

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2019.01.022

# 基于 phreeqi 和 netpath 联合反演水文地球化学过程——以小秦岭太峪水库为例

刘瑞平<sup>1</sup>, 徐友宁<sup>1</sup>, 亢文婷<sup>2</sup>

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054; 2. 内蒙古水利设计院, 内蒙古 呼和浩特 010010)

**摘要:**为了研究超基性岩区山区河流水化学形成机制,笔者以小秦岭金矿区太峪水库为解剖对象,通过水文地质条件调查与测试数据的分析可知,太峪水库中水化学组分含量虽然较上游河水补给区并非普遍升高,但是矿化度有所增加,且水化学类型为  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca, Mg}$ ,水文地球化学演化过程基于两方面化学反应和蒸发作用,以化学反应为主。①基于 phreeqi 正演计算了各水样点矿物饱和指数,利用 netpath 模拟水质质量平衡反演拟合,得出水库水质发生了 Ca/Na 交换和矿物溶解和沉淀作用。而水化学作用主要包括岩盐、石膏、方解石的溶解以及超基性岩矿物成分的沉淀。②通过蒸发作用使各组分质量浓度增大 0.23 倍。

**关键词:**小秦岭太峪水库;水文地球化学;质量平衡模拟;phreeqi;netpath

中图分类号:P592

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2019)01-0239-05

## Based on Phreeqi and Netpath Joint Inversion Hydrology Geochemistry Process: Example from the Xiaoqinling Tianyu Reservoir

LIU Ruiping<sup>1</sup>, XU Youning<sup>1</sup>, KANG Wenting<sup>2</sup>

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Inner Mongolia Water Conservancy Design Institute, Hohhot 010010, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** In order to study the hydrochemistry formation mechanism of mountainous rivers in Xiaoqinling, the Taiyu reservoir in Tongguan area has been taken as a research example, the hydrogeological condition investigation has been carried out and the test data has been analyzed. The results show that the chemical components of upper valley reservoir water in recharge area is not generally increases, but its salinity increases, with the hydrochemical types of  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 - \text{Ca}$  and Mg. And the hydrogeochemical evolution process is based on the two aspects of chemical reaction and evaporation, which is dominated by the chemical reaction. ①The mineral saturation indexes of all sample points have been calculated by Phreeqi method, while the water mass balance has been simulated by the Netpath method. And then, it is concluded that the reservoir wa-

收稿日期:2018-01-23;修回日期:2018-08-05

**基金项目:**国土资源部地质调查项目“秦岭及宁东矿产资源集中开采区地质环境调查(DD20160336)”;2015年度陕西省自然科学基金基础研究计划项目“金矿区水气界面发生交换作用下的河流汞迁移转化规律研究(2015JM4129)”;2016年中央高校科研业务费基础研究计划项目(开放基金)“金矿区不同转化类型潜流带中挥发性 Hg 的运移关键参数测定与影响因素研究(310829161128)”;黄土地质灾害重点实验室;矿山地质环境——陕西潼关野外基地联合资助

**作者简介:**刘瑞平(1979-),女,硕士,长安大学水文与水资源专业,高级工程师,主要从事矿山环境研究。E-mail:lrp1331@163.com

**通讯作者:**亢文婷(1983-),女,本科,水文与水资源专业,工程师,主要从事水利研究,543957496@QQ.com

ter quality happened Ca/Na exchange and mineral dissolution and precipitation. And the water chemistry includes the dissolution of halite, gypsum, calcite and the precipitation of ultrabasic rock mineral composition. ②The quality of components has increased 0.23 times through evaporation concentration.

