

水岩相互作用的研究进展

王周锋, 郝瑞娟, 杨红斌, 王文科, 杨胜科

(长安大学 环境科学与工程学院 a. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室;

b. 陕西省地下水与生态环境工程研究中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 水-岩相互作用是近地表环境演化的主要驱动力之一。地下水从补给区到排泄区, 水化学特征往往呈现明显的分带规律, 这是地下水动力场驱动下水-岩相互作用和环境共同作用的结果。本文从水-岩相互作用对地下水化学性质的影响、对岩石力学性质的影响、水-岩相互作用过程模拟3个方面阐述了目前水岩相互作用的研究进展, 并对研究过程中存在的问题进行了总结与展望, 为今后的水-岩相互作用相关研究提供理论指导。

关键词: 水岩相互作用; 地下水水化学; 岩石力学; 研究进展

中图分类号: P641

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)03-0210-07

Research progress on water – rock interaction

WANG Zhoufeng, HAO Ruijuan, YANG Hongbin, WANG Wenke, YANG Shengke

(a. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effect in Arid Region of Ministry of Education;

b. Engineering Research Center of Groundwater and Eco-Environment of Shaanxi Province, School of

Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Water – rock interaction is one of the main driving force of environmental evolution near surface. From groundwater recharge area to discharge area, the chemical characteristics of groundwater often presents obvious zonal regularity, which results from the united effect of water – rock interaction and surrounding environment under the driving action of groundwater hydrodynamic field. The paper summarized the progresses and problems in water – rock interaction from three aspects such as the influence of water – rock interaction on groundwater chemical property, that on rock mechanical property and its process simulation. The paper can provide theory guidance for the relative research of water – rock interaction in the future.

Key words: water – rock interaction; groundwater chemistry; rock mechanics; research progress

水是连接岩石圈、大气圈和生物圈的重要介质, 是各圈层物质和能量交换的载体, 作为强大的地质营力, 水参与了各种地质作用和生态-环境过程^[1-2]。水-岩相互作用是近地表环境演化的驱动力, 在化学与力学的耦合作用下, 水-岩系统发生的地下水溶质迁移和地层地质结构变化等极大地影响了地层结构的稳定性和地下水环境的演化^[3-4]。水-岩相互作用以流体、地下水和岩石之间存在的化学或同位素的不平衡为前提, 是一个非平衡地球化学过程, 这种过程导致的地球化学效应与同一体系中矿物或元素间的差异行为有关, 受化学反应速度

和时间尺度控制^[5]。因此, 研究水岩相互作用的一个关键问题就是阐明整个过程的动力学效应与机制问题。

在中国西北干旱半干旱地区, 地下水从补给区到排泄区, 往往呈现明显的分带规律(图1)^[6-8]。在地下水补给区, 水岩相互作用可能受水-岩接触界面的溶滤作用控制; 而在排泄区主要和环境的蒸发浓缩以及沿途溶解矿物浓度升高导致的质量传递过程有关, 但对其具体的作用机制研究不足, 如何界定不同水化学分区内水-岩相互的多相反应过程是深入了解盆地尺度地下水水化学演化的关键。不同

收稿日期: 2015-02-03; 修回日期: 2015-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41202164、41230314、41472220); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(2013G1291069); 陕西省地下水与生态环境工程研究中心开放基金(2013G1502041)

作者简介: 王周锋(1979-), 男, 陕西岐山人, 博士, 讲师, 主要从事同位素地球化学研究工作。

水化学分区内岩石性质、水化学成分和浓度不同,其水-岩相互作用大多数是多相反应过程,这一过程会遇到成核过程、界面反应和质量传递(或热传递)等形式^[9]。例如:不同分带内地下水化学组成形成原因的主控因素,以及由此对地下水水化学成分的贡献量(界面控制或质量控制地下水化学成分贡献率)等,相关研究较少。因此,基于盆地尺度的水-岩相互作用过程中地下水水化学特征研究,对深入的认识地下水的演化和化学性质具有重要的理论和现实意义。

