

区域地下水演化的地球化学研究进展

滕彦国^{1,2}, 左 锐^{1,2}, 王金生^{1,2}, 林学钰^{1,2}

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875)

摘要: 由于区域地质特征、水文地质条件、气候影响和人类活动的差异性, 导致区域地下水演化的地球化学过程复杂、影响因素众多。在总结近年来国内外区域地下水化学演化研究大量成果的基础上, 综述了地下水演化的地球化学系统分析方法, 地下水演化研究的水文地球化学方法、同位素地球化学和元素地球化学方法和技术以及地下水演化的地球化学模拟方法和技术及常用软件。指出在今后的一段时期内, 区域地下水自然演化与人类活动的复合作用、地下水与地表水的相互作用、微生物-水-岩相互作用将是区域地下水地球化学研究的热点领域, 其中物理、化学、生物的耦合作用将是区域地下水演化的地球化学研究的重点领域。

关键词: 地下水; 地球化学; 化学演化; 研究进展

中图分类号: P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6791(2010)01-0127-10

区域地下水演化主要是研究地下水的时空变化规律, 其过程既受区域地质特征和水文地质条件、地球化学系统及流动系统等因素的控制, 也受人类活动的影响。区域地下水的时空变化主要表现在地下水补、径、排的特征及形式上, 并在区域地下水含水系统中留下各种水文地质、水动力及水文地球化学信息, 追踪、识别和提取这些信息是揭示地下水演化规律的重要方法和有效手段, 也是探索区域地下水资源更替规律的重要途径, 对区域地下水资源的评价、规划及开发利用具有重要意义。

1 地下水演化的地球化学系统分析

地下水的演化过程是含水层系统的自组织过程和地球化学场内自相关性的表现。区域水文地质特征和水文地球化学性质决定了地下水运移演化方向及规律。因为地下水在自然系统的循环过程中, 与其接触的岩石圈、生物圈和大气圈进行着极其复杂的物质、能量和信息交换, 因此通过对地下水水化学的时空变异特征与演变规律研究, 可以更好地揭示地下水与环境的相互作用机制^[1], 其中含水层介质的孔隙度、渗透性及地下水的流速、水力传导系数等决定了地下水的流动过程; 含水层介质中的化学物质、矿物组分在地下水的作用下发生一系列的地球化学反应, 决定了地下水的化学组成和演化^[2], 因此区域水文地质结构和水文地球化学特征分析是研究地下水演化的基础。

区域地质背景(岩石类型和地质构造)是地下水地球化学系统的主要控制因素之一。不同地质背景具有不同的水文地质结构和特征。美国犹他州中瓦塞提地区地下水的流动系统可划分为 4 大类 6 种类型^[3]: 花岗岩系统; 非花岗岩系统(该系统又可分为非固结的冲积层系统、固结的沉积岩系统和断裂控制系统); 地热系统; 矿坑水系统。这种地下水系统具有明显差异的溶质及同位素地球化学特征。西班牙南部巴扎盆地碎屑岩地区可分为^[4]: 第四系地下水系统、非承压含水系统、浅层及深层承压含水系统。据秦毅苏

收稿日期: 2009-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40773055); 北京市优秀人才培养资助项目(20071D0503100294); 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07027-007); 教育部新世纪优秀人才支持计划

作者简介: 滕彦国(1974-), 男, 黑龙江巴彦人, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事地下水地球化学研究。

E-mail: teng1974@163.com

等^[5]研究,在中国黄河流域地下水系统可分为 10 个地下水系统, 15 个二级地下水系统和 8 个三级地下水系统。黑河流域属于地下水演化研究水平较高的区域,流域在横向结构体系上存在多列式的含水亚系统,山前并列着民乐大马营盆地、张掖盆地、酒泉东盆地以及酒泉西盆地含水亚系统^[6],因此,这个地下水流动系统的突出特点是地表水和地下水相互转化频繁。

区域地理及气候条件对地下水的演化也有一定的影响。西伯利亚南部卡卡西亚的石拉寒冷半干旱地区地下水演化既有硅酸盐的风化以及石盐和石膏的溶解作用,也受到碳酸盐沉淀带走 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子的影响^[7]。孟加拉盆地是全球最大的河口三角洲,地下水地球化学过程受耗氧环境,以及 Ca-HCO_3 型地下水支配,溶解碳酸盐,风化硅酸盐以及盐水的混合都是控制水文地球化学的主要反应^[8]。在沼泽地区和荒漠地区,地下水在浅层和深层含水系统的流动形式和地球化学特征有所不同,地下水演变的影响因素也多种多样,如不饱和带的化学反应、不饱和沉积物与含水层的矿物学特征、地下水流动系统的途径等。埃塞俄比亚国家进行的火山岩区和第四纪含水层综合水文地质调查显示,丘陵地带离子浓度较低,地下水类型是 Ca-Mg-HCO_3 型, SO_4^{2-} 和 Cl^- 富集的裂隙介质中盐分和氟化物含量较大,以 Na-HCO_3 型为主,这也是目前该国最主要的水质问题^[9]。Zhang 等人分析了中国由北到南的各大河(江)口地下水系统中 10 年内的地球化学资料,包括河(江)口以及流域盆地中来源于风化和侵蚀的主要元素,痕量元素和微量元素的分布和迁移^[10]。此外,受降雨影响,地下水补给呈现出的季节性变化将导致地下水化学组分的季节性变化^[11]。