**Keywords:** Xiaoqinling Taiyu reservoir; hydrogeochemistry; mass balance model; phreeqci; netpath

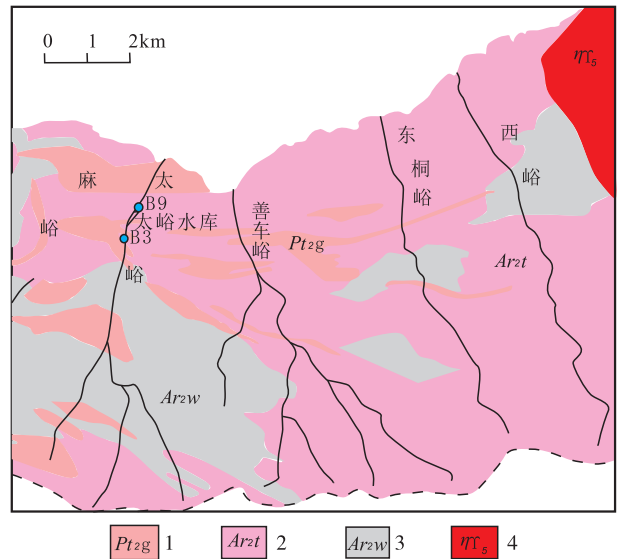
水化学特征演化研究主要就地下水化学成分及其在天然和人为因素影响下在时间和空间上的变化进行研究(高翔,2013;董维红,2008;张文杰,2012),用于分析自然条件和人为因素对地下水环境的影响,阐明区域水文地质条件,反映地下水动力场的变化。而水-岩相互作用是地下水演化研究的重要部分,是近地表环境演化的驱动力。水-岩作用的地球化学模型用于模拟地下水系统中的地球化学过程,反映地下水系统中发生的地球化学反应及各种离子在地下水中的状态(张岩等,2017;王礼恒等,2017;马金珠等,2005;郭巧玲等,2016;佟浩等,2015;党慧慧等,2015;李霄等,2014;彭李晖等,2013;吴春勇等,2011;李云峰等,2004;张向阳等,2009)。小秦岭地区是位于中国南水北调中线工程重要地段,太峪水库直接关系到金矿带居民饮水问题,前人在该流域水化学机理研究方面较少,笔者试图通过应用离子比值分析方法和模拟水质质量平衡方法揭示小秦岭太峪水库补给规律,为该区水资源保护和生态建设提供参考。

水-岩相互作用的反向水文地球化学模拟是依据观测水样的水化学数据资料来确定系统中的水-岩反应机理,说明沿水流路径演化时所发生的化学变化,计算造成水流路径上初始和最终水组分差异所必须溶解或析出的矿物和气体物质的量。质量平衡反应模型的求解,大多数科学家通过单一计算机程序完成质量平衡反应模型的求解(孙林华等,2009;El KadiAI et al., 2011),笔者首先利用 phreeqci 计算机程序完成饱和指数的计算,之后用 netpath 完成求解过程。netpath 通过输入水化学资料数据,选定一组约束条件及相态,计算溶液分配,以确定沿水流路径两点或多点之间可能的水文地球化学演化过程,是一个交互式的计算机程序。

## 1 水文地质背景

太峪发源于小秦岭北麓槐树店,是双桥河 5 条支流之一(图 1),为调控蓄水,在太峪口修建了太峪

水库。太峪水库位于潼关县东南 18m 的秦岭北麓,1978 年建成蓄水。大坝为黏土心墙坝,最大坝高为 47m,坝顶高程为 789m;总库容为 158.2m<sup>3</sup>,死库容为 8m<sup>3</sup>,水库控制流域面积为 24.4km<sup>2</sup>。河流流向自南向北,长度为 14.8km,平均年径流量为 927.1 万 m<sup>3</sup>,流速为 0.294m/s。属暖温带大陆性季风半润湿-润湿气候区,冬季干旱少雨,夏季湿润多雨,多年降水量为 587.4mm,蒸发量为 1 193.6mm。



1. 高山河群:下部石英砂岩与砂质板岩互层,底部含砾;上部石英砂岩加白云质砂岩;
2. 太峪岭岩套:黑云角闪斜长片麻岩,辉石角闪斜长片麻岩,奥长花岗岩片麻岩夹蛇纹石化大理岩,磁铁斜长片麻岩夹磁铁石英岩;
3. 瓮盆铺岩套:黑云角闪斜长片麻岩夹磁铁石英岩;
4. 二长花岗岩

