

# 水蚀性岩层中的渗流和无机污染物的迁移

章根德 韦昌富

尚根华

中国科学院力学研究所, 北京 100080

中国科学院渗流研究所, 廊坊 102801

**提要** 介绍水蚀性岩层中的渗流及金属和无机污染物迁移问题。通过对含有污染物的某些蓄水系统中的物理和化学过程的分析得出一些结论, 并对这些过程不仅作了详细的说明, 而且采用恰当的数学和化学方程加以讨论。在水蚀性岩层中无机污染物的迁移用高渗透率多孔介质中流动的基本方程近似地描述, 而对流、水动力学扩散、稀释等影响可作为物理过程来阐述。总的说来, 控制裂隙岩体中地下水流动与污染物运输的物理和化学机理是建立水蚀性岩层中无机污染物运输近似方法的基础。

**关键词** 渗流; 碳酸盐岩层; 地下水; 裂隙水模型; 污染物迁移

## 1 引言

随着工农业生产的发展, 由于对环境污染的预测和防治、水利资源的开发利用、核废料的贮存等等, 使得人们对地下水运动的研究更为重视, 更加深入。统计数字表明, 在占地球资源75%的水资源中, 只有3%是可饮用水, 其余全是咸水。而在这少得可怜的淡水中, 常年冰封的冰川占90%, 只有10%的活水来供养全球的生灵。在这所剩无几的10%活水中, 地下水就占了97%。地下水在多孔介质中的流动已研究得比较多, 而地下水在裂隙岩层中的流动, 以及溶质在裂隙岩层中的迁移问题还研究得很不够。一方面, 裂隙水运动对建在裂隙岩体上工程的稳定性的影响问题, 对溶质在裂隙介质中的迁移造成的环境污染的防治问题都有着极为重要的意义。另一方面, 裂隙水运动及溶质随裂隙水迁移的问题比多孔介质中地下水运动更为复杂, 特别是对水蚀性的石灰岩地带, 更是如此。所以, 对贮存在碳酸盐岩层中水的研究将是现代与将来水文地质学家研究工作的一个主要方面。

对多孔介质地下水流动时污染物迁移问题已专门建立了许多模型, 但对于裂隙岩体中污染物迁移的模型, 特别是这些过程的定量分析却还研究得很不够, 特别是对于水蚀石灰岩地带的地下水流与溶质迁移的研究, 可以说还处在起步阶段。下面的综述是对这方面研究工作的一个较全面的介绍。

## 2 地下水中污染物迁移的一般近似和多孔介质模型

描述在不连续水蚀石灰岩介质中污染物运动(地下水流动和溶质迁移)的模型基本上可

以分为两类：一类是物理模型，另一类是 Komatina (1985)<sup>[1]</sup> 提出的数学统计模型。

物理模型是基于整个体系的物理关系，假定通晓了关于特定水文地质体系的条件与过程。这类模型的有效性往往依赖于资料的可靠性。但是，水蚀石灰岩环境的水文地质特征是十分复杂的，其代表性的特征参量一般说来是未知的，所以采用数学统计模型的理由就变得十分明显了。因为在采用数学统计模型时，只要将整个水文地质环境看成一个“黑匣子”，并不要人们去弄清楚“黑匣子”内发生的物理过程的详细内容。这样，那些物理模型中难以估算的影响因素以及数学物理方程的收敛性问题都可以不加考虑了。显然，地下水中污染物迁移的数学统计模型的有效性很大程度上依赖于输入数据，尤其是水文地质参数的可靠性。蓄水层的水文地质特性的差异是非常大的，水文地质系统基本上可以分为3类：

