

饱和指数在水—岩作用研究中的应用及其灵敏度分析

唐辉, 陈洁, 钱会

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 根据饱和指数(SI)值可以判断和确定水与岩石、矿物之间处于何种反应状态。文章根据某水源地的水质分析资料计算了几种主要矿物的饱和指数值,并采用相对灵敏度系数对饱和指数的灵敏度作了初步分析,采用最小二乘法建立了灵敏度函数。结果表明: SI 对pH值波动的“反应”最为灵敏。

关键词: 水—岩作用; 饱和指数; 相对灵敏度系数; 灵敏度分析; 不确定性

中图分类号: X52; P342

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)06-0180-04

Application of saturation index to research of water-rock interaction and its sensitivity analysis

TANG Hui, CHEN Jie, QIAN Hui

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

Abstract: The saturation index value is able to judge and determine the interaction situation among water, rock and mineral. This paper calculated saturation indices of several main minerals according to a large quantity of data of water quality analysis of one water source and made a preliminary analysis on the sensitivity of saturation index with the use of relative sensitivity coefficient and established the sensitivity function by the least square method. The result indicates that SI is the most sensitive to reaction of pH fluctuation.

Key words: water-rock interaction; saturation index; relative sensitivity coefficient; sensitivity analysis; uncertainty

0 前言

水—岩作用是研究地下水水化学特征、地球化学演化、和环境污染控制时空变化的基本理论。而饱和指数(SI)是水岩作用研究的基础,是确定某种矿物相对于水处于何种状态的重要参数。许万才^[1]将饱和指数应用于地下热水水化学研究,以此来判定地下热水的某些物理化学性质;王凤波等^[2]通过建立的饱和指数模型,对新安江库水浸泡坝址混凝土新、老龄期岩样不同时段的水溶液与固相介质之间的反应状态做出判定,来评价混凝土岩样在浸泡过程中的溶蚀情况;Nath等^[3]利用饱和指数建立的水文地球化学模型很好地分析了地下水中砷的来源和迁移。

对于地下淡水来说,根据 SI 值判断水与岩石、

矿物之间的反应状态是可靠的^[4]。但是在地下水取样、包装、运输、实验室抽样、水化学分析与物性测试等一系列过程中,不可避免地存在着一定的误差,这种误差不仅包括通常所指的单次样品误差,而且也包括两次取样样品误差。后者有可能掩盖了水化学组分的动态变化。另一方面,化学热力学数据(主要是平衡常数和溶度积常数)也存在一定的误差或不确定性。上述误差及其在计算过程中的传递必然造成水岩作用模拟中 SI 值的不确定性或产生一定的误差。如何定量地评价这种不确定性或误差,以及这种不确定性或误差对于饱和指数 SI 值的影响及其影响程度,很值得关注。为此,文章在利用PHREEQCI软件计算饱和指数的基础上,引进饱和指数相对灵敏度的概念来分析对 SI 的主要影响因素,检验 SI 的有效性。

收稿日期:2012-09-05

作者简介:唐辉(1988-),男,陕西汉中,在读硕士研究生,研究方向:地下水水资源可持续开发、利用与保护等。

通讯作者:钱会(1963-),男,陕西泾阳人,博士,教授,博士生导师,主要从事水文地质与水资源可持续开发、利用与保护方面的教学与研究。

1 饱和指数(SI)及其灵敏度分析

1.1 饱和指数

根据SI值可以判断和确定水与岩石、矿物之间处于何种反应状态^[6]。

考察反应: $aA + bB = cC + dD$

式中: a, b, c, d 为反应物(A、B)生成物(C、D)的摩尔数。当上述反应达到平衡时,有:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad (1)$$

上式左边称为活度积,以AP表示;如所有组分均为离子,则称为离子活度积,以IAP表示。SI的数学表达式为:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (2)$$