图 1 太峪地质背景及采集水样位置图

Fig. 1 Sampling location and Geological background of rivers and reservoirs

研究区位于陕西潼关县南部小秦岭山区。小秦岭山地发育地层为太古宇变质岩和中生代花岗岩,基岩裂隙水沿导水裂隙向邻近沟谷排泄,汇集成河。海拔约 510~1 630m,由南而北依次流经秦岭中-低山地基岩陡坡山地区地貌区。基岩裂隙水主要分布于秦岭北坡山区,是黄、渭河支流的发源地,为下游黄土沟壑残塬区水源。研究区出露的地层主要有中

元古界长城系高山河群( $Arth_2$ )、中元古界( $ptg$ )。岩性主要为石英砂岩、白云质砂岩、角闪片麻岩等。

## 2 水库、河水及地下水化学特征

表 1 列出了在太峪水库及其上游所取地表水和地下水样的水质分析结果及水样相对矿物的饱和指数,表 1 中 B3、B9 为地下水,各水样的取样点位置见图 1。图 2 绘制了所有水样的 Piper 三线图,由图 2 可见,研究区河水及水库中水主要为  $HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca \cdot Mg$  型水。从利用 phreeqi 计算水样相对矿物的饱和指数来看,地表水(包括太峪水库水)中石膏、岩盐处于溶解状态,方解石可能由非饱和变为过饱和状态。可见,主要由上游河水及地下水补给的太峪水库水,其水化学组分发生的主要变化是各组分含量升高,矿化度有所上升。

表 1 中列的  $Scal$ 、 $Sdol$  和  $Sgys$  分别为水样相对 SI 方解石、SI 石膏、SI 岩盐的饱和指数,笔者按照 CRERAR D A(1975)、钱会等(2009)所介绍的方法,在对各个水样的水溶组分平衡分布进行计算的基础上,按下式计算。

$$S = \lg P/K \quad (1)$$

式中: $K$  为矿物溶解反应的平衡常数;

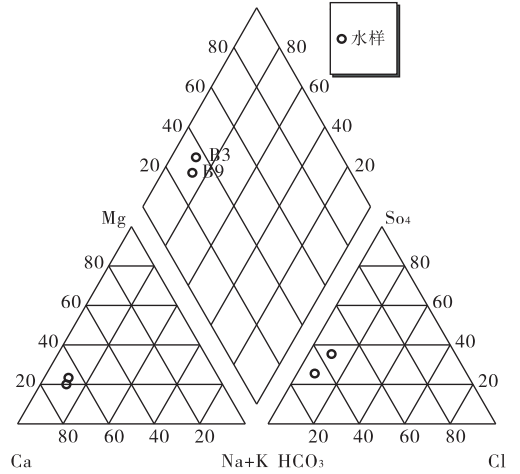


图 2 水化学类型图

Fig. 2 The diagram of hydrochemical type

$P$  为矿物溶解反应中相关离子的活度积;

$S$  为饱和指数。

$S < 0$ , 表示该矿物相对水溶液未达到饱和状态;

$S = 0$  时,表示水溶液与矿物正好处于平衡状态;

$S > 0$ , 表示该矿物相对水溶液处于过饱和状态。

表 1 水样测试结果及水样相对矿物的饱和指数表 (mg/L)

Tab. 1 Water sample test results and saturation index of water sample relative minerals(mg/L)

点号	位置	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$	矿化度	pH	水化学类型	SI	SI	SI
		(mg/L)										方解石	石膏	岩盐
B3	太峪源头	3.82	2.97	23.51	6.11	4.8	27.17	71.32	114.08	7.09	$HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca \cdot Mg$	-1.12	-2.46	-9.37
B9	太峪水库	1.99	8.46	42.89	9.78	8	39.51	144.34	193.76	7.02	$HCO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca \cdot Mg$	0.72	-2.14	-8.71
比值倍数		0.52	2.85	1.82	1.60	1.67	1.45	2.02	1.70					

