数等资料。

在本书的完成过程中,除参考了有关公开出版的论文和书籍外,还查阅了大量的研究报告和资料。我们特向有关的作者和单位表示深深的谢意。

目 录

第一部分 水-岩相互作用的地球化学模拟的理论基础及研究现状	(1)
第一章 水-岩相互作用的地球化学模拟的理论基础	(1)
1.1 化学物种	(2)
1.2 热力学参数	(2)
1.3 质量作用定律和平衡常数	(2)
1.4 溶度积常数与饱和指数	(3)
1.5 离子络合理论	(4)
1.6 活度系数	(4)
1.7 守恒定律	(6)
1.8 地球化学模拟的数学表示	(7)
1.9 地球化学模拟的数值求解方法	(8)
第二章 地球化学模拟的研究现状	(10)
2.1 正向地球化学模拟	(10)
2.2 反向地球化学模拟	(12)
2.3 水文地球化学模拟	(13)
第二部分 水-岩相互作用的地球化学模拟应用研究	(15)
第三章 我国油田水化学形成作用研究	(15)
3.1 油田水化学基本特征	(15)
3.2 油田水分类	(19)
3.3 我国油田水化学形成作用研究	(20)
3.4 讨 论	(28)
第四章 河南省泌阳碱矿成因的地球化学模拟	(29)
4.1 前 言	(29)
4.2 地质背景	(29)
4.3 泌阳碱矿成因现有观点及分析	(30)
4.4 泌阳碱矿成因的水-岩相互作用地球化学模拟	(31)
4.5 结 论	(36)
第五章 地下水中锶的水文地球化学行为及其地球化学模拟	(37)
5.1 前 言	(37)
5.2 锶的地球化学特性	(37)
5.3 地下水中锶的分布特征	(38)
5.4 地下水中锶的富集条件分析	(39)

5.5 地下水中锶的地球化学模拟.....	(47)
5.6 总 结.....	(50)
第三部分 讨 论	(51)
参考文献	(54)
附表 1 常用矿物、气体和水溶性组分的热力学参数	(58)
附表 2 常见反应的热力学数据	(78)
附表 3 Pitzer 系数	(84)

第一部分 水-岩相互作用的地球化学

模拟的理论基础及研究现状

水-岩相互作用的地球化学模拟是处理水-岩相互作用系统中水和矿物（包括有机物、气体）之间及水本身在不同环境条件下所发生的各种地球化学作用的一种有力工具。它的前身可追溯到化学平衡模拟研究。最早对天然水体进行模拟研究的是 R. M. Garrels 和 M. E. Thompson, 他们在 1962 年建立了海水离子络合模型^[1]。1967 年, R. M. Garrels 和 F. T. Mackenzi 在其论文中用观测到的水化学资料建立了旨在解释花岗岩风化作用的多个水-岩反应, 这是反向地球化学模拟 (inverse geochemical modeling) 的基础^[2]。1969 年, H. C. Helgeson 提出了正向地球化学模拟 (forward geochemical modeling) 的理论框架^[3]。这三篇论文对地球化学模拟研究而言具有里程碑的意义。在以后的近 30 年内, 地球化学模拟研究得到了迅速的发展。在计算机出现以前, 较大规模的地球化学模拟计算是几乎不可能的。从早期计算水溶物种的模拟软件 COMICS (D. D. Perrin, 1965; D. D. Perrin and I. G. Sayce, 1967)^[4] 开始, 至今已发展了数十个能模拟不同水-岩相互作用的地球化学模拟软件。美国化学协会曾分别在 1978 年和 1988 年两次召开了水化学模拟的专题研讨会, 对模拟技术进行了系统的总结, 并对模拟技术中存在的一些问题和今后的发展方向进行了探讨^[5,6]。

第一章 水-岩相互作用的 地球化学模拟的理论基础

地球化学模拟建立在化学和热力学理论基础之上, 遵循质量守恒 (包括电子守恒) 定律、质量作用定律和能量最低原理。地球化学平衡计算一般采用化学平衡常数法和最小自由能法, 而较常用的是平衡常数法。平衡常数法与最小自由能法的联系方程是 $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$ 。在热力学平衡计算中, 各组分的浓度均为热力学浓度 (即活度或逸度)。因此, 需要将实测的摩尔浓度经离子活度系数转换成离子活度。绝大多数地球化学模型是基于平衡热力学理论的, 但在有些地球化学模型中也开始利用化学动力学原理来解决一些非平衡水-岩相互作用问题。

下面将简要介绍在地球化学模拟中的一些基本概念。

1.1 化学物种

在地球化学模拟中,化学物种(chemical species)是常用到的一个基本概念。所谓化学物种指的是由固定的化学组成所定义的化学体(chemical entity),它可以是基本粒子或由基本粒子组成的分子^[7]。如离子、气体和溶液分子、固相等均是化学物种。像 $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统,其化学物种有: Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3^0 、 CaHCO_3^+ 、 $\text{CaCO}_3^0(\text{aq})$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 H^+ 、 OH^- 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 等。水溶物种(aqueous species)则是在水中以溶解状态存在的各种离子、分子(中性组分)。