人类活动,尤其是工矿活动、水利工程、农业灌溉,对地下水地球化学系统及地下水演化有显著的影响。如黑河流域地下水演化受人类活动影响强度达到 54%^[12],再如人类活动造成的硝态氮超标已经对堪萨斯州的整个地下水水质系统构成了严重的冲击^[13]。油气田开发对地下水的影响也显而易见,如俄罗斯卡玛河(伏尔加河的支流)沿岸的阿兰斯卡油田开发对地下水影响主要经历了 3 个人为转化阶段^[14]:中性转化成碱性,由不饱和带碳酸钠的溶解和方解石的沉淀引起;碱性向中性转化,碳氢化合物浓度较背景浓度低,降低了水的缓冲性质或相对于酸沉降的保护潜势;中性向酸性转化,地下水潜在的地球化学保护性质完全丧失。在矿业开发区,酸性矿坑水的排放是导致地表水和地下水水质变化的主要因素。郎赞超等研究了贵阳市不同岩性含水层地下水和地表水的化学特征,通过 N 的检出率和可能存在的转化作用来揭示人类活动对喀斯特地区地下水环境的影响,结果发现季节变化和人类活动剧烈程度不同导致区域地下水组分有着较大的不同^[15]。

2 地下水演化的地球化学示踪方法

地下水演化的地球化学示踪方法,从示踪剂的选择上包括两大方面:一是通过投放人工示踪剂研究地下水运移、演化规律;二是通过研究地下水中天然示踪剂的时空变化规律进而查明地下水的演化规律。这两种方法在地下水地球化学示踪研究中均发挥着重要的作用。从示踪对象上看,地下水演化的地球化学示踪包括水动力过程的示踪和水质演化过程的示踪。这里主要介绍通过天然地球化学示踪剂研究地下水演化的进展。

2.1 水文地球化学方法

对于研究地下水本身特性以及它的可利用性,进行地下水的化学组分分析是非常必要的。化学及水文地球化学分析是确定地下水来源、类型及分布的直接方法之一。应用水化学方法(如 Piper and Durrov 图解, Na^+/Cl^- 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 Br^-/Cl^- 的摩尔比, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 的重量比以及 Cl 的浓度)同时结合野外观测可以很好地解释地下水的来源及演化,该方法在地下水演化地球化学过程研究中应用非常广泛。在加拿大中南部马尼托巴湖 WRA 区, Gascoyne 通过在 53 眼深达 1000 m 以上的钻孔中取样,分析了 86 个裂隙水样品和 28 个孔隙水样品的各项离子, pH、Eh、示踪离子及稳定和放射性同位素来确定地下水地球化学特征和水文地质结构^[16];在澳大利亚的墨累河盆地, Cartwright 等人应用水文地球化学分析的方法,研究发现该地区 C、N 和 F 浓度升高,结合 Cl/Br 比率和 (^{18}O) 数值变化,确定该地区地下水体极易受地表水的影响^[17];在印度泰米尔沿海区, Jayakumar 等人通过分析 Cauvery 盆地雨季前后共 126 个地下水样中七大主要离子(Ca,

Mg, Na, K, HCO_3^- , Cl 和 NO_3^-) 的变化规律来判定该区地下水来源和海水入侵过程的地球化学过程及其影响因素^[18]。此外, 在微观地质剖面上, Chidambaram 等人用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜等方法分析了不同深度沉积物样品, 结果显示随着深度的变化离子浓度有着非常显著的变化, 以此来鉴定水文地球化学反应过程中的特征反应物和反应机制^[19]。

目前, 该方法在国内也得到了较大范围的应用, 其代表性的应用表现为进行地热水成因分析、矿区水文地质条件分析、煤矿的水害以及地震预报等方面。

2.2 元素地球化学方法

区域地下水演化的天然元素地球化学示踪剂主要以保守元素为主, 如 Cl、Br、稀土元素 (rare earth elements, REE) 等, 其它微量元素在地下水演化研究中也发挥着重要的作用, 但不如前几种使用广泛。

保守元素 Cl 和 Br 是研究地下水 (尤其是地下卤水) 来源、运移及演化机制的良好指示剂。通过 Br-Cl-Na 体系的变化研究美国伊利诺斯盆地地下卤水运移演化过程及其大规模远距离迁移作用, 还可以用于确定地下水系统中 Cl 的来源和归宿, 评估灌溉和污水处理对环境的影响^[20]。对布兰特群地层中层间水化学组成中的 Cl 及 Br 的分析, 确定了该地层中的层间水均为卤水, 模型计算表明该地下卤水由 3 部分混合而成: 海水占 60% ~ 90%, 大气降水占 10% ~ 30%, 蒸发的海水初始卤水为 3% ~ 5%^[21]。

REE 因其具有相似而又有系统差异的化学性质而被广泛用来示踪各类地球化学体系的物质来源与演化过程^[22]。由于稀土元素化学性质的相似性, 它们在自然界中通常以隐蔽形式共同赋存在某些矿物的晶格中, 同时由于电子排布和“镧系收缩”的原因, 各个元素之间在晶体化学性质方面又存在微小差别, 这种差别可以记录自然系统中的地球化学过程。一般认为地下水系统中的 REE 主要来源于地下水流经的岩石, REE 对于研究地下水岩石反应、地下水的来源及地下水的混合具有特殊作用^[23]。Johannesson 等人应用稀土元素作为示踪剂研究内华达中南部区域地下混合特征时指出, 根据地下水中溶解的稀土元素的浓度, 以页岩和 La 标准可以确定区域地下水的演化, 与使用氢同位素、铀同位素等作为示踪剂得到的结果相一致, 并且使用稀土元素可以确定不同来源地下水的混合比例^[24]。Tweed 在澳大利亚南部地区的裂隙玄武岩和沉积含水层中运用稀土元素作为示踪剂, 研究在不同阶段的水文地球化学行为, 结果显示 REE 元素可以极好地反映在不同价态和反应速率下主要离子化学反应^[25]。