## 3 结果

太峪水库水主要补给源为河水,下面对太峪水库水化学组分演化过程进行讨论。

### 3.1 水库蒸发程度

从 B3 到 B9,水域广阔水库加之 2016 年 9 月所取水样经过夏天高温蒸发河水的矿化度和各个化学组分会增加。然而各离子含量增加的程度不是同倍数的,而是有所差异。例如, B9 点的  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  是 B3 点的 0.52、

2.85、1.82、1.60、1.67、1.45、2.02 倍; B9 矿化度的增加到 B3 点 1.70 倍。仅蒸发浓缩作用会带来各离子含量增大相同倍。但是各个离子变化差异非常大, B9 点的  $K$  是 B3 点的 0.52, 反而减少, 同时还体现在其他方面的影响。先从几个矿物成分入手进行分析(表 2)。

(1) 小秦岭地处半湿润、半干旱地区, 区内中元古界—三叠纪沉积地层中含大量  $CaSO_4$ 、 $NaCl$  等矿物, 在太峪水库上游的河水中处于溶解状态。

(2) 水样从 B3 到 B9 点,  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  含量增高程度高于  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ; 且  $CaCO_3$  在 B3 处于未

饱和状态, B9点处于沉淀状态。推测方解石的溶解是蒸发浓缩作用后  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$  重要来源。

蒸发浓缩倍数的确定: 浓缩后岩盐、膏溶的溶解, 使  $Cl^-$ 、 $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$  成分增加, 若单一考虑蒸发浓缩作用影响, B9点  $Cl^-$ 、 $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$  含量与 B3点对应

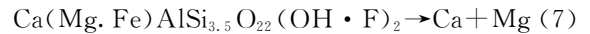
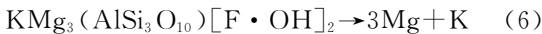
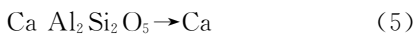
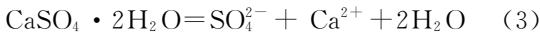
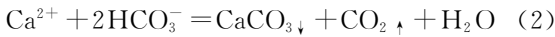
离子含量的比值应小于当前值(1.82、1.67、1.45), 但  $SO_4^{2-}$  含量的比值(1.45)值已是最接近的实际情况的参照值了。这样蒸发倍数应该为 1~1.45。因此, 用 1.45 和 1 的算数平均值 1.23 倍作为蒸发倍数, 进而 B9 处太峪水库的蒸发比例为 18.69%。

表 2 河水和水库水样蒸发后所形成的水化学成分统计表  
Tab. 2 The water chemistry of river and reservoir formed by the evaporation

位置	点号	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$	TDS	pH
太峪源头	B3	23.51	6.11	2.97	3.82	4.8	27.17	71.32	114.08	7.09
蒸发后	—	28.92	7.52	3.65	4.70	5.90	33.42	87.72	140.32	—
太峪水库	B9	42.89	9.78	8.46	1.99	8	39.51	144.34	193.76	7.02

### 3.2 水化学反应

对蒸发前后 2 个样点 (B3、B9) 的化学成分进行对比(表 2), 只考虑蒸发作用两者差别还是非常大, 但 B3 更接近 B9, 这种不同很大程度来自相关水文地球化学作用。利用饱和指数得出 B9 点上石膏、方解石溶解/沉淀状态(表 1)。太峪水库水化学反应是石膏、方解石、岩盐的溶解以及一些超基性岩的沉淀作用, 具体如下。