1.2 热力学参数

在地球化学模拟中常用的热力学参数是自由能(G)、焓(H)。

1.2.1 自由能

自由能指一个反应在恒温恒压下所做的最大有用功,常称吉布斯自由能,用 G 表示。一个反应的自由能变化以 ΔG 表示。在标准状态下,最稳定的单质生成 1mol 纯物质时的自由能变化,称为标准生成自由能,以 ΔG_f^0 表示。规定元素和单质的 ΔG_f^0 为零。常见水溶物种、矿物、气体的 ΔG_f^0 列于附表 1。在标准状态下,某一反应的自由能变化,称为反应的标准自由能变化,以 ΔG_r^0 表示,其计算方法是:

$$\Delta G_r^0 = \sum S_{i(f)} \cdot \Delta G_f^0(\text{生成物}) - \sum S_{i(r)} \cdot \Delta G_f^0(\text{反应物}) \quad (1.1)$$

式中: $S_{i(f)}$ 、 $S_{i(r)}$ 分别表示某一反应中生成物和反应物的化学计量系数(Stoichiometric Coefficient)。

1.2.2 焓

焓是一种化学反应向环境提供的热量总值,以 H 表示。一个反应的焓变化以 ΔH 表示。在标准状态下,最稳定的单质生成 1mol 纯物质时的焓变化,称为标准生成焓,以 ΔH_f^0 表示。规定元素和单质的 ΔH_f^0 为零。常见水溶物种、矿物、气体的 ΔH_f^0 列于附录 1。在标准状态下,某一反应体系中生成物的标准生成焓与反应物的标准生成焓之差,称为反应的标准焓变化,以 ΔH_r^0 表示。其计算方法是:

$$\Delta H_r^0 = \sum S_{i(f)} \cdot \Delta H_f^0(\text{生成物}) - \sum S_{i(r)} \cdot \Delta H_f^0(\text{反应物}) \quad (1.2)$$

式中: $S_{i(f)}$ 、 $S_{i(r)}$ 分别表示某一反应中生成物和反应物的化学计量系数。

1.3 质量作用定律和平衡常数

质量作用定律指的是对任一可逆的化学反应,如有反应:



式中: a 、 b 和 c 、 d 分别表示反应物 A、B 和生成物 C、D 所对应的化学计量系数。当反应达到平衡状态时,反应物与生成物之间存在如下关系:

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (1.4)$$

式中： K 为该反应的平衡常数，或称为质量作用常数，括号代表活度。对于气体组分，活度用气体分压表示。对于气体-溶液平衡体系，活度和气体分压可同时在同一方程中使用。对于某一特定的反应，当温度和压力一定时， K 值是一个常数，与化学组分的浓度无关。

一个反应的平衡常数 K 可以用实验方法确定，也可以通过有关热力学方程和热力学数据求得。

用实验方法确定平衡常数的关键是判定化学反应是否达到了平衡，确定反应达到平衡的标准是反应物和生成物的浓度（或分压）不随时间变化。

平衡常数的计算也可通过下列关系求得：

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_T \quad (1.5)$$

式中： ΔG_r^0 为某一反应的标准自由能变化 (kJ/mol)； R 为气体常数，等于 0.008 314 kJ/(mol·K)； T 为绝对温度，在标准状态下， $T=298.15$ K； K_T 为该反应的平衡常数。

在标准状态下，将 R 、 T 值代入 (1.5) 式，得：

$$\lg K_{298} = -0.175 \Delta G_r^0 \quad (\Delta G_r^0 \text{ 以 kJ/mol 为单位}) \quad (1.6)$$

通过该式可以很方便地求出在标准状态下不同反应的平衡常数。对于非标准状态下，由于反应的焓变 ΔH_r^0 与压力关系不明显，在一般温度范围内（如 300℃ 以下），反应焓变受温度变化影响很少，可视为常数。因此，可以利用范特霍夫 (Van't Hoff) 关系式：

$$\lg K_T = \lg K_{T_r} - \frac{\Delta H_r^0}{2.3R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (1.7)$$

式中： T_r 为参照温度 (K)，一般取 298.15 K (25℃)； T 为所求温度 (K)； ΔH_r^0 为反应的标准反应焓变 (kJ/mol)； R 为气体常数； K_{T_r} 、 K_T 分别为参照温度和所求温度下反应的平衡常数。