根据地下水中主要阳离子 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 的浓度及微量元素 (Fe, Mn, Br, Sr, F, Ba, HS^-) 的浓度, 并结合多元统计分析方法能够有效揭示区域地下水的流动系统特性。Coutier 等人用层序聚类分析和主成分分析法分析了加拿大魁北克省地下水含水层中的主要离子、微量元素, 并以此确定控制地下水演化的地球化学过程, 将 144 个地下水样品分成性质差异较大的 7 组, 补给区的 4 组样品反映出地下水类型为 Ca-Mg-HCO_3 和 Na-HCO_3 型, 远离补给区的 3 组样品表现出 Na-HCO_3 、 Na-Cl 型的典型承压含水层系统地下水特征, 同时样品的分布特征还显示了矿物和示踪元素的重要地质信息, 得出了该区地下水演化过程^[26]。此外, 通过水系沉积物地球化学特征可以预测地下水中微量元素的浓度及污染特征, 如 Marini 等人用反应路径模型模拟了意大利热那亚市的比萨格诺流域地下水中生成不可逆的水岩质量迁移, 模型结合河流沉积物中固体溶解量, 黏土矿物、氢氧化物固体混合物的沉淀等因素, 得出了较理想的主要化学元素和几种示踪元素的浓度值^[27]。

2.3 同位素地球化学方法

在地下水的补、径、排过程研究中, 氧、氢同位素一直发挥着重要的作用, 近年来, 在应用氧、氘、氦同位素研究地下水演化规律的同时, C、S、Sr、Cl、Li、B 等元素的同位素也不断被应用于地下水演化规律和过程的研究, 并取得了一定的成果。应用环境同位素示踪地下水的活动主要有如下几方面的内容: 地下水成因的研究; 确定地下水的补给; 计算地下水在含水层中的滞留时间; 研究地下水的运动特征; 追踪地下水物理及化学演化过程。此外, 根据氢同位素、氧同位素、硫同位素、锶同位素等指标, 能够有效地查明地下水组成的变化过程特别是地下水咸化来源、机理和过程^[28-29]。

氧作为构成水分子的元素之一, 其同位素分布特征在水的来源、演化及运动过程分析中发挥着重要的作

用,不同来源的水,其氧同位素组成存在着一定的差异,这种差异为水文地球化学研究提供了条件。氧同位素分带的形成是地下水流动的重要证据,根据地下水运移锋面同位素交换及沿流体运移方向上氧同位素的规律性变化,可以有效追踪流体的运移方向、运移路径、补给途径及运移过程^[20]。如在苏格兰某地 1995~1998 年对降雨中 (^{18}O) 值的监测结果(平均值为 $-0.7\% \sim 0.9\%$)表明, (^{18}O) 在该区存在着强烈的季节性变化,夏季为 $-0.2\% \sim 0.7\%$, 冬季为 $-2.0\% \sim 0.3\%$, (^{18}O) 的季节性变化为了解主要水文结构中地下水的贮留时间提供了信息,同时提供了地下水影响的水文及水化学证据^[30]。

氡同位素在确定地下水来源、补给方面具有重要作用,氡同位素是计算地下水的年龄、滞留时间、补给过程及补给强度的有力工具^[31]。 ^{14}C 主要用于确定地下水的年龄及补给, ^{13}C 和 ^{34}S 主要用于水化学演化及水-岩作用分析。

由于氯的地球化学稳定性,在地下水、热液矿床的成因和元素迁移理论方面对氯同位素的研究具有特殊意义。早在 1984 年 Kaufmann 就已经指出,由于氯是自然界各种水体及卤水沉积物的主要组分,又是一个十分活跃的水迁移元素及重要的金属沉淀剂^[32],因此国内外学者对氯同位素的分析方法及地球化学行为非常关注,希望通过分析氯同位素直接探讨卤水的成因、成矿流体及油气运移路径、金属与盐类矿床及油气藏成藏机制。此外,以氯同位素 (^{36}Cl 和 ^{37}Cl) 作为示踪剂可以成功地判断咸水成因,还可以用来追踪地下水的补给^[33]。

硼在自然界中分布较集中,平均丰度低,而且 ^{11}B 和 ^{10}B 之间质量差大,分馏效应显著,故硼同位素组成可以作为判定地下水来源的有效示踪剂和指相标志。在自然界中 B 的同位素组成变化很大 (^{11}B) = $-3.2\% \sim 5.8\%$),但在不同类型地质体中却有较特定的分布范围。造成自然界 B 的同位素分馏的主要原因在于流体-固体反应体系的 pH 值和水-岩比值变化。B 的这些特殊性质在不同地质地球化学作用示踪,特别是与流体有关的地球化学过程研究中得到了广泛应用^[34],国内外最常见的研究是用 B 和 Cl 含量的相关性反映 B 元素在水体富集的演化过程, B/Cl 和 B 同位素比率来指示地下水污染物的来源和迁移。Barth 应用 B 同位素,并结合 O, H, S 同位素及水化学数据研究了中欧沉积岩覆盖地区从晚二叠纪到早三叠纪地下水的演化特征及主要控制因素^[35]。