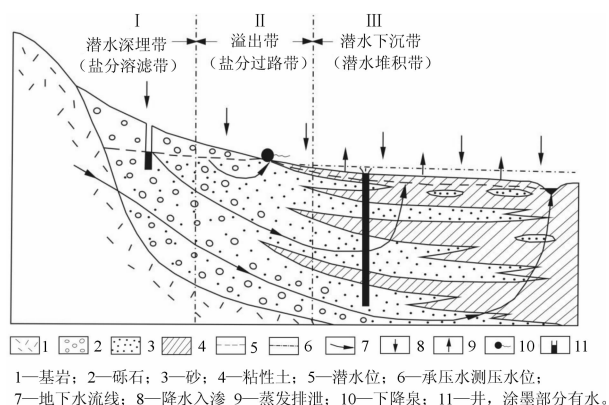


图1 半干旱地区洪积扇水文地质及水化学分带

示意剖面图(据王大纯等,1995)^[6]

近年来,关于水-岩相互作用成果可总结成3个方面:①通过水-岩相互作用研究水质时空分布规律及其影响因素、地球中水的地球化学演化,分析不同条件下水-岩相互作用的地球化学特征、过程动力学及其地质效应、环境效应等;②水-岩化学作用对岩石结构、力学性质的影响机制;③数学方法定量刻画水-岩体系化学反应的动力学过程模拟。

1 水-岩相互作用对地下水化学性质的影响

查明地下水水质时空分布规律、形成作用和影响因素是研究地下水循环、演化及其生态效应的关键。近年来大量野外和室内观测数据的积累,使水文地球化学理论得到快速发展,主要体现在有关控制水的化学成分地球化学过程研究成果方面^[1-2]。

水文地质蓄水构造内,从补给区-径流区-排泄区,含水层岩石多种多样,且各区段岩层富(透)水性大小、地下水在含水层中运动速度、循环交替、地质及水文地球化学环境、水中物质组成各有差异^[10-11]。因此,地下水的化学成分是多变量的复杂

函数,如补给水成分、地下岩石成分、岩石水文地质特征等^[1-2]。Frape、Hem等^[12-13]认为地下水化学形成的主要作用有溶滤作用、阳离子交替吸附作用、脱碳酸作用、脱硫酸作用、蒸发浓缩作用和混合作用等,为地下水水化学成因探讨奠定了理论基础。国内外很多学者通过多种水岩作用模拟实验^[14-18],利用同位素地球化学方法^[18-20]、热力学方法及水文地球化学调查等综合方法^[21-29]对上述各种作用进行验证,取得了大量研究成果。如Carlyle等^[30]利用室内试验测得阳离子交换容量和选择系数;Schofield、杨郅城等^[25,31]通过同位素、离子比例证明了蒸发作用的发生;曹玉清等建立了典型水文地质蓄水构造水化学反应模型,并针对不同地区系统地研究了去白云化作用、脱硫酸作用、阳离子交替吸附、蒸发等水文地球化学作用^[10-11]。这些研究对定量揭示地下水水化学成因具有重要意义。

水-岩相互作用不仅在地下水水化学成份的演化中具有重要作用,而且还使地下水水化学成分具有明显的水平或垂向分带特征^[32]。以往研究主要依据水文地球化学特征并结合水动力条件、动力影响因素等进行区带划分,但由于研究区的地质环境不同,分带类型也存在很大差别。扎尹采夫,и. к 伊格纳维奇、马卡连科等以地下水动力学作为水文地球化学分带性的决定因素。Aucott 和 Speiran 等利用地球化学和微生物作用沿水流路径将含水层划分为高铁带和高铁带。国内学者依据地质环境将地下水分为淋溶、集聚、富集、还原环境和强烈人为活动叠加五个区^[33-37]。楼章华等^[38]依据松辽盆地地下水动力场、动力影响因素及水化学特征将地下水进行了垂直分带和水平分区,垂向上由浅入深可以划分出:大气水下渗淡化带、近地表蒸发浓缩带、泥岩压实排水淡化带-压滤浓缩带、粘土矿物脱水淡化带和渗滤浓缩带等5种水化学剖面单元类型;而平面上可分为:盆地边缘为大气水下渗淡化区、盆地中央为泥岩压实排水淡化区、越流区为过渡区、越流-蒸发区为浓缩区。此外还有其它的类型划分^[38-39],这些分带研究基本上以定性描述为主。与之不同的是,曹玉清等^[10-11]以水文地质单元实体为对象,研究了从补给-深埋区各区带内水文地球化学、水文地质分带的化学指标、CO₂分压的大小和分布特点,从而落实到研究水文地质实体内主要含水层的水文地质条件上,同时确定实体内分区、分带的定性和半定量的含水层富透水性、矿物饱和指数、矿物溶沉及方解石理论溶沉速度、矿化度、水化学类型等化学指