由此可很方便地求出不同温度下某一反应的平衡常数。附表 2 列出了一些常见反应在标准状态下的平衡常数。

1.4 溶度积常数与饱和指数

1.4.1 溶度积常数

如果反应 (1.3) 表示的是某一（难溶）矿物的溶解反应，如萤石的溶解反应：



则该反应的平衡常数 (K) 称溶度积常数，以 K_{SP} 表示，其关系是：

$$K = K_{SP} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \quad (1.9)$$

式中： $[\]$ 为相应组分的活度。

1.4.2 饱和指数

饱和指数是表示地下水对某特定矿物的饱和程度，常以 SI 表示，它是判定地下水中特定矿物溶解/沉淀的一个重要参数。对于矿物溶解反应：



定义

$$SI = \lg \frac{[\text{X}^{y+}]^x [\text{Y}^{x-}]^y}{K_{SP}} \quad (1.11)$$

式中： K_{SP} 为反应 (1.10) 式的溶度积常数； $[\text{X}^{y+}]$ 、 $[\text{Y}^{x-}]$ 分别表示地下水中组分 X^{y+} 、 Y^{x-} 的活度。 $SI > 0$ 表示地下水相对某矿物是过饱和的，该矿物将从地下水中沉淀出来； $SI = 0$ 表

示地下水相对某特定矿物是平衡的; $SI < 0$ 则表示地下水对指定矿物是欠饱和的, 地下水有继续溶解该矿物的能力。

1.5 离子络合理论

地下水中的元素并非仅以一种单一的离子形式存在, 它们可以同其他离子形成多种络合离子。如地下水中的氟可以同 H^+ 、 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Si^{4+} 和 B^{5+} 等离子形成 20 多种含氟络合物^[8]。离子络合理论是假定水溶液中各离子络合反应均达到平衡, 各种形式的离子均处于稳定状态。离子络合反应均遵循质量作用定律。如络合反应:



有平衡常数 $K = \frac{[AlF_2^+]}{[Al^{3+}][F^-]^2}$ 。在 $25^\circ C$ 时, $K = 10^{12.75}$ 。

离子络合理论为人们进一步定量地了解元素在地下水中的存在形式提供了理论依据。研究元素在地下水中的存在形式及其影响因素, 对于解决某些金属矿床 (如铅锌矿床、铀矿床等) 的成因及地方病调查提供了一些有效的方法。地方性氟中毒的发生率一般与水中氟含量有关, 但也有一些地区 (如山西), 水中总氟含量很高, 但发病率并不高, 这可能是由于不同地下水中氟的存在形式不同所致。为此, 笔者 (1995)^[9] 曾模拟过 6 个不同水-岩系统中氟元素的一些地球化学行为, 获得: 不同水-岩相互作用系统中, 氟的存在形式是不同的, 一些水-岩系统中水中氟主要以络合形式存在 (不同水-岩系统中, 水中氟的络合物的形式不同), 而在另外一些水-岩系统中则主要是以 F^- 离子形式存在。我们推测不同存在形式的氟其生物毒性可能不同, 有些形式的氟可能对人体并无明显毒性。当然, 这是一个值得更深入研究的问题。

离子络合理论对正确评价矿物饱和指数 (SI) 也有实际意义。过去评价地下水对矿物的饱和程度时, 均没有考虑元素的存在形式, 因此, 计算求得的饱和指数普遍高于实际数值。

1.6 活度系数

在化学热力学计算中广泛采用的是活度 (或热力学浓度), 而不是组分 (或物种) 的浓度。因此, 存在如何将实测组分浓度转换成活度的问题。定义:

$$a_i = r_i \cdot m_i \quad (1.13)$$

式中: a_i 表示组分 i 的活度; m_i 为组分 i 的摩尔浓度; r_i 为组分 i 的活度系数。

规定固体和纯液体 (如纯水) 的活度等于 1。地下水的活度依下式确定^[10]:

$$a = 1 - 0.0017 \sum m_i \quad (1.14)$$

其中, $\sum m_i$ 为水中溶解性阴、阳离子和中性组分的摩尔浓度之和。

问题的关键是如何计算不同组分的活度系数。对于离子强度 ($I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$, m_i 为 i 组分的摩尔浓度, Z_i 为 i 组分的电价) 较低 ($I \leq 0.001$) 或地下水矿化度不高 ($TDS < 5000 \text{ mg/L}$) 的情况下, 一般可以采用德拜-休克尔 (Debye-Huckel) 方程求得不同组分的活度系数。其计算公式是^[10]:

$$\lg r_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{I}} \quad (1.15)$$

式中: A 、 B 是 Debye-Huckel 常数, 依赖于溶液的介电常数、密度和温度, 有如下关系式:

$$A = \frac{1.824\ 83 \times 10^6 \sqrt{\rho}}{\sqrt{(ET)^3}} \quad (1.16)$$

$$B = \frac{50.291\ 6 \times 10^8 \sqrt{\rho}}{\sqrt{ET}} \quad (1.17)$$

其中, ρ 为水的密度; E 为水的介电常数; T 为开尔文温度; a_i^0 为水合离子半径 (大小)。

表 1.1 列出了水溶液在不同温度下的 A 、 B 值, 表 1.2 为不同离子的 a_i^0 值。

表 1.1 水溶液的 A 、 B 值

温度 (C)	A	$B (\times 10^8)$
0	0.491 3	0.324 7
10	0.497 6	0.326 1
20	0.505 0	0.327 6
30	0.513 5	0.329 1
40	0.523 1	0.330 7
50	0.533 6	0.332 5
60	0.545 0	0.334 3
70	0.557 3	0.336 2
80	0.570 6	0.338 1
90	0.584 8	0.340 1
100	0.599 8	0.342 2
125	0.641 7	0.347 6
150	0.689 8	0.353 3
200	0.809 9	0.365 5
250	0.978 5	0.379 2
300	1.255 5	0.396 5
350	1.925 2	0.425 6

表 1.2 德拜-休克尔方程中常见离子的 a_i^0 值

离 子	$a_i^0 (\times 10^{-8})$
NH_4^+	2.5
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$	3.0
$\text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{MnO}_4^-$	3.5
$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{CdCl}^+, \text{HSiO}_3^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}$	4.0
$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-$	4.0~4.5
$\text{SO}_3^{2-}, \text{Pb}^{2+}$	4.5
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{Ra}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$	5
$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Li}^+$	6
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	8
$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	9
$\text{Th}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11

注: 数据转引自文献 [21] P. 48
(Y. K. Kharaka, W. D. Gunter,
P. K. Aggarwal, E. H. Perkins, and
J. D. DeBraul, 1988)。

当地下水的矿化度稍高 ($>5\ 000\ \text{mg/L}$) 或离子强度较大时, 采用德拜-休克尔方程计算离子活度系数时会出现较大的误差。这时, 宜采用扩充的德拜-休克尔方程计算组分的活度系数。其计算公式是^[10]:

$$\lg r_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad (1.18)$$

不同组分的 a_i 、 b_i 见表 1.3, A 、 B 同表 1.1。

对于地下水的矿化度较高, 或离子强度大于 0.1 时, 则一般采用戴维斯 (Davies) 方程来计算活度系数。其具体形式是^[11]:

$$\lg r_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (1.19)$$

式中各项内容的意义同前。

而对于矿化度很高 ($>15\ 000\ \text{mg/L}$) 或离子强度很大的卤水溶液, 其组分的活度系数计

算一般采用 Pitzer 理论 (模型)。因为离子络合理论只能说明水溶液物种之间的吸引力, 而对于高离子强度溶液中水溶物种之间的排斥力难以解释。Pitzer 理论利用平均活度系数解释水溶物种之间的吸引力和排斥力。Pitzer 模型的数学推导比较复杂, 此处只列出其主要的几个方程^[12]:

$$(\phi - 1) = \left[\frac{2}{\sum_i m_i} \right] \left[\frac{-A^* I^{3/2}}{(1 + 1.2\sqrt{I})} + \sum_{c,a} \sum m_c m_a (B_{ca}^* + ZC_{ca}) + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^* + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) \right. \\ \left. + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^* + \sum_c m_c \Psi_{caa'}) + \sum_{n,c} \sum m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_{n,a} \sum m_n m_a \lambda_{na} + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} \right. \\ \left. + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} + 3 \sum_{n < n'} \sum m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} + 6 \sum_{n < n' < n''} \sum m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} + 3 \sum_{n,c} \sum m_n^2 m_c \mu_{nnc} \right. \\ \left. + 3 \sum_{n,c} \sum m_n m_c^2 \mu_{ncc} + 6 \sum_{n,c < c'} \sum m_n m_c m_{c'} \mu_{ncc'} + 3 \sum_{n,a} \sum m_n^2 m_a \mu_{nna} + 3 \sum_{n,a} \sum m_n^2 m_a \mu_{naa} \right. \\ \left. + 6 \sum_{n,a < a'} \sum m_n m_a m_{a'} \mu_{naa'} + 6 \sum_{n < n'} \sum_{a,c} \sum m_n m_{n'} m_a \mu_{nn'a} + 6 \sum_{n < n'} \sum_{c,c'} \sum m_n m_{n'} m_c \mu_{nn'c} \right. \\ \left. + 6 \sum_{n,c,a} \sum m_n m_c m_a \mu_{nca} \right] \quad (1.20)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} \\ + z_M \sum_{c,a} \sum m_n m_c C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{nM} + 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{nn'M} \\ + 6 \sum_{n,c} \sum m_n m_c \mu_{nMc} + 6 \sum_{n,a} \sum m_n m_a \mu_{nMa} \quad (1.21)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_a m_a (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} \\ + |z_X| \sum_{c,a} \sum m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{nX} + 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{nn'X} \\ + 6 \sum_{n,c} \sum m_n m_c \mu_{nXc} + 6 \sum_{n,a} \sum m_n m_a \mu_{nXa} \quad (1.22)$$