根据矿物相对地下水饱和指数的计算结果,可确定地下水系统中的反应性矿物^[8]。若某种反应性矿物的SI值接近于0,则这种矿物很可能存在含水层环境中,并控制着地下水化学成分,有关研究中常用的SI这种变化范围是 0 ± 0.5 ^[8]。若所计算的SI值小于0,则矿物在地下水中未达到饱和状态。这表明该矿物不会从溶液中沉淀出来,而且当含水层中存在这种矿物时,它会发生溶解并趋向于平衡状态。类似的,若某种矿物的SI值显著的大于0,则该矿物可能为非反应性矿物^[9-10]。

1.2 灵敏度分析

在实际应用中,常用灵敏度函数来评价参数的微小变化对饱和指数SI值的影响^[11]。这里所说的参数是指水质组分存在形式即水化学变量 Ca^{2+}, Mg^{2+} 等,环境变量 Eh, T (温度,单位为 $^{\circ}C$), P (压力)等。饱和指数灵敏度函数就是指在一定的状态下,某变量对饱和指数SI的偏导数。若用 P_i 表示任一变量,

当饱和指数SI作为变量 P_i 的函数时可表示为 $SI = SI(P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_m)$, 则变量 P_i 的灵敏度函数可表示如下:

$$F_i^{SI} = \frac{\partial SI}{\partial P_i} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

根据SI的计算过程,由变量 P_i 的任一变化量 ΔP_i 可得到一相应的 ΔSI , 于是由一系列的 ΔP_i 就可以得到一系列的 ΔSI , 据此可求出特定条件下(指温度、pH值以及水质组分浓度一定) ΔSI 与 ΔP_i 之间的经验关系式,即灵敏度函数 F_i^{SI} 表达式。这样在 ΔP_i 一定的情况下,就可计算出不同参数对饱和指数SI的“反应”程度,即灵敏度大小,以便为水—岩作用研究的可靠性评价提供依据。为了更好地体现不同参数变化时对饱和指数的影响,提高可信度,故利用相对误差的定义来修正上述公式为:

$$F_i^{SI} = \frac{\Delta SI}{\frac{SI}{P_i}} = \frac{P_i}{SI} \cdot \frac{\Delta SI}{\Delta P_i} \quad (4)$$

2 实例应用

2.1 矿物饱和指数

以某水源地地下水为例,根据温度在 $24^{\circ}C$ 时测得的水质分析结果(表1),利用PHREEQCI软件计算各矿物饱和指数(表2)。由表2和图1可知,10个水样中硬石膏、石膏、岩盐都未达到饱和状态,说明它们在这10个水样中都是非反应性矿物,它们会发生溶解并趋向于平衡状态。文石在3、4、5、9号水样中达到平衡,方解石、白云石在4、5号水样中达到平衡,说明文石、方解石、白云石在这些水样中是反应性矿物,它们对地下水的化学成分起着控制作用,在别的水样中处于过饱和状态,发生沉淀。

表1 某水源地地下水水质分析

水样	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH
1	135.50	111.25	267.74	0.15	13.11	117.98	66.46	17.91	7.90
2	42.45	50.57	336.23	0.10	6.62	59.62	66.46	19.19	7.89
3	9.03	80.04	259.36	0.12	2.49	22.38	83.49	11.39	7.74
4	16.26	70.04	259.36	0.40	2.97	26.77	79.32	11.39	7.59
5	13.55	25.01	333.46	0.09	2.91	26.16	83.49	11.39	7.37
6	29.81	200.11	512.54	112.00	10.36	93.20	144.03	43.04	7.48
7	102.10	315.18	542.89	144.00	9.77	87.89	152.38	103.8	7.38
8	117.40	190.11	463.14	40.00	11.97	107.74	118.98	53.17	7.53
9	26.19	75.04	345.81	0.14	5.64	50.74	73.06	22.79	7.66
10	62.33	180.10	543.42	90.00	13.31	119.78	98.11	63.29	7.73