标,为水化学作用分带定量研究提供了新的思路。

以往研究通常利用热动力学平衡理论解释水-岩相互作用,但是自然环境中水化学组分之间往往表现出不平衡性。例如:在自然系统中像方解石、石膏、岩盐、氟石等具有相对较高的溶解性的矿物表现出的可逆行为,短时期易于达到平衡;其他大多数矿物(比如斜长石、黑云母和其他主要硅酸盐岩)尽管对天然水化学有重要影响,但在自然界中的反应很难达到平衡,还有一些硅酸盐的风化产物(比如高岭石、水铝矿)倾向于接近平衡反应,其动力学过程往往控制了复杂的硅质粘土矿物如蒙脱石的形成过程^[40]。自然系统中,大部分天然水氧化-还原反应处于不平衡状态,很难确定自然水中氧化还原状态,说明许多地球化学作用是复杂的非线性动力学过程,但是目前对这一复杂过程仍缺乏深入的研究。

2 水-岩相互作用对岩石力学性质的影响

水-岩化学作用不仅导致化学元素在岩石与水之间重新分配,而且导致岩石微观结构的改变,这两者的变化都将导致岩石力学性质的改变^[4,41-43]。对这一变化的研究应从力学、物理学和化学 3 个角度进行研究。

1978 年, Wiedehorn、Swanson 等开始研究 pH 值对玻璃裂隙扩展的影响^[44-45]。Atkinson 等^[46]则通过试验研究了 HCl、NaOH 溶液对石英的裂隙扩展速率、应力强度因子和应力强度系数的影响,发现环境中 OH^- 浓度的增加会加速裂隙的扩展,流体化学成分对裂隙扩展速率和应力腐蚀速率具控制作用,应力强度因子与远场应力、特征裂隙长度等之间存在着定量关系。Michalske 等^[47]把 Si-O-Si 键的应力腐蚀解释为由离子水和分子水两者共同造成,玻璃的应力腐蚀作用由于水与 Si-O 键分子之间的相互作用造成。但是,离子水还是分子水是硅酸盐玻璃临界断裂的关键因素仍存在争论。例如, Freiman^[48]认为水分子中的氢核和电子促进了裂隙尖端 Si-O-Si 键的水解,而 Atkinson 等^[46]发现改变 OH^- 的活度能明显改变水环境中石英的裂隙扩展速率。由此可见,环境的化学活性可能是控制化学作用对断裂扩展的关键因素。然而,地壳岩石常是多相集合体,长石、云母、辉石、角闪石和橄榄石等矿物比石英复杂得多,确定每种岩石或矿物的强度腐蚀中哪些是其关键因素是一项迫切而艰巨的工作。水化学溶解作用对岩石裂隙扩展作用的影响因

素较多^[49-53],如环境湿度、温度及压力等。这种作用导致砂岩有从脆性向延性转化的趋势;砂岩力学参数降低,并且,砂岩力学参数的劣化程度与其物理化学参数之间存在密切的关系,试样的孔隙率或纵波波速变化越大,或溶出的离子浓度越多,其力学参数的降低程度越大^[41]。