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_n m_n \lambda_{Na} + 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Nnn} + 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Nnn'} \\ + 6 \sum_{n,N} \sum m_n m_N \mu_{NnN} + 3 \sum_c m_c^2 \mu_{Ncc} + 3 \sum_a m_a^2 \mu_{Naa} + 6 \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \mu_{Ncc'} \\ + 6 \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \mu_{Naa'} + 6 \sum_{n,c} \sum m_n m_c \mu_{Nnc} + 6 \sum_{n,a} \sum m_n m_a \mu_{Nna} + 6 \sum_{x,a} \sum m_c m_a \mu_{Nca} \quad (1.23)$$

式中: Ψ 为渗透系数; γ_M 为阳离子活度系数 (M 为特定阳离子); γ_X 为阴离子活度系数 (X 为特定阴离子); γ_N 为中性物种活度系数 (N 为特定中性物种); A^* 为德拜-休克尔参数, 在 25℃ 时, 等于 0.3915; I 是离子强度 (mol/kg); m_i 为第 i 物种的摩尔浓度, 下标 c 、 a 、 n 分别表示阳、阴离子和中性组分; z_i 为第 i 离子的电荷, 下标 M 、 X 、 N 分别表示阳、阴离子和中性组分;

$Z = \sum |z_i| m_i$; $F = -A^* \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + \sum_{c,a} \sum m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \right]$; $C_{MX} = C_{MX}^0 / 2\sqrt{z_M z_X}$; B 为第三维里 (virial) 系数, 与溶液的离子强度有关; Φ 是与离子强度有关的系数; C_{MX}^0 、 Ψ_{ijk} 均为与温度有关的参数; λ_{ij} 是与温度有关的参数; μ_{ijk} 为附加参数。

附表 1.3 列出了有关的 Pitzer 参数。

有关 Pitzer 模型的详细情况, 读者可参考有关文献^[13~16]。在理论上, 利用 Pitzer 模型可计算出任意浓度下的阴、阳离子和中性组分的活度系数。但目前仅能用于几个重要的水-盐作用系统, 而在自然界普遍存在的水-铝硅酸岩相互作用系统中还不能应用。

1.7 守恒定律

守恒定律是自然界普遍存在的规律, 同时也是地球化学模拟的重要理论基础。它包括以

下三方面的守恒：

表 1.3 扩充德拜-休克尔方程中的 a_i 、 b_i 值

主 要 离 子	b_i	a_i (10^{-8})
Ca^{2+}	0.165	5.0
Mg^{2+}	0.20	5.5
Na^+	0.075	4.0
K^+	0.015	3.5
Cl^-	0.015	3.5
SO_4^{2-}	-0.04	5.0
HCO_3^-	0.0	5.4
CO_3^{2-}	0.0	5.4
次要离子 ($b_i = 0$)		
H_2BO_3^- , NH_4^+		2.5
NO_3^-		3.0
OH^- , F^- , HS^-		3.5
MgHCO_3^+ , H_3SiO_4^-		4.0
MgF^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlF_4^- , AlSO_4^- , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, HSO_4^-		4.5
FeOH^{2+} , FeOH^+ , FeSO_4^+ , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , PO_3^{3-} , HPO_4^{2-} , S^{2-} , LiSO_4^- , Sr^{2+} , SrOH^+ , Ba^{2+} , BaOH^+ , NH_4SO_4^-		5.0
$\text{H}_2\text{SiO}_3^{2-}$, CaPO_4^- , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, MgPO_4^- , $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$, NaCO_3^- , NaSO_4^- , KSO_4^- , H_2PO_4^- , NaHPO_4^- , KHPO_4^- , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlF_2^+ , AlF_3^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, FeHPO_4^+ , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$		5.4
Fe^{2+} , CaOH^+ , CaHCO_3^+ , Li^+		6.0
Fe^{3+} , Al^{3+} , H^+		9.0

1.7.1 元素质量守恒

指的是水-岩相互作用后，水溶液中某一元素的总质量等于水-岩相互作用开始时初始水中某元素的质量加上（或减去）水-岩相互作用过程中该元素从矿物相转入水溶液中（或从水溶液转入矿物相）的量。在水化学平衡模拟中进行元素存在形式计算时，“元素质量守恒”的意义是每一元素的总量等于该元素不同存在形式物种含量之总和。

1.7.2 电子守恒

在水-岩相互作用系统中，失去电子的数量等于得到电子的数量。即电子既不能增加也不能从系统中除去，系统的化合价状态必须保持常数。电子守恒在模拟有氧化-还原反应发生的水-岩相互作用系统中有重要的意义。