表2 地下水中各矿物饱和指数

矿物相	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硬石膏	-1.89	-2.19	-1.87	-1.95	-2.37	-1.46	-1.33	-1.54	-1.99	-1.67
文石	0.52	0.64	0.49	0.33	0.25	0.64	0.54	0.57	0.46	0.74
方解石	0.67	0.79	0.64	0.47	0.39	0.78	0.68	0.72	0.61	0.89
白云石	1.10	1.38	0.75	0.44	0.26	1.38	1.54	1.43	1.04	1.93
石膏	-1.66	-1.96	-1.65	-1.72	-2.14	-1.23	-1.11	-1.32	-1.77	-1.44
岩盐	-6.39	-7.18	-8.27	-7.94	-8.03	-7.18	-6.69	-6.52	-7.46	-6.75
H ₂ O	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54	-1.54
H ₂	-23.80	-23.78	-23.48	-23.18	-22.74	-22.96	-22.76	-23.06	-23.32	-23.46
O ₂	-35.93	-35.97	-36.57	-37.17	-38.05	-37.61	-38.01	-37.41	-36.89	-36.61
CO ₂	-2.42	-2.31	-2.27	-2.12	-1.79	-1.74	-1.62	-1.83	-2.07	-1.96

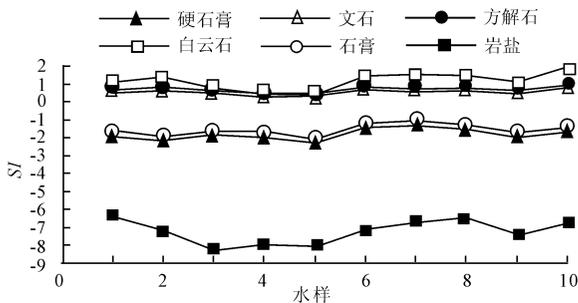


图1 几种主要矿物相的饱和指数

2.2 饱和指数灵敏度分析

单独对1号水样来说,考察 P_i 分别存在不同相对误差 $\Delta P_i/P_i$ 时对 SI (反映水与方解石的反应状态) 的影响程度。表中 Sum 表示各参数 $P_i (i = 1, 2, \dots, m)$ 同时存在相同的相对误差时 SI 的响应。为了对不同的输入参数在相同相对误差时所造成的饱和指数相对误差进行分析对比,经计算,亦在表3列出 SI 的相对误差 $\Delta SI/SI$ 。

表3 参数及其相应的饱和指数相对误差 %

P_i	$\Delta P_i/P_i$	SI	$\Delta SI/SI$	P_i	$\Delta P_i/P_i$	SI	$\Delta SI/SI$
10	0.71	0.05970		10	0.67	0.00000	
7	0.69	0.02985		7	0.67	0.00000	
4	0.68	0.01493		4	0.67	0.00000	
2	0.67	0.00000		2	0.67	0.00000	
1	0.67	0.00000		1	0.67	0.00000	
Ca ²⁺	0	0.67	0.00000	K ⁺	1	0.67	0.00000
-1	0.66	-0.01493		Na ⁺	0	0.67	0.00000
-2	0.66	-0.01493		-1	0.67	0.00000	
-4	0.65	-0.02985		-2	0.67	0.00000	
-7	0.64	-0.04478		-4	0.67	0.00000	
-10	0.62	-0.07463		-7	0.67	0.00000	
10	0.67	0.00000		-10	0.67	0.00000	
7	0.67	0.00000		10	0.7	0.04478	
4	0.67	0.00000		7	0.69	0.02985	
2	0.67	0.00000		4	0.68	0.01493	
1	0.67	0.00000		2	0.67	0.00000	
				1	0.67	0.00000	