Li 同位素组成特征是盆地卤水、海水等流体活动的良好示踪剂。实验研究表明 Li 在地质系统中具有较高的活动性,在地质作用过程中反映流体活动的特征^[36]。许多学者的研究也证明水-岩反应期间 Li 的浓度会增大并可能追踪地热流体的加入及确定地下水的来源及滞留时间。如 Li 同位素组分在热液蚀变程度不同的岩石中变化较大。作为流体示踪剂, Li 浓度和同位素是有机矿物和流体反应良好的指示物,在冰岛和赫拉火山区, Li 浓度和同位素可以很好指示地下水对岩石的溶解作用^[37]。

Sr 同位素在鉴别不同水体来源方面也有许多独到之处,这是因为与不同岩层或岩石接触的地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 存在组成上的差异。应用放射性示踪剂方法,利用岩石样品的锶离子浓度变化研究各种岩性之间的相互作用。在线性模型和各种矿物组分分配系数确定的基础上,确定矿物组分,利用 Sr^{2+} 吸附量的平衡方程式可以预测岩性之间的相互作用,这种方法优势在于可以忽略复杂多变的地质结构^[38]。Gosselin 等通过 Sr 与 Cl 的相关分析曲线中的异常点分析得出海水入侵过程中不仅发生简单的海水与淡水的混合作用,还存在着其它的复杂过程,其中利用 Sr/Ca 比值和盐度之间的相关分析图来分析不同端元的贡献比率^[39]。

惰性气体同位素(主要包括 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe)具有较稳定的地球化学性质,对地下水的物理化学过程极其敏感,在示踪流体来源和水岩反应中有独特作用。在诸如地幔的演化及其动力学、大气圈的脱气作用,海洋的演化、含水系统的动力学等科学问题中发挥着特定的作用,特别是 He 和 Ar。He 有 6 种同位素,而 Ar 的同位素则有 12 种^[40],由于其同位素组成的极大差异性,被广泛应用到地质流体源和成矿流体的查找以及水-岩相互作用中。Kubongoski 等人在澳大利亚中部 Amadeus 盆地的两个研究点,通过测量 39 个地下水样品中的 He 同位素的浓度特征,并与同一样品的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 和 ^{14}C 比较,用这 3 种方法来估算地下水的储存年龄,探索了可能来源于其它源相的“不符合年龄”的地下水^[41]。Ballentine 等于 2002 年,在美国胡格顿-潘汉达气田中,从收集的 31 个地下水样品中,通过研究 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 、 $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ 、 $^4\text{He}/^{21}$

Ne 、 $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ 和 $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$ 的关系来判定气田地下水的不同来源^[42], 在密歇根州深部盆地深部含水层中, 将惰性气体元素作为识别指示物, 对于追踪这种稳定地质结构流体热力学历史很有价值^[43]。在中国, 惰性气体同位素应用于示踪成矿流体研究较多, 在地下水地球化学演化方面也有应用, 如 Edmunds等在中国西北戈壁滩民勤盆地应用同位素(^{13}C 、 ^{14}C 、 ^{18}O 和 ^3H)、惰性气体(^3He)和化学指示物(K/Na、Br/Cl)的综合方法研究了区域地下水的补给历史和水文地球化学演化过程^[44]。

3 地下水演化的地球化学模型

3.1 地下水地球化学模型

地下水地球化学模型是水文地球化学研究中的重要组成部分, 用于模拟地下水系统中的地球化学过程。它耦合了地球化学模型和水化学模型, 反映出地下水系统中所发生的地球化学反应以及各种离子在地下水系统中的存在状态。在研究地下水演化过程时, 地下水的组分分布、反应迁移途径和物质质量平衡是 3 个重要的研究目标和手段。

(1) 地下水组分分布模型 通过离子络合模型和专门反应模型, 确定矿物在地下水中的平衡状态以及地下水溶液的氧化-还原状态, 计算地下水演化过程中各组分的存在形式和含量。

在美国印第安纳州南部中心的喀斯特地貌地区, Lakey和 Lee等^[45]分别运用双组分、三组分和四组分分布模型研究喀斯特地下水的混合来源和途径。其中 Lakey等人应用同位素(D)、(^{18}O)作为示踪剂, 采用双组分混合模型将岩溶地下水中的补给来源划分为降雨入渗和非降雨入渗, Lee应用(D), (^{18}O)和(^{34}S)作为示踪剂, 应用三组分分布模型, 将 Lakey等的地下水组分成果更深入地划分为降雨入渗地下水、土壤渗流地下水和原地下水等 3 个部分, 继而应用(D)、(^{18}O)、(^{34}S)和($^{13}\text{C}_{\text{DTR}}$)作为示踪剂, 应用四组分混合模型, 将该地区的地下水组分来源定量确定为降雨入渗地下水、土壤渗流地下水、扩散地下水和喀斯特水等 4 个部分。

(2) 反应迁移途径模型 该模型基于假定不可逆反应和热力学约束条件下来预测地下水中的化学成分和在各相中矿物的转移量。它能解决诸如元素在地下水系统中迁移转化、盆地深部水化学、土壤水化学以及地热系统中中和一般水-岩作用系统中发生的地球化学作用等问题。