1.7.3 电荷守恒（电中性）

自然界既不存在多余的正电荷，也不存在多余的负电荷，即处于电中性状态。在进行水-岩相互作用的地球化学模拟时，溶液中所有阴、阳离子电荷之和为零。

1.8 地球化学模拟的数学表示

以上简要介绍了水-岩相互作用的地球化学模拟中的一些基本概念，而将这些概念用数学方程表示出来则是模拟中的关键一步。地球化学模拟的数学表示主要由以下一系列方程组成：

1.8.1 络合反应平衡方程

对应于每一个络合离子（或离子配合体、离子对）有一个质量作用方程：

$$\lg a_i - \sum_{j=1}^J c_{i,j} \cdot \lg a_j = \lg K_i \quad (1.24)$$

1.8.2 矿物溶解/沉淀反应平衡方程

每一矿物对应一个方程:

$$\sum_{j=1}^J b_{p,j} \cdot \lg a_j = \lg K_p \quad (1.25)$$

1.8.3 质量守恒方程

每一元素对应一个方程:

$$\sum_{i=1}^I c_{i,j} \cdot m_i = TOT_j + \sum_{p=1}^P b_{p,j} \cdot MIN_p \quad (1.26)$$

1.8.4 电子守恒方程

一个水-岩相互作用系统只对应一个方程:

$$\sum_{i=1}^I v_i m_i = RS + \sum_{p=1}^P u_p \cdot MIN_p \quad (1.27)$$

1.8.5 电中性方程

一个水-岩相互作用系统只有一个方程:

$$\sum_{i=1}^I Z_i \cdot m_i = 0 \quad (1.28)$$

上述方程中, a_i 表示第 i 种络合物 (或离子对) 的活度; a_j 表示第 j 种自由离子 (非络合物, 如 Ca^{2+} , SO_4^{2-}) 的活度; $b_{p,j}$ 表示第 p 种矿物中第 j 种自由离子的化学计量数; $c_{i,j}$ 为在第 i 种水溶物种中第 j 种自由离子的化学计量数; I 为水溶物种数; J 为自由离子数; K_i 为第 i 个络合反应的平衡常数; K_p 为第 p 个矿物相 (溶解) 反应的平衡常数; m_i 为第 i 种水溶物种的摩尔浓度; MIN_p 为第 p 种矿物转入液相 (为正) 或从液相中沉淀、溢出 (为负) 的摩尔数; RS 为初始溶液中 (可参与氧化-还原反应的) 元素的电价之和; P 为矿物相个数; TOT_j 为 (溶解、沉淀) 反应开始前, 对应于第 j 个自由离子的该元素的电价之和; u_p 为第 p 种矿物中各组分 (可参与氧化-还原反应) 的元素电价之和; v_i 为第 i 种水溶物种 (可参与氧化-还原反应的) 中元素的电价; Z_i 为第 i 种物种的电价。

1.8.6 其他方程

此外, 还包括计算组分活度系数的德拜-休克尔方程、扩充的德拜-休克尔方程、戴维斯方程及 Pitzer 模型; 计算不同温度下反应平衡常数的范特-霍夫方程; 如果考虑水-岩相互作用的动力学问题, 则还包括一系列的反应动力学方程; 如果与溶质迁移和水流模型相耦合, 则还包括水动力弥散方程和水流方程。

1.9 地球化学模拟的数值求解方法

上述列出了地球化学模拟的数学方程, 它由一系列的线性方程和非线性方程组成, 如何对方程组进行数值求解是最关键的一环。求解的方法较多, 最基本的方法是牛顿法。较常用而又有效的方法有牛顿-拉佛逊 (Newton-Raphson) 法、连分式 (continued fraction) 法、强力迭代法等。下面仅介绍牛顿-拉佛逊法的求解思路, 其他有关求解方法的具体步骤可参见有关数值法方面的书籍。

1.9.1 牛顿-拉佛逊法的基本思想

含有一个未知变量的方程 $f(x)=0$ 的求解, 在几何上意味着找出曲线 $y=f(x)$ 与 X 轴的

交点。假定有根的一个近似值 x_0 , 于是可用曲线 $y=f(x)$ 在点 (x_0, y_0) 的切线逼近该曲线。令 x_1 是该切线与 x 轴的交点的横坐标, 在正常情况下, x_1 对根的逼近比 x_0 好。如图 1.1 所示。如果 x_1 不满足精度要求, 即 $|x_1 - x_0| > \epsilon$ (ϵ 为控制精度), 则又以过 $[x_1, f(x_1)]$ 的切线逼近该曲线, 设 x_2 为该切线与 X 轴的交点的横坐标, 以 x_2 作为根的近似值, 直到根的近似值满足精度为止。这就是牛顿-拉佛逊求解法的基本思想。