续表3

P_i	$\Delta P_i/P_i$	SI	$\Delta SI/SI$	P_i	$\Delta P_i/P_i$	SI	$\Delta SI/SI$
Mg ²⁺	0	0.67	0.00000	HCO ₃ ⁻	0	0.67	0.00000
-1	0.67	0.00000		-1	0.66	-0.01493	
-2	0.67	0.00000		-2	0.66	-0.01493	
-4	0.67	0.00000		-4	0.65	-0.02985	
-7	0.67	0.00000		-7	0.64	-0.04478	
-10	0.67	0.00000		-10	0.62	-0.07463	
10	0.66	-0.01493		10	0.70	0.04478	
7	0.66	-0.01493		7	0.69	0.02985	
4	0.67	0.00000		4	0.68	0.01493	
2	0.67	0.00000		2	0.67	0.00000	
1	0.67	0.00000		1	0.67	0.00000	
SO ₄ ²⁻	0	0.67	0.00000	T	0	0.67	0.00000
-1	0.67	0.00000		-1	0.66	-0.01493	
-2	0.67	0.00000		-2	0.66	-0.01493	
-4	0.67	0.00000		-4	0.65	-0.02985	
-7	0.67	0.00000		-7	0.64	-0.04478	
-10	0.67	0.00000		-10	0.64	-0.04478	
10	1.38	1.05970		10	1.47	1.19403	
7	1.18	0.76119		7	1.22	0.82090	
4	0.97	0.44776		4	0.99	0.47761	
2	0.82	0.22388		2	0.84	0.25373	
1	0.74	0.10448		1	0.75	0.11940	
pH	0	0.67	0.00000	Sum	0	0.67	0.00000
-1	0.59	-0.11940		-1	0.58	-0.13433	
-2	0.51	-0.23881		-2	0.49	-0.26866	
-4	0.36	-0.46269		-4	0.32	-0.52239	
-7	0.13	-0.80597		-7	0.04	-0.94030	
-10	-0.11	-1.16418		-10	-0.25	-1.37313	

表3中数据分析表明:①方解石的饱和指数主要受 Ca²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻、T、pH 输入参数的影响,受 K⁺、Na⁺、Mg²⁺ 的变化影响很小。②水化学数据的分析误差会强烈影响水-岩平衡模拟结果,并且参数误差 Sum 所引起的饱和指数相对误差并不是各单个参数相对误差所引起的 $\Delta SI/SI$ 的简单代数和^[12]。即:

$$\Delta SI (\Delta Sum) \neq \Delta SI (\Delta Ca^{2+}) + \Delta SI (Mg^{2+}) + \Delta SI (\Delta K^+) + \Delta SI (\Delta HCO_3^-) + \Delta SI (\Delta SO_4^{2-}) + \Delta SI (\Delta pH) + \Delta SI (\Delta T)$$

$$\text{亦即 } \Delta SI (\Delta Sum) \neq \Delta SI (\Delta P_1/P_1) + \dots +$$

$$\Delta SI (\Delta P_i/P_i) + \dots + \Delta SI (\Delta P_m/P_m)$$

而是 $\Delta SI (\Delta Sum) \leq \Delta SI (\Delta P_1/P_1) + \dots + \Delta SI (\Delta P_i/P_i) + \dots + \Delta SI (\Delta P_m/P_m)$

2.3 灵敏度函数 F_i^{SI} 的确定和灵敏度系数的计算

由表4知,对于任一参数 P_i ,均有一组 $\Delta P_i/P_i$ 以及与其相对应的一组 $\Delta SI/SI$,选取其中一组 $\Delta P_i/P_i$ 及其相应的 $\Delta SI/SI$,用最小二乘法可求出 $\Delta P_i/P_i$ 与 $\Delta SI/SI$ 之间的经验关系式,即灵敏度函数 F_i^{SI} 的表达式^[11]。由此,根据表3中的数据,可分别写出 pH, Ca^{2+} , T, Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 等参数相对于 SI 的灵敏度函数 F_i^{SI} 的表达式(表4)。同时,定义参数误差 $\Delta P_i/P_i$ (这里规定当参数 P_i 为水化学组分、pH、 T 时, $\Delta P_i/P_i$ 分别取 1 mg/L, 0.1, 1℃) 代入表达式 F_i^{SI} 中所得的值即为该参数的灵敏度系数,这样经简单计算就可得出各参数 P_i ($i = 1, 2, \dots, m$) 相对于饱和指数 SI 的灵敏度系数。

表4 灵敏度函数 F_i^{SI} 表达式及各参数的灵敏度系数

参数 $\Delta P_i/P_i$	F_i^{SI}	灵敏度系数
Ca^{2+}	$F_i^{SI} = -0.0068 + 0.6146x$	0.6078
SO_4^{2-}	$F_i^{SI} = -0.0027 - 0.0746x$	-0.0773
HCO_3^-	$F_i^{SI} = -0.0081 + 0.5707x$	0.5626
pH	$F_i^{SI} = -0.0176 + 11.1765x$	1.1001
T	$F_i^{SI} = -0.0054 + 0.4829x$	0.4775