Samper等人用多组分反应迁移模型计算裂隙花岗岩介质核废物处置库中处置罐腐蚀后的腐蚀状态, 以及孔隙水组分长期的水文地球化学演化过程^[46]; Browning等在美国内华达州尤卡山地区, 运用双重介质(孔隙均质和裂隙介质)、二相、非等温、对流、扩散和溶质反应迁移模型模拟尤卡山区水文地球化学系统变化情况, 该模型包含了 10 个动力学水化学反应地层, 计算结果包含孔隙水组分变化, 深度下的硅酸盐浓度变化, 以及随着黏土和方解石沉淀, 钾长石的溶解情况^[47]。Uliana等人运用反应迁移路径模型模拟了得克萨斯-派克斯地区地下水流途径, 从区域地下水数据分析假定该地区区域水流中溶解性总固体和 Cl-HCO_3 比例增加, Na-Cl比例减少, 运用 PHREEQC模型模拟了沿着区域水流路径中的地下水演化过程, 模拟结果显示沿着地下水流向的水文地球化学过程受岩盐、石膏、白云石和 CO_2 溶解以及方解石沉淀的约束控制^[48]。Zhang运用热力-水动力-地球化学-生物耦合反应迁移模型(THBC)对比比利时某地的高放废物处置库进行了安全评价, 在一眼深达 223 m 的钻井中进行了地下处置放射性废物的控制实验, 同时考虑了热力学、放射性、溶质扩散和一系列的地球化学反应, 诸如水溶液络合、酸碱反应、氧化还原作用、矿物的溶解沉淀、离子交换和气相溶解解吸作用。THBC模型成功模拟了核素在地下水中的地球化学演化趋势^[49]。

(3) 物质质量平衡模型 该模型是在一系列的质量平衡方程基础上建立的, 即在已知地下水化学组分的基础上, 确定地下水系统中某个区域矿物沉淀-溶解、吸附-解吸的数量, 应用水和岩石的成分识别和定量地球化学反应等分析地下水的演化过程。此类模型大多用于研究特定水流路径上, 稳定状态(地下水流场和化学组分不随时间变化)系统中地下水的演化。

Mahlknecht等在墨西哥中部某一独立的含水层中, 应用多元统计方法和物质质量平衡模型计算该含水层

中地下水化学和质量迁移, 确定地下水演化和矿化过程主导因素。质量平衡模型的概念模型中主要考虑了化学、同位素、岩石矿物组分等因素, 多元分析和数值计算表明这些主导因素包括: 碳酸钙和碳酸镁的溶解、酸性火山岩的风化、碱性硅酸锰的变化、沉积岩的溶滤液、农业和城镇污水, 以及强烈蒸发作用等^[50]; Dai等在西班牙巴塞罗那地区采用了分步反向模拟的方法来确定地下水地球化学过程, 并在两个地区估算了模型参数, 反向模拟方法优化了模型的参数, 判定出溶滤和离子作用是控制地球化学演化的关键作用, 并在美国马里兰州地区采用了该方法进行了综合的野外案例分析^[51]。Jin等在美国密歇根州的 Tahquamenon、Cheboygan和 Huron 3个分水岭上分别设立土壤和地下水剖面, 运用基于土壤-水的地球化学质量平衡模型计算分析了水、气、固三相地球化学作用。该含水层上部介质主要是硅酸盐, 下部主要介质是硅酸盐和碳酸盐矿物。质量平衡计算表明白云岩的溶解是本区地下水演化的主要过程, Tahquamenon分水岭剖面上, 土壤和地下水最显著的作用是溶滤, 溶质分析结果反映了在降雨作用下闪长岩和斜长石的溶解, 在 Cheboygan和 Huron分水岭剖面上, 浅层地下水溶液的演化主要受控于硅酸盐的风化, 硅酸盐矿物的丰度决定了溶解速率, 深层地下水溶液中, 硅酸盐溶解变缓, 含水层介质化学特性受控于白云岩的风化^[52]。

3.2 地球化学模型与水流模型的耦合

溶质在含水层迁移过程中, 反应物主要受水文地质、物理和生物化学等反应的支配。除关键的地球化学(水解络合、溶解/沉淀、吸附/解吸、微生物反应和氧化还原转化等)作用外, 主要的水文地质和物理过程包括对流、弥散、水动力学扩散等, 诸如水力传导率、离子交换强度、含水层的消解能力等, 对评价地下水演化作用也非常重要。从水力学意义上讲, 反应路径模拟是静态的, 无法取代对流-弥散模型^[53]。因此在地下水流动路径上, 考虑水文地质条件影响下的溶质迁移模型与考虑化学反应的反应迁移模型耦合过程的模拟备受关注。

Jacques等将 HYDRUS-1D和 PHREEQC-2模型耦合成 HP1反应迁移模型, 描述包气带多组分的地球化学迁移过程, 并讨论了主要离子和重金属组分在非稳定流条件下 30年后在土壤中的迁移情况。模拟结果显示水头和流速的变化对组分变化有极大的影响, 并引申出一些新的离子交换平衡条件^[54]; Molineró等人在瑞典 Simpevarp地区, 应用地下水流和反应迁移耦合模型建立了水文地球化学概念模型, 模拟计算了该区域的地下水系统化学反应^[55]; Samper等人将热力学、化学模型和水动力学模型耦合(THC)^[56], Zhang等耦合了热力学、生物地球化学反应迁移模型和水动力学模型(THBC), 用于计算高放废物处置场中核素在致密黏土层中的迁移^[49]; Zheng在瑞士 Mont Terri实验室耦合了多相水流模型和多组分迁移反应模型(VE), 模型考虑液相和气相流, 蒸发、液化和多组分反应, 将其应用于高放处置库基底硬泥岩介质^[57]。

3.3 模型软件

目前国内外对于地下水动力学模拟的常用软件有: FEFLOW、GMS、MOC、MODFE、MOC DENSE、MODFLOW、VS2DT和 SUTRA等。反应迁移模型注重地下水流动路径上溶质迁移与化学反应耦合过程的模拟^[58], 常用的软件如 MT3D和 LEHGC等。地球化学热力学模拟中常用的软件有 EQ3/6、SOLM NEQ. 88、NETPATH、PHREEQE、PHREEQC、WATEQ4F和 PHRQP IIZ等。