(1) 多孔的、透水的、通常不固结的蓄水层，层中是层流流动 (Darcy 流)。

(2) 破裂的、固结的岩层，地下水主要在裂隙中流动，可能是层流或湍流。

(3) 喀斯特蓄水层，水流主要通过溶解沟道流动，速度的大小和方向都不规则，可能是层流、湍流和/或具有管流特性的流动。

对第一种蓄水层流动状况的数学估算是理想的，第二种蓄水层要进行数学描述就困难一些，对于第三种蓄水层，一般不能进行数学描述。但是采用某些假设后，动态流体系统和水蚀石灰岩蓄水层中污染物的迁移可用多孔的、高渗透性的蓄水层中流动的基本方程来进行数学描述。下面讨论一下主要的方程，读者若要作进一步的详细研究，可参考文献 [2] (Cherry 等人, 1984)。

### 3 透水岩层中污染物迁移的基本方程式

按照 Freeze 和 Cherry (1979)<sup>[3]</sup> 的说法，建立多孔介质中溶质迁移的微分方程，其共同出发点是考虑流动区域中一个固定单元体积内溶质流入与流出的变化。单元体积内质量守恒可表述为

$$\begin{aligned} & \text{单元中溶解物质量的净变化率} = \text{单元中溶质流出的量} \\ & - \text{单元中溶质流入的量} \pm \text{由于反应造成的溶质的减少或增加} \end{aligned}$$

显然，地下水中污染物迁移研究的主要目的是建立“衰减模型”，在“衰减模型”中发生的饱和或非饱和区域中任何物理的、化学的或者生物的反应或转换，都被定义为“衰减”，“衰减”会引起最大浓度的暂时或永久性的减少，或者在流动的一定时间或距离内，外加的化学或生物成分总量的减少。按照这个定义，衰减机制可分为物理机制、化学机制或生物机制。物理过程控制了单元体积内溶液的流入和流出，而化学和生物学反应的结果造成了溶质量的减少或增加。

#### 3.1 影响地下水中污染物扩散的因素

影响地下水中污染物扩散的3个主要物理过程是对流、水动力学扩散和稀释。

对流是地下水在流动过程中污染物传播的一种方式。由于对流，不起反应的溶质以水的平均线速度 ( $V$ ) 输送，这里  $V = v/n$ ，这里  $v$  是流量率，而  $n$  是孔隙率<sup>[3]</sup>。

水动力扩散可以从微观和宏观尺度上观察，前者可再细分为机械扩散 (或水力扩散) 和机械渗滤，这主要取决于把系统的哪一部分当作移动主流或污染微粒。微观尺度上的机械扩散是微观尺度上的速度对于地下水平均速度的偏移所造成的<sup>[4]</sup>，它的发生有3种机制：

(1) 在单独的孔道中, 由于孔表面粗糙度产生的水流拉力, 使分子在通过孔道时沿着不同的轨迹, 举例来说, 孔道中央的水比靠近管壁的水流得快。

(2) 在单独的孔道中, 因为表面积和光滑程度的差别, 不同的孔道有不同的水流速度。

(3) 孔道的弯曲、分叉和相互贯穿, 造成污染物沿水流方向的扩散, 称作纵向扩散, 以及垂直于水流的扩散, 称作横向扩散。在渗透性好的介质中, 纵向扩散比横向扩散强, 这使得污染物沿水流方向扩散、浓度降低<sup>[3]</sup>。这个基本现象启发人们可以从几何学的角度来考虑扩散。首先是沿平均速度的方向, 由于沿这个方向的速度分量之间的差异导致了纵向扩散; 其二在垂直于流动方向的平面内, 由于平面内速度分量之间的差异导致了横向扩散, 这些效应是扩散理论应用于污染问题的基础<sup>[6]</sup>。

水流界面上分子的运动会影响污染物的扩散, 分子运动是随机的, 污染物分子不断地和水分子相碰撞。由于相碰撞, 污染物分子有时运动到高浓度区, 有时运动到低浓度区。通常污染物分子的净迁移是从高浓度区到低浓度区<sup>[6]</sup>。在湍流中, 这种效应和其它过程相比可以忽略。