离子交换作用对改变裂隙尖端溶液的化学性质起着重要作用。对于水-玻璃系统,氢离子与碱离子的交换甚至在室温条件下就会迅速进行,在裂隙尖端产生一基本溶液,由于受裂隙尖端处溶液空间的限制,pH 值会迅速提高,一旦 $\text{pH} > 9$,二氧化硅晶络就会与溶液起化学反应^[41,44]。这些离子的交换作用对于临界断裂扩展具有重要作用,其作用强度取决于裂隙尖端处溶液与外界环境扩散交换的难易程度。两相物质之间的作用模式将由外界环境与裂隙尖端处溶液物质及裂隙尖端附近固体介质的化学性质之间的相互作用所控制^[45]。

水-岩反应的实验研究在 20 世纪 70 年代以后发展较快,到 80 年代初开始出现开放系统、流动条件下的水-岩反应实验,在此之前其实验都是在封闭体系和静态条件下完成的。为了研究自然界中水-岩反应对岩石的宏观力学效应,采取在常温常压及不同循环流速条件下,对在不同化学性质的水化学溶液作用下花岗岩、砂岩和灰岩进行了单轴抗压强度实验,取得了这些岩石的单轴抗压强度随水溶液性质及循环速率的定量结果^[48]。水对受力岩石的力学效应是与水-岩化学作用密切相关的,岩石强度软化与水-岩化学反应强度成正比。影响水-岩化学作用的岩石力学效应的主要因素有:水溶液循环速率、岩石的矿物成分、岩石的结构或均匀性和水溶液的化学性质。流速也会控制水-岩相互作用中岩石的溶解速率,已有实验发现玻璃的溶解率随流速的增加而增大,且流速有利于平衡矿物组合的形成,甚至通过控制流速可增加反应速率,能在低温水溶液-岩石系统中达到稳定的矿物平衡^[41]。

力学与化学作用是地球内部最主要的动力学作用,岩石所承受应力与周围流体压力之间存在的应力差所产生的化学势差是应力作用下溶解反应的驱动力。通过开放流动体系的水溶液-岩石反应动力学实验和水溶液-岩石界面地球化学及表面特性实验研究表明自然界面在化学上的定向性和不均匀性及矿物表面和整体之间在化学和物理上的差异性^[41]。一些研究指出,许多岩石现象的出现是由于力学-化学耦合引起矿物局部在分配或溶解过程的

局域化或化学损伤而形成的^[54-55]。水-岩系统在力学与化学的耦合作用下发生的结构变形及地下水成分迁移等行为极大的影响了地下工程的长期稳定性及相关水环境的演化规律。应力作用下岩石与水的溶解反应过程包括岩石固相颗粒的溶解以及溶解后液相物质的迁移,岩石中物质在化学势的推动下发生溶解,使岩石表面形貌发生改变,岩石内部的应力分布因此进行重新调整,会影响后续化学势的分布,使水-岩溶解反应的位置也相应发生变化^[3]。水-岩反应界面的实时变化,在应力作用下发生化学反应的位置是随时间和空间变化的,这些部位或增大或减小,由此引起的化学势差也发生变化。对于动力学反应而言,化学势大小决定了反应速率。因而,反应速率也是随时间和空间变化的。因此,应力作用下的水-岩相互作用是一个实时反馈、因循反复的过程。

地球化学动力学的研究也获得了长足进展,积累了许多矿物-水系统的动力学数据,确定了不少多相反应的速率定律。这些在实验室取得的测定矿物-水反应速率的许多进展,使野外就地反应动力学的定量预测成为可能。然而,如何在实验室反应器皿的尺度到单个岩石或土壤露头,再到地形、气候区域尺度之间架起一座桥梁仍面临着严峻的挑战^[5,55]。目前,在水-岩化学作用的研究中所建立的地球化学动力学理论主要和表面作用有关,深入探讨水化学作用对岩体的力学效应必须对岩石矿物的微观反应有一定的了解,这是深入研究的主要内容和前提条件。确定地壳中哪些是影响水-岩化学作用对岩体的力学效应的重要元素或物质成分,以及岩土流变问题的化学解释,都是重要研究内容和研究方向^[41]。