4 结论及展望

地下水环境退化是目前世界性的环境问题, 主要表现为地下水水量减少、水质恶化, 并引发了一系列的水资源-环境-地质问题。区域地下水的循环和演化过程与生态环境的变化相互制约、密切相关, 对实现区域生态环境良性发展和地下水可持续利用具有重要意义。

地下水的化学组分影响控制因素非常多, 常规意义上是考虑地下水系统内部的组分变化及其主导因素, 但对于区域性的地下水化学演化, 由于自然演化与人类活动的复合作用、地下水与地表水的相互作用、微生物-水-岩相互作用等, 这些综合作用将地下水演化的过程提升到一个相对复杂得多的程度, 因此在地下水演化研究中, 这些作用过程必将是研究的热点。

在机理研究方面, 地下水演化中物理作用、化学作用与生物作用的耦合过程是目前国内外研究的重要难点; 而在研究方法上, 更加侧重多学科方法的综合应用及交叉研究。其中尤其值得重视的是: 在研究地下水地球化学过程上选用有特征指示作用的微量元素和同位素, 以及惰性气体同位素等; 量化有机物生物降解过程和估算微生物引起的化学反应过程, 以及由微生物反应导致的矿物溶解/沉淀、交换吸附等作用;

综合考虑能反应出地下水演化各种反应过程的地球化学实验; 地下水地球化学模型涉及的诸多假定条件合理性的判定, 以及模型应用过程中对尺度影响的分析。

参考文献:

- [1] 章光新, 邓伟, 何岩, 等. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律 [J]. 水科学进展, 2006, 17(1): 20-28. (ZHANG Guang-xin, DENG Wei, HE Yan, et al. Hydrochemical characteristics and evolution laws of groundwater in Songnen Plain, Northeast China [J]. Advances in Water Science, 2006, 17(1): 20-28. (in Chinese))
- [2] KEBEDE S, TRAVI Y, ALEMA YEHU T, et al. Groundwater recharge, circulation and geochemical evolution in the source region of the Blue Nile River, Ethiopia [J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 1658-1676.
- [3] MAYO A L, LOUCKS B M D. Solute and isotopic geochemistry and groundwater flow in the central wasatch Range, Utah [J]. Journal of Hydrology, 1995, 172(1/2/3/4): 31-59.
- [4] H DALGO M C, CRUZ-SANJULIAN J. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrial aquifer (Baza Basin, Southern Spain) [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(7/8): 745-758.
- [5] 秦毅苏, 朱延华, 曹树林, 等. 黄河流域地下水资源合理开发利用 [M]. 郑州: 黄河水利出版社, 1998: 1-13. (QIN Yi-su, ZHU Yan-hua, CAO Shu-lin, et al. Rational development and utilization of groundwater resource in Yellow River basin [M]. Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press, 1998: 1-13. (in Chinese))
- [6] 许广明, 张燕君. 西北地区大型内陆盆地地下水系统演化特征分析 [J]. 自然资源学报, 2004, 19(6): 701-706. (XU Guang-ming, ZHANG Yan-jun. An analysis of the groundwater system evolution characteristics in large interior basins of Northwest China [J]. Journal of Natural Resources, 2004, 19(6): 701-706. (in Chinese))
- [7] PARNACHEV V P, BANKS D, BEREZOVSKY A Y, et al. Hydrochemical evolution of Na-SO₄-Cl groundwater in a cold, semi-arid region of southern Siberia [J]. Hydrogeology Journal, 1999, 7(6): 546-560.
- [8] MUKHERJEE A, FRYAR A E, THOMAS W A. Geologic, geomorphic and hydrologic framework and evolution of the Bengal basin, India and Bangladesh [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 34: 227-244.
- [9] AYENEW T, DEMLIEM, WOHNLECH S. Hydrogeological framework and occurrence of groundwater in the Ethiopian aquifers [J]. Journal of African Earth Sciences, 2008, 52: 97-113.
- [10] ZHANG J. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: An overview [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, 41, 631-658.
- [11] HOUSTON J. Recharge to groundwater in the Turi Basin, northern Chile: an evaluation based on tritium and chloride mass balance techniques [J]. Journal of Hydrology, 2007, 334: 534-544.
- [12] 刘少玉, 张光辉, 张翠云, 等. 黑河流域水资源系统演变和人类活动影响 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2008, 38(5): 806-812. (LIU Shao-yu, ZHANG Guang-hui, ZHANG Cui-yun, et al. Water resources system evolution and impact of human activities in Heihe River Basin [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2008, 38(5): 806-812. (in Chinese))
- [13] TOWNSEND M A, YOUNG D P. Assessment of nitrate-nitrogen distribution in Kansas groundwater, 1990-1998 [J]. Natural Resources Research, 2000, 9(2): 125-134.
- [14] BELOUSOVA A P, KRANOV S R, RYZHENKO B N. Evolution of groundwater chemical composition under human activity in an oilfield [J]. Environmental Geology, 1999, 38(1): 34-46.
- [15] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦, 等. 贵阳市地表水地下水化学组成: 喀斯特水文系统水岩反应及污染特征 [J]. 水科学进展, 2005, 16(6): 827-832. (LANG Yun-chao, LIU Cong-qiang, ZHAO Zhi-qi, et al. Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city: Discussion of water-rock interaction and contamination in karstic hydrological system [J]. Advances in Water Science, 2005, 16(6): 827-832. (in Chinese))
- [16] GASCOYNE M. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeast-