这样 B9 点水质中  $Na^+$  的增加并不完全由于岩盐的溶解, 而且 B9 点的  $Ca^{2+}$  与蒸发后的含量增大。水库流速降低, 以及上游带来大量的泥沙沉积到库底, 这样水环境条件有利于离子交替吸附作用。基于以上考虑, 得出反应方程(2)~(10), 这些反应方程的关联是在 netpath 软件中通过输入水化学资料数据, 选定一组约束条件及相态, 计算溶液分配, 最终确定沿水流路径两点或多点之间可能的水文地球化学演化过程。各个矿物成分的转化量反演结果见表 3。

表 3 水库水质的化学转化量及状态一览表 (mmol/L)

Tab. 3 The results of the chemical reaction calculation of water quality in reservoir (mmol/L)

矿物	方解石	黑云母	石膏	岩盐	角闪石	斜长石	Ca/Na 离子交换
状态	溶解	沉淀	溶解	沉淀	溶解	沉淀	
交换量	66.873	-2.731 2	6.354 1	2.163 4	10.527 7	-68.042	1.371 64

## 4 结论

(1) 太峪水库由于上游来水经过水文化作用及蒸发浓缩作用, 水化学作用为主要反应, 主要参加了岩盐、石膏、方解石溶解、变质岩中黑云母、角闪石和斜长石矿物的沉淀及 Ca/Na 阳离子交换等水文地球化学作用。

(2) 蒸发作用使各组分质量浓度有所增大, 约 0.23 倍, 这是由于小秦岭山区蒸发相对不强烈所引起。

## 参考文献 (References):

- 高翔. 西北地区城市化过程中水资源约束时空变化——以西陇海兰新经济带甘肃段为例[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2013, (3): 299-305.
- GAO X. Constraint intensity of temporal-spatial variations of water resources on urbanization in northwest china: a case study of gansu seccion of western longhai-lanxin economic zone[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2013, (3): 299-305.
- 董维红, 苏小四, 侯光才, 等. 反向地球化学模拟技术在深