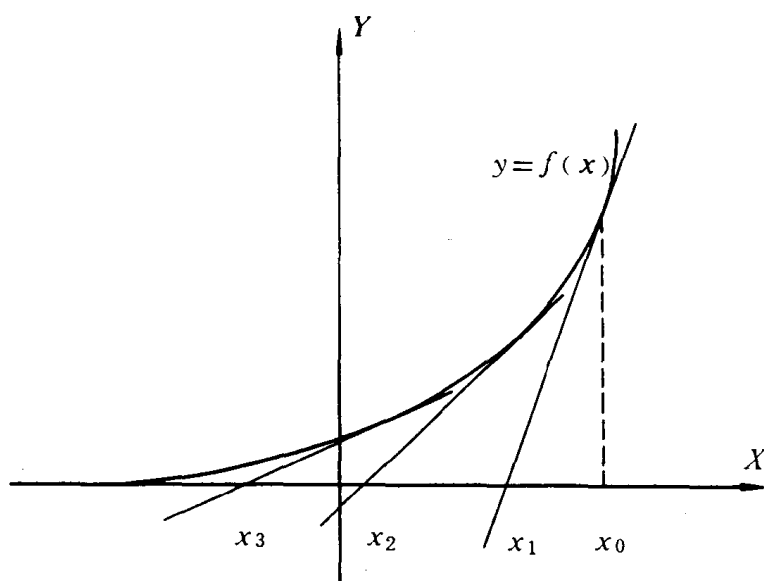


图 1.1 牛顿-拉佛逊求解法的图示

1.9.2 牛顿-拉佛逊求解法的迭代公式

设 x_0 为事先给定值, 则过 (x_0, y_0) 的切线为:

$$y - y_0 = f'(x)(x - x_0) \quad (1.29)$$

此切线与 X 轴的交点的横坐标为:

$$x_1 = x_0 - \frac{y_0}{f'(x_0)} \quad (1.30)$$

令 x_{n+1} 为曲线在点 $[x_n, f(x_n)]$ 的切线与 X 轴交点的横坐标, 即有:

$$f(x_n) + (x_{n+1} - x_n)f'(x_n) = 0 \quad (1.31)$$

则得到牛顿-拉佛逊法的迭代公式:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (1.32)$$

当 $|x_{n+1} - x_n| < \epsilon$ (ϵ 为控制精度) 时, 迭代终止。

1.9.3 牛顿-拉佛逊法的推广

考虑有 n 个未知变量, n 个非线性方程的一般方程组为:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

引进记号 $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$

$$f(X) = [f_1(X), f_2(X), \dots, f_n(X)]^T$$

$$f'(X) = [f'_{ij}(X)],$$

其中 $f'_{ij}(X) = \frac{\partial f_i(X)}{\partial x_j}, 1 \leq i, j \leq n$

称 $J = f'(X)$ 为 Jacobi 矩阵。

n 维的牛顿-拉佛逊法为:

$$f'(X(k))[X(k+1) - X(k)] + f(X(k)) = 0 \quad (1.33)$$

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} - J(X^{(k)})^{-1}f(X^{(k)}) \quad (1.34)$$

迭代过程为: 首先给出初值 $X^{(0)}$, 计算 $f(X^{(0)})$ 和 $J(X^{(0)})^{-1}$, 按 (1.34) 求出 $X^{(1)}$ 值, 判断 $X^{(1)}$ 是否满足精度要求, 即 $|X^{(1)} - X^{(0)}| < \epsilon$ (ϵ 为控制精度), 如不满足, 计算 $f(X^{(1)})$ 和 $J(X^{(1)})^{-1}$, 按 (1.34) 式求出 $X^{(2)}$, 直至 $|X^{(n)} - X^{(n-1)}| < \epsilon$ 为止。

第二章 地球化学模拟的研究现状

在近 30 年内,地球化学模拟领域取得了巨大成就。为了调查不同温度、压力、组分条件下水-岩相互作用系统中所发生的地球化学作用,人们开发了一系列的地球化学模拟软件。现在,软件处理平衡热力学问题已趋成熟,非平衡化学动力学模型研究也一直在进行。最近,人们开始将地球化学反应模型与描述流体流动和溶质迁移过程的方程结合起来,发展成了“反应-迁移模型”(reaction-transport model)^[2],或“水化学模型”(hydrochemical model)^[17]、“水文地球化学模型”(hydrogeochemical model)^[17]。地球化学热力学模拟和动力学模拟统称为地球化学模拟。Plummer (1985, 1992) 将地球化学模拟分为两类^[18,2]: ①正向地球化学模拟(forward geochemical modeling); ②反向地球化学模拟(inverse geochemical modeling)。在正、反向水-岩相互作用的地球化学模拟中,广泛采用的是水溶液地球化学模型(aqueous geochemical model),这类模型分成两类(Plummer, 1992): ①离子缔合模型(ion-association model),主要用于较低盐度的水溶液; ②特定相互作用模型(specific interaction model),主要用于卤水溶液。在离子缔合模型中,利用 Debye-Huckle 理论确定离子活度系数,由质量作用定律和质量守恒定律确定水中化学组分的存在形式。离子缔合模型由三组方程组成: ①每一元素的质量守恒方程; ②描述络合离子形成的质量作用方程及其平衡常数; ③确定单个离子活度系数的方程。特定相互作用模型则建立在强电解质理论上,它能描述单一电解质和混合电解质溶液中不同浓度范围内的平均活度系数, Pitzer 特定相互作用模型为这类模型的典型。目前,结合 Pitzer 模型的地球化学模拟软件有: PHRQPITZ (Plummer 和 Parkhurst, 1990)、EQ3/6 (Wolery 等, 1990) 和 SOLMINEQ. 88 (Kharaka 等, 1988)。尽管特定相互作用模型能描述高浓度混合电解质溶液的热力学特性,但目前的应用主要限制在几个重要的水-盐系统。