- em Manitoba[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19, 519-560.
- [17] CARTWRIGHT I, WEAVER T R. Hydrogeochemistry of the Goulburn Valley region of the Murray Basin, Australia: Implications for flow paths and resource vulnerability[J]. Hydrogeology Journal, 2005, 13: 752-770.
- [18] JAYAKUMAR R, SRAZL. Factor analysis in hydrogeochemistry of coastal aquifers—a preliminary study[J]. Environmental Geology, 1997, 31: 174-177.
- [19] CH DAMBARAM S, KUMAR G S, PRASANNA M V, et al. A study on the hydrogeology and hydrogeochemistry of groundwater from different depths in a coastal aquifer: Annamalai Nagar, Tamilnadu, India[J]. Environmental Geology, 2009, 57(1): 59-73.
- [20] CARTWRIGHT I, WEAVER T R, FIFIELD L K. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the southeast Murray Basin, Australia[J]. Chemical Geology, 2006, 231: 38-56.
- [21] ZIEGLER K, COLEMAN M L, HOWARTH R J. Paleohydrodynamics of fluids in the Brent Group (Oseberg Field, Norwegian North Sea) from chemical and isotopic compositions of formation waters[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(6): 609-632.
- [22] 朱兆洲, 刘丛强, 王中良, 等. 龙感湖稀土元素的地球化学特征[J]. 水科学进展, 2006, 17(6): 785-789. (ZHU Zhaozhou, LU Cong-qiang, WANG Zhong-liang, et al. Geochemical character of rare earth element in Longgan Lake, East of China [J]. Advances of Water Science, 2006, 17(6): 785-789. (in Chinese))
- [23] JOHANNESSON K H, ZHOU X P, STETZENBACH K J, et al. Rare earth elements and groundwater mixing[J]. EOS, 1995, 76: 276.
- [24] JOHANNESSON K H, STETZENBACH K J, HODGE V F. Rare earth elements as geochemical tracer of regional groundwater mixing[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3605-3618.
- [25] TWEED S O, WEAVER T R, CARTWRIGHT I, et al. Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: An example from the Dandenong Ranges, southeast Australia[J]. Chemical Geology, 2006, 234: 291-307.
- [26] CLOUTIER V, LEFEBVRE R, THERRIEN R, et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system[J]. Journal of Hydrology, 2008, 353: 294-313.
- [27] MARNIL, CANEPA M, CIPOLLIF, et al. Use of stream sediment chemistry to predict trace element chemistry of groundwater: A case study from the Bisagno valley (Genoa, Italy) [J]. Journal of Hydrology, 2001, 241(3/4): 194-220.
- [28] BATH A, RICHARDS H, METCALFE R, et al. Geochemical indicators of deep groundwater movements at Sellafeld, UK [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 90: 24-44.
- [29] BOUCHAOU L, MICHELOT J L, VENGOSH A, et al. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco [J]. Journal of Hydrology, 2008, 352: 267-287.
- [30] SOULSBY C, MALCOLM R, HELLWELL R, et al. Isotope hydrology of the Allt a Mharcaidh catchment, Cairngorms, Scotland: Implications for hydrological pathways and residence times[J]. Hydrological Processes, 2000, 14(4): 747-762.
- [31] ABBOTT M D, LINDIA, BIERMAN P R. ^{18}O , D and ^3H measurements constrain groundwater recharge patterns in an upland fractured bedrock aquifer, Vermont, USA [J]. Journal of Hydrology, 2000, 228(1/2): 101-112.
- [32] KAUFMANN R, LONG L, BENTLEY H, et al. Natural chlorine isotope variations[J]. Nature, 1984, 309(5966): 338-340.
- [33] MACFARLANE P A, CLARK J F, DAVISSON M L, et al. Late-Quaternary recharge determined from chloride in shallow groundwater in the central great plains[J]. Quaternary Research, 2000, 53(2): 167-174.
- [34] 刘丛强. 流体-岩石反应体系中的硼同位素地球化学[J]. 地球化学, 1996, 25(1): 93-100. (LU Cong-qiang. Application of boron isotope geochemistry to water-rock interaction system[J]. Earth Science, 1996, 25(1): 93-100. (in Chinese))
- [35] BARTH S R. Stable isotope geochemistry of sediment-hosted groundwater from a Late Paleozoic-Early Mesozoic section in central Europe[J]. Journal of Hydrology, 2000, 235(1/2): 72-87.
- [36] LYONSW B, WELCH K A. Lithium in waters of a polar desert[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(20): 4309-4319.
- [37] SCHUESSLER J A, SCHOENBERG R, SIGMARSSON O. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland—Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation[J]. Chemical Geology, 2009, 258(1/2): 78-91.
- [38] JØRGENSEN N O, ANDERSEN M S, ENGESGAARD P. Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium iso-