3 水-岩相互作用过程模拟

水-岩相互作用地球化学模拟是基于化学热力学和化学动力学原理,用数学方法定量刻画水-岩体系化学反应过程的研究方法,是研究自然或人为因素影响下地下水系统地球化学演化的重要手段之一^[56]。从热力学的角度进行水岩相互作用模拟的研究已经比较成熟,相应的模拟软件也很多,如 PHREEQC, EQ3/6, MINTEQA 和 WATEQ4F 等;目前研究难点已经转向宏观、大尺度水-岩相互作用的动力学过程,从不同的时间尺度上评价地下水水质的演化。对反应-溶质运移和反应动力学模拟的要求促进了更多功能强大的软件(如 PHREEQC、NET-

PATH 以及 TOUGHREACT 等)的出现,这些软件成为人们认识热、流体、力学和化学等多场耦合作用下的各种水岩相互作用过程的有力工具^[56-58]。

大量地质事实表明,水岩相互作用过程模拟中地球化学过程往往具有不平衡的性质,这与水和各种矿物在不同的温度和压力条件下的反应速率以及矿物颗粒的不均匀性等有关^[5]。通常碳酸盐矿物的反应速率快,更容易达到平衡态,而铝硅酸盐矿物的反应速率非常慢,其达到平衡态需要千年~万年甚至更长的时间尺度。此外,考虑水动力学过程与热力学过程的结合,更有利于掌握水岩作用的本质。近40年来,地球化学动力学取得了许多进展,积累了大量的矿物-水相互作用的动力学速率参数,确定出各种单相和多相反应动力学过程的反应速率方程,为野外环境中水-岩相互作用动力学过程的量化研究提供了有利条件。李义连等^[58]从水-岩相互作用的模型建立、模拟方向和软件的发展3个方面论述了水-岩相互作用模拟的研究进展,指出最大的进步是动力学模型和耦合运移模拟已取得了实质性进展,并应用于实际研究之中。孙占学等^[5]评述了国内外矿物-水反应在动力学参数和影响因素方面的进展,指出矿物-水反应的地球化学动力学模拟已成为研究热点问题之一。目前关于动力学分析和地球化学过程模拟的文献主要集中在各种矿物动力学反应参数在实验室和野外条件下的确定以及反应速率理论和方程的建立等方面的研究^[59-64]。

水-岩相互作用动力学过程的模拟,主要是基于速率方程理论和各种矿物动力学参数。由于矿物沉淀过程的复杂性,实验室获取的通常是矿物溶解的动力学参数,矿物沉淀的动力学参数一般参考其溶解动力学参数,目前地球化学模拟中涉及到的矿物动力学参数主要参考 Palandri 等整理和汇编的水-矿物相互作用速率参数。因此,需要加强对动力学速率方程和各种矿物动力学数据库的进一步完善、矿物反应表面积准确确定、实验数据应用于野外尺度校正方法的确定以及如何考虑可能的微生物过程等方面的研究^[56]。总之,水-岩相互作用的地球化学动力学模拟工作目前还有大量的工作需要补充,这反映了对许多重要的水-岩作用的反应机制及动力学尚缺乏足够了解。

4 展望

综上所述,水-岩相互作用研究经历了一个从水-岩相互作用,到水-岩-有机物相互作用,最后

到水-岩-气-有机物-微生物相互作用研究的发展历程。近年来,除基础地质及与矿产资源有关的课题继续深入外,地下水环境演化与含水系统中微量变价元素的迁移、转化与富集等,已经成为水-岩相互作用领域的研究热点。随着物理、化学、生物等领域中各种新理论和新方法的不断应用,水-岩相互作用研究面临着新的机遇和挑战,主要包括:地下水系统中生物地球化学过程研究、水-岩相互作用中微观机理与宏观地球化学过程的耦合,以及水-岩相互作用中的同位素分馏及应用等。由于不同研究人员的关注对象不同,水-岩相互作用的研究也存在一些问题。对于将来水岩相互作用的研究,本文认为可以从以下几个方面继续研究,为进一步深入了解水岩相互作用机理及对环境地质控制作用提供更多的数据支撑:

(1)多场耦合与多尺度耦合的水-岩相互作用研究。水-岩相互作用过程微观上受化学反应、流体流动和应力形变等多重作用控制,宏观上受水化学场、水动力场控制。因此,整合多场耦合和多尺度耦合进行水-岩相互作用研究是未来的发展方向。通过水-岩相互作用速率尺度变化与计算网格的大小之间耦合,确定合理的概念模型。在此基础上,建立数值模拟,对水岩相互作用的整体认识具有重要意义。

(2)控制水-岩相互作用的机理研究。水-岩相互作用反应机制缺乏深入了解。例如:水-岩相互作用过程中,反应通常只发生在矿物表面有选择性的位点,反应表面积和矿物-水接触面积估算较为困难。此外,水-岩相互作用往往是一个多相反应过程,不同类型矿物反应机制不同,界面控制、质量控制以及其共同作用导致水-岩相互作用的反应速率不同,加之实验过程中实验误差、溶液化学的差异导致反应速率的实验室测定值与野外观测数据之间往往存在较大差异。因此结合多学科理论,水-岩相互作用机制及其控制因素还需要深入研究。

(3)微观和宏观结合认识盆地尺度地下水水化学成分形成与演化的动力学过程。尽管以往人们对旱区地下水化学形成与演化取得了一系列成果,查明了其分带规律,然而对这些分带规律以及各种水化学形成作用对分带的贡献量仍缺乏深入研究。例如:在补给区过多关注地下水对岩石的溶蚀作用,而忽视了混合作用;在排泄区关注的焦点是蒸发浓缩作用,实际水位埋深往往超过了极限蒸发深度,水质的变化还有更多的因素控制。研究方法上,以往较

多采用热力学方法,而化学动力学还有较多具体问题需要探讨,而将热力学和动力学结合研究水-岩相互作用探讨地下水水化学演化机制还有更大的深化空间。

参考文献:

- [1] 沈照理,王焰新. 水-岩相互作用研究的回顾与展望[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2002, 27(2): 127-133.
- [2] 沈照理,王焰新,郭华明. 水-岩相互作用研究的机遇与挑战[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2012, 37(2): 207-219.
- [3] 申林方,冯夏庭,潘鹏志,等. 应力作用下岩石的化学动力学溶解机制研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(5): 1320-1326.
- [4] 李根,唐春安,李连崇. 水岩耦合变形破坏过程及机理研究进展[J]. 力学进展, 2012, 42(5): 593-619.
- [5] 孙占学,朱永刚,张文. 矿物-水反应的地球化学动力学研究进展[J]. 东华理工学院学报, 2004, 27(1): 14-18.
- [6] 王大纯,张人权,史毅虹,等. 水文地质学基础[M]. 北京:地质出版社, 1995.
- [7] 张春潮,魏哲,孙一博,等. 关中盆地潜水水文地球化学演化机理[J]. 南水北调与水利科技, 2013, 11(5): 48-52.
- [8] 李霄,林学钰,都基众,等. 齐齐哈尔市潜水水化学演化规律分析[J]. 水利学报, 2014, 45(7): 815-827.
- [9] 张有学著. 地球化学动力学[M]. 北京:高等教育出版社, 2010.
- [10] 曹玉清,胡宽璐,胡忠毅. 水文地球化学反应-迁移-分异模型[J]. 长春科技大学学报, 2000, 30(3): 251-256.
- [11] 曹玉清,胡宽璐,李振拴. 地下水化学动力学与生态环境区划分[M]. 北京:科学出版社, 2009.
- [12] Frappe S K, Fritz P, McNutt R H. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(8): 1617-1627.
- [13] Hem J D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water[M]. USA, University Press of the Pacific, 2005.
- [14] 党志,侯瑛. 玄武岩-水相互作用的溶解机理研究[J]. 岩石学报, 1995, 11(1): 9-15.
- [15] 吴吉春,薛禹群. 海水入侵过程中水-岩间的阳离子交换[J]. 水文地质工程地质, 1996, 23(3): 8-19.
- [16] 何建华,张金,丁贞玉,等. Cl 指示的羊石河流域地下水演化[J]. 资源科学, 2011, 33(3): 416-421.
- [17] Lassaad Dassi. Investigation by multivariate analysis of