某些污染物扩散现象可解释为宏观弥散的结果。按照 Anderson (1984)<sup>[4]</sup> 的说法, 宏观尺度上的扩散是次表面内存在着大尺度的非均匀性造成的, 这种非均匀性通常被表示为蓄水层各部分的差异, 这些问题将在后面讨论的“双重孔隙率模型”中考虑。

污染物扩散的第 3 种物理过程是土壤水和地下水稀释。

近 10—15 年来, 在定量确定多孔渗流介质中污染物的迁移方面作了很大努力。Ogata (1970)<sup>[7]</sup> 和 Bear (1972)<sup>[8]</sup> 在经典著作中首先从质量守恒定律推出了方程, 在方程中, 蓄水层被看作是均匀、各向同性饱和多孔介质, 水流是稳态流, 并应用了 Darcy 定律<sup>[3]</sup>。主要控制方程是对流-扩散方程。加上一些限制条件, 并进行一定的假设, 这个基本方程可以用于裂隙蓄水层和喀斯特蓄水层, 因此下面我们先讨论这个方程。讨论时采用 Anderson (1984)<sup>[4]</sup> 提出的简化模型。对流-扩散过程数学解的详细研究, 读者可参阅 Anderson (1984)<sup>[4]</sup> 及 Freeze 和 Cherry (1979)<sup>[3]</sup> 的文章。

### 3.2 对流-扩散方程

污染物迁移通常被看作是对流与扩散两个过程的净效果, 对流中污染物与地下水平均线速度 ( $V$ ) 有相同的运动速度; 即

$$V = KI/n \quad (1)$$

其中  $K$  为液压传输系数,  $I$  为水头梯度,  $n$  为有效孔隙率。

多孔介质中某点的宏观平均线速度是该点处有代表性的单元体积内 (REV) 微观溶液速度的平均<sup>[9]</sup>, 因此, 上式中的  $K, I, n$  是单元体积内  $K, I$  和  $n$  的平均值。以此类推, 大空间中的平均可由对流扩散方程得到。

另一方面, 扩散可用类似于 Fick 第二扩散定律的形式表述, 即

$$\text{扩散引起的质量流} = \frac{\delta}{\delta x_i} \left( D_{ij}^* \frac{\delta c}{\delta x_j} \right) \quad (2)$$

其中,  $c$  为浓度,  $D_{ij}^*$  为扩散系数,  $i$  和  $j$  分别代表笛卡尔座标的分量。扩散系数为

$$D_{ij}^* = D_{ij} + D_d \quad (3)$$

其中  $D_{ij}$  为机械扩散系数,  $D_d$  为分子扩散系数。对于中等或较高的水速 (换句话说, 在喀斯特蓄水层中的速度)  $D_{ij}$  比  $D_d$  大一个到几个数量级, 因此后者实际上可以忽略。机械扩散系数由速度矢量的大小和扩散性参数的乘积表示, 通常被称为特征混合长度。

按照 Anderson (1984) [4], 对流扩散方程最一般的形式为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij}^* \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (c v_i) - \frac{c' w}{n} + \sum_{k=1}^s R_k \quad (4)$$

其中  $v$  为地下水的速度,  $n$  为孔隙率,  $c'$  为源或汇处的溶质浓度,  $w$  为多孔介质单元体积内, 汇或源处的体积流动速率,  $R_k$  为  $s$  种不同反应中, 第  $k$  种反应中溶质生成率。这是对流-扩散方程的一维形式, 在大部分数学模型中, 这个基本方程可扩展为二维或三维形式。

方程式的右侧主要包括 4 项, 每一项都代表了特定过程的贡献。第 1 项是扩散项, 第 2 项是对流项, 后面两项在有不可逆反应物质参加的情况下才有效, 换句话说, 由于化学生物学反应或放射性衰变, 易反应物质会造成沿水流方向的浓度变化。第 3 项是汇/源项, 第 4 项是化学反应项, 这些项的变化可能很大, 取决于蓄水层的特性和溶解性物质与固体岩层之间的接触率。