- types ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 348: 257-269.
- [39] GOSSEL NA D C, HARVEYA F E, FROST C, et al. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 359-377.
- [40] 李晓峰, 毛景文, 王义天, 等. 惰性气体同位素和卤素示踪成矿流体来源 [J]. *地质评论*, 2003, 49(5): 513-521. (LIXiao-feng, MAO Jing-wen, WANG Yi-tian, et al. Evidence of noble gas isotopes and halogen for the origin of ore-forming fluids [J]. *Geological Review*, 2003, 49(5): 513-521. (in Chinese))
- [41] KULONGOSKI J T, H L TON D R, CRESSWELL R G, et al. Helium-4 characteristics of groundwaters from central Australia: Comparative chronology with chlorine-36 and carbon-14 dating techniques [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 348: 176-194.
- [42] BALLENTINE C J, LOLLAR B S. Regional groundwater focusing of nitrogen and noble gases into the Hugoton-Panhandle giant gas field, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(14): 2483-2497.
- [43] MA L, CASTRO M C, HALL C M. Atmospheric noble gas signatures in deep Michigan Basin brines as indicators of a past thermal event [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277: 137-147.
- [44] EDMUNDS W M, MA J, AESCHBACH-HERTIG W, et al. Groundwater recharge history and hydrogeochemical evolution in the Minqin Basin, North West China [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 2148-2170.
- [45] LEE E S, KROTHER N C. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA: Using solute concentration and stable isotopes as tracers [J]. *Chemical Geology*, 2001, 179: 129-143.
- [46] SAMPER J, LU C, MONTENEGRO L. Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2008, 33: 306-316.
- [47] BROWN N G L, MURPHY W M, MANEPALLYA C, et al. Reactive transport model for the ambient unsaturated hydrogeochemical system at Yucca Mountain, Nevada [J]. *Computers & Geosciences*, 2003, 29: 247-263.
- [48] ULIANA M M, SHARP J J M. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models [J]. *Chemical Geology*, 2001, 179: 53-72.
- [49] ZHANG G, SAMPER J, MONTENEGRO L. Coupled thermo-hydro-bio-geochemical reactive transport model of CERBERUS heating and radiation experiment in Boom clay [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23: 932-949.
- [50] MAHLKNECHT J, STENICH B, NavaRIO I. Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models [J]. *Environmental Geology*, 2004, 45: 781-795.
- [51] DA I Z, SAMPER J. Inverse modeling of water flow and multicomponent reactive transport in coastal aquifer systems [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 327: 447-461.
- [52] J N L, W L L A M S E L, SZRAMEK K J, et al. Silicate and carbonate mineral weathering in soil profiles developed on Pleistocene glacial drift (Michigan, USA): Mass balances based on soil water geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 1027-1042.
- [53] 钱天伟, 李书绅, 武贵宾. 地下水多组分反应溶质迁移模型的研究进展 [J]. *水科学进展*, 2002, 13(1): 116-121. (QIAN Tian-wei, LI Shu-shen, WU Gui-bin. Advances in study on transport models of multicomponent reacting solutes in groundwater [J]. *Advances in Water Science*, 2002, 13(1): 116-121. (in Chinese))
- [54] JACQUES D, ŠMŮŇEK J, MALLANTS D, et al. Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal migration in a podzol soil [J]. *Geoderma*, 2008, 145: 449-461.
- [55] MOL NERO J, RAPOSO J R, GAL ŃDEZ J M, et al. Coupled hydrogeological and reactive transport modeling of the Simpevap area, Sweden [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23: 1957-1981.
- [56] SAMPER J, ZHENGL, MONTENEGRO L, et al. Coupled thermo-hydro-chemical models of compacted bentonite after FEBEX in situ test [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23: 1186-1201.
- [57] ZHENGL, SAMPER J, MONTENEGRO L, et al. Multiphase flow and multicomponent reactive transport model of the ventilation experiment in Opalinus clay [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2008, 33: 186-195.
- [58] YE H G, SIEGEL M D, L I M. Numerical modeling of coupled variably saturated fluid flow and reactive transport with fast and slow chemical reactions [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, 47(2/3/4): 379-390.

Progress in geochemistry of regional groundwater evolution *

TENG Yan-guo^{1,2}, ZUO Rui^{1,2}, WANG Jin-sheng^{1,2}, LIN Xue-yu^{1,2}

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Engineering Research Center of Ground Water Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China)

Abstract: Due to the differences in the regional geological and the hydrogeological conditions and the impacts of human activities and climate changes, the process of regional groundwater geochemistry evolution is complex, and controlled by lots of factors. On the basis of the summary of the current major research achievements, this paper gives some reviews about: (1) the principles and methods of analyzing geochemistry system of groundwater; (2) the hydrogeological, isotopic, element analysis methods and applied techniques in the study of groundwater evolution; (3) the geochemical models and the well-known software of simulating groundwater evolution. And in the future, the complex action of natural evolution and human activity, the interaction of groundwater and surface water, the interaction of microbe-water-rock are the hotspots and developing tendencies. In which, the coupling of the physical, chemical and biological actions would be the significant filed in the regional groundwater evolution.

Key words: groundwater; geochemistry; chemistry evolution; progress

《水科学进展》征稿启事

《水科学进展》是以水为论述主题的学术期刊,主要反映国内外在暴雨、洪水、干旱、水资源、水环境等领域中科学技术的最新成果、重要进展,当代水平和发展趋势,报道关于水圈研究的新事实、新概念、新理论和新方法,交流新的科研成果、技术经验和科技动态;她涉及与水有关的所有学科,包括水文科学、大气科学、海洋科学、地质科学、地理科学、环境科学、水利科学和水力学、冰川学、水生态学以及法学、经济学和管理科学中与水有关的内容。

本刊热诚欢迎广大水科学工作者踊跃投稿,尤其欢迎以下几方面的稿件:

- 1、题材较重大,能为国家对与水有关的重大问题的决策提供科学依据的稿件;
- 2、反映水科学各分支学科重要研究成果尤其是前沿课题的稿件;
- 3、探讨水圈与地球其他圈层相互关系及水与社会发展相互关系等宏观科学问题的稿件;
- 4、报道对推动水科学发展有重要意义的新事实、新概念及新途径的稿件;
- 5、运用多学科的理论与方法探讨水科学基础理论(尤其是跨学科的生长点)与实际问题的稿件;
- 6、介绍有推广价值,思路新颖的技术方法和经验的稿件。

《水科学进展》编辑部

* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40773055).