- groundwater composition in a multilayer aquifer system from North Africa: A multi-tracer approach[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(8):1386-1398.
- [18] Philippe Négrel, Romain Millot, Stéphane Roy, et al. Lead isotopes in groundwater as an indicator of water-rock interaction (Masheshwaram catchment, Andhra Pradesh, India) [J]. *Chemical Geology*, 2010, 274(3-4):136-148.
- [19] Petelet G E, Luck J M, Ben Othman D. Dynamic scheme of water circulation in karstic aquifers as constrained by Sr and Pb isotopes. Application to the Hérault watershed, Southern France [J]. *Hydrogeology Journal*, 2003, 11(5):560-573.
- [20] Petelet G E, Négrel P, Gourcy L, et al. Geochemical and isotopic constraints on groundwater surface water interactions in a highly anthropized site. The Wolfen/Bitterfeld megasite (Mulde subcatchment, Germany) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(3):707-717.
- [21] Karro E, Marandi A, Vaikmäe R. The origin of increased salinity in the Cambrian-Vendian aquifer on the Kopli Peninsula, northern Estonia [J]. *Hydrogeology Journal*, 2004, 12(4):424-435.
- [22] 王文科, 李俊亭, 王钊, 等. 河流与地下水关系的演化及若干科学问题[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2007, 37(2):231-238.
- [23] Jalali M. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran [J]. *Environmental Geology*, 2007, 52(6):1133-1149.
- [24] Tyagi S K, Datta P S, Pruthi N K. Hydrochemical appraisal of groundwater and its suitability in the intensive agricultural area of Muzaffarnagar district, Uttar Pradesh, India [J]. *Environmental Geology*, 2009, 56(5):901-912.
- [25] Schofield S, Jankowski J. Hydrochemistry and isotopic composition of Na-HCO₃ rich groundwaters from the Ballimore region, central New South Wales, Australia [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1-2):111-134.
- [26] 李旭东, 曹玉清, 胡宽榕. 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[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2000, 25(2):205-208.
- [27] Maurice Monjerezi, Rolf D Vogt, Per Aagaard, et al. Hydro-geochemical processes in an area with saline groundwater in lower Shire River valley, Malawi: An integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(8):1399-1413.
- [28] Iggy Litaor M, Briemann H, Reichma O, et al. Hydrochemical analysis of groundwater using a tree-based model [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 387(3-4):273-282.
- [29] 孙一博, 王文科, 张春潮, 等. 关中盆地浅层高氟水形成演化机制[J]. *水文地质工程地质*, 2013, 40(6):117-122.
- [30] Carlyle H F, Tellam J H, Parker K E. The use of laboratory-determined ion exchange parameters in the predictive modeling of field-scale major cation migration in groundwater over a 40-year period [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 68(1-2):55-81.
- [31] 杨郎城, 沈照理, 文冬光, 等. 鄂尔多斯白垩系盆地地下水形成与演化: 来自 Cl 及其同位素 ³⁶Cl 的证据 [J]. *地质学报*, 2011, 85(4):586-595.
- [32] 王晓曦, 王文科, 王周锋, 等. 滦河下游河水及沿岸地下水水化学特征及其形成作用 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(1):25-33+73.
- [33] Jing Xiuyan, Yang Hongbin, Cao Yuqing, et al. Identification of indicators of groundwater quality formation process using a zoning model [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 514:30-40.
- [34] 王焰新, 郭华明, 阎世龙, 等. 浅层孔隙地下水系统环境演化及污染敏感性研究以山西大同盆地为例 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [35] 任福弘, 曾溅辉, 刘文生, 等. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患率的关系——以华北平原为例 [J]. *地球学报*, 1996, 17(1):85-97.
- [36] 王根绪, 程国栋. 西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征 [J]. *地理科学*, 2000, 20(2):153-159.
- [37] 邵琳琳, 杨胜科, 王文科, 等. 奎屯河流域水土中氟的分布规律 [J]. *地球科学与环境学报*, 2006, 28(4):64-68.
- [38] 楼章华, 金爱民, 朱蓉, 等. 松辽盆地油田地下水化学场的垂直分带性与平面分区性 [J]. *地质科学*, 2006, 41(3):392-403.
- [39] 谌天德, 陈旭光, 王文科, 等. 准噶尔盆地地下水资源及其环境问题调查评价 [M]. 北京: 地质出版社, 2009.
- [40] 徐中华. 鄂尔多斯盆地南区保安群地下水水化学特征及演化机理 [D]. 西安: 长安大学, 2010.
- [41] 汤连生, 王思敬. 水-岩化学作用对岩体变形破坏力学效应研究进展 [J]. *地球科学进展*, 1999, 14(5):433-439.
- [42] 韩铁林, 陈蕴生, 师俊平, 等. 水化学腐蚀对砂岩力学特性影响的试验研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2013, 32(Z2):3064-3072.
- [43] 王伟, 刘桃根, 吕军, 等. 水岩化学作用对砂岩力学特性影响的试验研究 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2012,