2.1 正向地球化学模拟

所谓正向地球化学模拟就是依据假定的水-岩反应来预测水的化学组分和质量转移。Nordstrom 等人 (1979) 评述了早期正向地球化学模拟软件的发展。Mangold 和 Tsang (1991)^[17]、Plummer (1992)^[2]对一系列的正向模拟软件进行了介绍。这方面的软件是大量的,从 60 年代末一直发展到现在。这些软件能解决诸如盆地深部水化学、土壤水化学以及在地热系统和一般水-岩相互作用系统中发生的地球化学作用等问题。比较典型的软件如下(详见表 2.1)。

EQ3/6 软件由 Wolery (1975~1978) 研制,后由其本人和同事多次补充、修改而成(1983, 1986, 1990, 1992)。它由 EQ3NR (计算物种形成及溶解度)、EQ6 (计算反应路径)、EQLIB (是一个包含数学程序的支持库)和一个热力学数据库四部分组成^[19],是正向地球化学模拟软件中较先进的。它除了能进行常规的地球化学模拟外,还具有以下特点: ①包括一个大型的

热力学数据库, 其中包含有研究核废物处置所需要的某些放射性核素的热力学数据; ②能模拟反应路径; ③模拟中能处理某些矿物溶解、沉淀反应动力学问题; ④含有包括 Pitzer 模型在内的多个活度系数计算模型; ⑤能模拟固溶体 (Solid solution) 反应。最近 (1992) 该软件又耦合了一维水流模型, 但它还不能处理离子吸附作用。尽管 EQ3/6 软件具有许多先进的模拟功能, 但由于它主要是在一些基于 UNIX 操作系统的 32 位和 64 位计算机、VAX 机和 Cray 机上使用的, 这就限制了它的推广和应用。

表 2.1 某些地球化学模型性能一览表

程序名	EQ3/6	PHREEQE	SOLMINEQ. 88	SOILCHEM
作 者	LLNL	USGS	USGS	UCB
元素个数	47	34	36	47
水溶物种数	686	381	270	1 853
有机组分数	<10	无	80	889
气 体	11	3	4	3
氧化还原元素	725	3	7	11
矿物	713	393	214	250
活度系数	D-H, Davies 和 Pitzer	ED-H, Davies 和 Pitzer	D-H, Pitzer	D-H, Davies
温度 (°C)	0~300	0~300	0~350	25
压力 (bar)*	1 或饱和蒸汽压	1	0~1 000	1
吸附作用	无	无	2 种类型	表面络合模型
混合作用	✓	✓	✓	✓
滴定反应		✓	✓	
反应动力学	✓			
计算地热温度			✓	
固溶体反应	15 个			
沸腾作用		✓	✓	
组分存在形式	✓	✓	✓	✓
矿物饱和指数	✓	✓	✓	✓
矿物溶解/沉淀	✓	✓	✓	✓

注: LLNL 为美国劳伦斯国家实验室; USGS 为美国地质调查局; UCB 为伯克利加州大学; D-H, Debye-Huckel; ED-H, 扩充的 Debye-Huckel

* bar 为非法定单位, 1 bar = 10^5 Pa, 为使用方便, 暂用之。以下同。

PHREEQE 软件 (Parkhurst 等, 1980, 1983, 1985, 1988, 1990) 是一个被广泛使用的正向地球化学模拟软件^[8]。该软件能模拟如下几类问题: ①仅仅对初始水溶液求解 (无反应要模拟), 即只要计算水溶液中各化学组分的存在形式和矿物饱和指数; ②两种水的混合 (假定混合过程中水的体积不发生变化); ③一种溶液滴定另一种溶液; ④往水溶液中加入某一化学计量反应 (Stoichiometric reaction) (加入反应的摩尔数需已知); ⑤水溶液与矿物相平衡; ⑥往水溶液中加入某一反应直至与第一个矿物相达到平衡 (在整个反应过程中水溶液与其他矿物相保持平衡)。此外, PHREEQE 软件能进行不同温度下的模拟计算。在模拟过程中能定量