- 层地下水 14C 年龄校正中的应用——以鄂尔多斯白垩系盆地典型水流路径为例[J]. 水文, 2008, 28(5): 43-48.
- DONG Weihong, SU Xiaosi, HOU Guangcai, et al. Application of Inverse Geochemical Modeling in  $^{14}\text{C}$  Age Correction of Deep Groundwater: A Case in the Ordos Cretaceous Artesian Basin[J]. Journal of China Hydrology, 2008, 28(5): 43-48.
- 张文杰, 谭红兵, 陈喜, 等. 广东硃洲岛地下水化学演化及成因机理[J]. 水文, 2012, 32(3): 51-60.
- ZHANG Wenjie, TAN Hongbing, CHEN Xi, et al. Geochemical Evolution and Formation Mechanism of Groundwater in Naozhou Island, Guangdong Province[J]. Journal of China Hydrology, 2012, 32(3): 51-60.
- 张岩, 付昌昌, 毛磊, 等. 江苏盐城地区地下水水化学特征及形成机理[J]. 长江流域资源与环境, 2017, 26(04): 598-606.
- ZHANG Y, FU C C, MAO L, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of the groundwater in yancheng, jiangsu province[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2017, 26(04): 598-606.
- 王礼恒, 董艳辉, 宋凡, 等. 甘肃石油河流域地下水补给来源与演化特征分析[J]. 干旱区地理, 2017, 40(01): 54-61.
- WANG LH, DONG YH, SONG F, et al. Recharge sources and hydrogeochemical properties of groundwater in the Shiyou River, Gansu Province[J]. Arid Land Geography, 2017, 40(01): 54-61.
- 马金珠, 李相虎, 黄天明, 等. 石羊河流域水化学演化与地下水补给特征[J]. 资源科学, 2005, 27(3): 117-122.
- MA J Z, LI XH, HUANG TM, et al. Chemical Evolution and Recharge Characteristics of Water Resources in the Shiyang River Basin[J]. Resources Science, 2005, 27(3): 117-122.
- 郭巧玲, 熊新芝, 姜景瑞. 窟野河流域地表水-地下水的水化学特征[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1372-1380.
- GUO Q L, XIONG X Z, JIANG J R. Hydrochemical characteristics of surface and ground water in the Kuye River Basin[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1372-1380.
- 佟浩, 杨凤根, 李汝君. 奎河与沿岸地下水水化学特征及形成作用分析[J]. 水资源保护, 2015, 31(6): 109-115.
- TONG H, YANG F G, LI R J. Analysis on hydro-chemical characteristics and formation mechanism of Kuihe River and its coastal groundwater[J]. Water Resources Protection, 2015, 31(6): 109-115.
- 党慧慧, 董军, 董阳, 等. 甘肃梨园河流域地下水水化学演化规律[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2015, 8(4): 454-462.
- DANG H H, DONG J, DONG Y, et al. Evolution of the groundwater hydro-geochemistry of Liyuan River Basin in Gansu Province[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2015, 8(4): 454-462.
- 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): 815-828.
- LI X, LIN X Y, DU J Z, et al. Analysis of hydrochemical evolution of phreatic water in Qiqihar City[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2014, 45(7): 815-828.
- 彭李晖, 刘延锋, 杨霄翼. 焉耆盆地开都河北岸潜水水化学演化规律[J]. 地质科技情报, 2013, 32(6): 123-130.
- PENG L H, LIU Y F, YANG X Y. Hydrochemical evolution of phreatic water in the northern area of kaidu river in tanqi basin[J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32(6): 123-130.
- 吴春勇, 苏小四, 郭金森, 等. 鄂尔多斯沙漠高原白垩系地下水水化学演化的多元统计分析[J]. 世界地质, 2011, 30(2): 244-253.
- WU C Y, SU X S, GUO J M, et al. Multivariate statistical analysis of hydrogeochemical evolution of groundwater in Cretaceous aquifer Ordos desert plateau[J]. Global Geology, 2011, 30(2): 244-253.
- 李云峰, 李金荣, 侯光才, 等. 从水文地球化学角度研究鄂尔多斯盆地南区白垩系地下水的排泄途径[J]. 西北地质, 2004, 37(3): 91-95.
- LI Yunfeng, LI Jinrong, HOU Guangcai, et al. Study on Cretaceous groundwater discharge in the southern parts of Ordos basin as viewed from hydrogeochemistry[J]. Northwestern Geology, 2004, 37(3): 91-95.
- 张向阳, 曹平, 赵延林, 等. 金川深部超基性岩水化作用及对力学性能影响[J]. 矿业工程研究, 2009, 24(3): 14-19.
- ZHANG Xiangyang, CAO Ping, ZHAO Yanlin, et al. Effect of hydration of ultrabasic rock on mechanical properties in deep mining of Jinchuan[J]. Mineral Engineering Research, 2009, 24(3): 14-19.
- 孙林华, 桂和荣, 陈松. 皖北矿区深层地下水径流规律的地球化学反演[J]. 中国煤炭地质, 2009, 21(01): 35-39.
- SUN Linhua, GUI Herong, CHEN Song. Use of Geochemical Inversion to Study Deep Groundwater Runoff Pattern in Northern Anhui Mining Areas[J]. Coal Geology of China, 2009, 21(01): 35-39.
- 钱会, 李健, 窦妍, 等. 布隆湖水化学成分的形成机制[J]. 地球科学与环境学报, 2009, 31(1): 70-75.
- QIAN H, LI J, DOU Y, et al. Formation mechanisms of water composition of bulong lake[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2009, 31(1): 70-75.
- El Kadi AI, Pl Ummer L N, AGGARWAL P. NETPATHWIN: An Interactive User Version of the Mass-Balance Model NETPATH[J]. Ground Water, 2011, 49(4): 593-599.
- CRERAR D A. A Method for Computing Multicomponent Chemical Equilibria Based on Equilibrium Constants[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1975, 39(10): 1375-1384.