- 31(Z2):3607–3617.
- [44] Wiederhorn S M. Mechanism of subcritical crack growth in glass[C]// Bradt R C, Hasselmann D P H, Lange F F. *Fracture Mechanics of Ceramics*. New York: Plenum, 1978, 4:549–580.
- [45] Swanson P L. Subcritical crack growth and other time – and environment – dependent behavior in crustal rocks [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(B6): 4137–4152.
- [46] Atkinson B K, Meredith P G. Stress corrosion cracking of quartz: a note on the influence of chemical environment [J]. *Tectonophysics*, 1981, 77(1–2):1–11.
- [47] Michalske T A, Freiman S W. A molecular interpretation of stress corrosion in silica [J]. *Nature*, 1982, 295(5849): 511–512.
- [48] Freiman S W. Effects of chemical environments on slow crack growth in glasses and ceramics[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(B6):4072–4076.
- [49] Bulau J R, Tittmann B R, Abdel – Gawad M, et al. The role of aqueous fluids in the internal – friction of rock[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(B6):4207–4212.
- [50] Simmons C J, Freiman S W. Effect of corrosion processes on subcritical crack growth in glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, 64(11):683–686.
- [51] Li Ning, Zhu Yunming, Su Bo, et al. A chemical damage model of sandstone in acid solution [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2003, 40(2): 243–249.
- [52] 李广贺, 安奎进. 任意盐度地下水中离子活度系数运算模型[J]. *水文地质工程地质*, 1994, 21(4): 33–35.
- [53] Swanson P L. Subcritical crack growth and other time – and environment – dependent behavior in crustal rocks [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(B6): 4137–4152.
- [54] 苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 超临界水的物理化学性质及意义[J]. *地质地球化学*, 1988, 26(2):83–89.
- [55] 黄振育, 韦昌富, 钟晓斌, 等. 水化学环境对岩石性质影响研究现状及展望[J]. *桂林理工大学学报*, 2013, 33(2):290–296.
- [56] 李义曼, 庞忠和. 二氧化碳地质封存中的水 – 岩反应动力学模拟:进展及问题[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(Z2):352–360.
- [57] 杨国栋, 李义连, 马鑫, 等. 绿泥石对 CO₂ – 水 – 岩石相互作用的相互影响[J]. *地球科学 – 中国地质大学学报*, 2014, 39(4):462–472.
- [58] 李义连, 杨玉环, 卢学实. 水 – 岩相互作用模拟的研究进展[J]. *水文地质工程地质*, 2003, 30(3): 95–99.
- [59] Helgeson H C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: I; Thermodynamic reactions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32(8): 853–877.
- [60] Lasaga A C, Soler J M, Ganor J, et al. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(10): 2361–2386.
- [61] Chou Lei, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals[J]. *Chemical Geology*, 1989, 78(3–4): 269–282.
- [62] Anbeek C. The effect of natural weathering on dissolution rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(21–22): 4963–4975.
- [63] White A F, Brantley S L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? [J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(3): 479–506.
- [64] Zhu Chen. In situ feldspar dissolution rates in an aquifer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(6): 1435–1453.