由表4可知,在相对误差相同的情况下,各参数所产生的 $\Delta SI/SI$ 大小是不同的。根据相同的误差各参数所产生的 $\Delta SI/SI$ 大小的不同,可以得出饱和指数相对误差 $\Delta SI/SI$ 的主要来源是: Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , pH 以及温度等,并且这些参数 $\Delta P_i/P_i$ 与 $\Delta SI/SI$ 之间呈良好的线性关系。饱和指数 SI 的参数依靠程度大小分别为: pH、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、T、 SO_4^{2-} 。这说明在所有参数中 pH 值对饱和指数 SI 的影响最大,亦即说明 pH 值对水岩之间的反应状态影响最大,而温度对其影响不是太大^[13]。

3 结 语

本文在分析饱和指数和灵敏度的基础上,根据某水源地实测水质资料,利用 PHREEQCI 计算了矿物饱和指数,并建立灵敏度函数,确定了各参数相对灵敏度系数。可得到以下结论:

(1) 方解石的饱和指数主要受 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、T、pH 输入参数的影响,与 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的变化影响很小。

(2) 水化学分析数据的误差会强烈的影响水—岩化学平衡模拟结果,并且参数误差 ΔSum 所引起的饱和指数相对误差并不是各单个参数相对误差所引起的 $\Delta SI/SI$ 的简单代数和,即存在误差“抵消”现象。

(3) 饱和指数 SI 的参数依靠程度大小分别为: pH、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、T、 SO_4^{2-} 。这说明在所有参数中 pH 值对饱和指数 SI 的影响最大,而温度对其影响不大。所以在水化学分析过程中,测定 pH 值时一定要保证仪器的精密以及测定方法的正确性。

参考文献:

- [1] 许万才. 饱和指数法在地下热水化学研究中的应用[J]. 西安地质学院学报, 1992, 14(3): 66-70.
- [2] 王凤波, 郭应征, 曹朝雷. 基于 SI 模型评价新安江库水水质特征[J]. 工程与试验, 2011, 51(4): 55-57.
- [3] Bibhash Nath, Jiin Shuh Jean, Ming Kuo Lee, et al. Geochemistry of high arsenic groundwater in Chia-Nan plain, Southwestern Taiwan: Possible sources and reactive transport of arsenic [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 99: 85-96.
- [4] 王广才. 水—岩化学平衡模拟中误差传递及灵敏度分析[J]. 水文地质工程地质, 1999, 26(6): 31-34.
- [5] 周祖权, 宋汉周. 水—岩作用模拟中地下水水质组分存在形式的研究[J]. 水利水电科技进展, 2011, 21(6): 17-20.
- [6] 郭张军, 宋汉周. 地下水化学组分存在形式及其 SI 值计算[J]. 资源环境与工程, 2005, 19(3): 200-203.
- [7] 王东胜. 地下水化学组分存在形式的计算及意义[J]. 水文地质工程地质, 1999, 26(6): 48-51.
- [8] 钱会, 马致远. 水文地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 45-48.
- [9] Wicks C M, Hoke J A. Prediction of the quality and quantity of Meramec spring water [J]. Ground Water, 2000, 38(2): 218.
- [10] Winter T C, Mallory S E, Allen T R, et al. The use of principle component analysis for interpreting ground water hydrographs [J]. Ground Water, 2000, 38(2): 234.
- [11] 周祖权, 宋汉周. 水—岩作用模拟中饱和指数 SI 的灵敏度分析[J]. 河海大学学报, 2001, 29(6): 90-93.
- [12] 钱会, 王晓娟, 李便琴. 地下水系统平衡化学模型的研究现状及发展方向[J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(1): 59-64.
- [13] 孙亚乔, 钱会, 段磊. pH 值对混合溶液中矿物溶解/沉淀的影响[J]. 地球科学与环境学报, 2009, 31(4): 413-417.