#### 4 地下水通过裂隙介质流动和污染物运动

如上所述, 颗粒介质中机械扩散的数学分析假设了介质在扩散性上是各向同性的。而破碎的地质材料和岩溶性碳酸盐岩石随裂缝的方向和破碎程度是极度各向异性的, 因此, 有裂隙的固结岩石层中的污染物迁移不能采用粒状不固结岩层的对流扩散方程来计算。对于裂隙岩层, 取一个有代表性的单元体积 (REV), 对于它来说, 系统的平均水文地质参数和物理化学参数为已知, 假设只有一条裂缝或通道。在裂隙岩层的水文地质学中, 单一的裂缝经常作为考虑问题的出发点, 而通道, 象单元体积一样, 却是最近才引入的新概念, 这是由 Tsang 和 Tsang (1987) [10] 仿照 Neretnieks (1985) [11] 的早期研究而引入的。

裂隙岩层中的流动模型大略可用 2 种近似方法来处理。第 1 种方法是将裂隙岩层看成不透水或透水的基岩中单个的和相互可以连接的裂缝组成的裂缝体系。换句话说, 将裂隙岩层当作多孔介质处理, 对于连续的裂隙渗流模型关键的输入参量是流体流动和扩散的等价渗流张量, 与多孔介质中的流动类似, 沿裂隙的流动看成定常流。非均匀介质中的扩散的不变性曾为好几位学者 [11] 严格讨论过。第 2 种方法认为裂隙系统中裂缝的连接性比较少, 即将裂隙系表示为非连续裂隙网络。裂隙离散表示方法的关键是测量网络的方向渗透性和决定是否使用一个等效渗流张量来预测网络中的流量。尽管这些方法中处理问题的方式不同, 但他们在开始时都作了相同的假设, 即单条裂缝是基本单元, 每一条裂缝可看作是一对具有等距离的平行平板 (Tsang 和 Tsang 1987) [10]。假定缝中流体的流动遵从 Darcy 定律, 把裂缝理想化为开口的平行平板, 就可以获得水力传输系数项。许多作者通过描述平板之间的流动获得了控制方程, 方程中裂隙水流动速度可用 Darcy 定律导出的立方定律来描述 [12], Darcy 定律中裂隙的等效水力传导系数  $K_f$  为

$$K_f = \left( \frac{\delta g}{12\mu} \right) b^2 \quad (5)$$

这里  $b$  为裂隙的孔径,  $g$  为重力加速度,  $\delta$  为水密度,  $\mu$  为动态粘性。裂隙中的体积流速率的立方定律为

$$Q = \left( \frac{\delta g}{12\mu} \right)^{1/3} W b^3 \quad (6)$$

这里  $I$  为沿裂隙长度的水头梯度,  $W$  为裂缝的宽度<sup>[4]</sup>。

由方程式(5)和(6), 得到基于立方定律裂隙网络的统计模型, 它包含了裂隙孔径、裂隙长度、裂隙间距和裂隙方向的数据。由于裂隙高度地依赖于应力, 因此也必须加入表征应力变化的参数。

对于裂隙岩层, 岩基扩散效应不容忽略, 为此发展了许多模型, 诸如双孔隙率模型等。用双孔隙介质的概念描述裂隙蓄水层的行为最早是由苏联的水文学家 Barenblatt 等人(1960)<sup>[13]</sup> 提出的。该模型忽略了单个裂隙的形状、规模和空间位置对渗流的影响, 认为岩体介质中孔隙和裂隙的发育都是均匀的, 裂隙的分布是随机的, 孔隙率和裂隙率各处大致相等。文中提到, 微裂隙(或孔隙)以贮水为主, 大裂隙以导水为主, 微裂隙岩块(或孔隙岩块)与周围裂隙之间存在水量交换。空间同一点上同时存在裂隙水头和孔隙水头两种水头。在上述假定的基础上 Barenblatt 等人建立了相应的微分方程。从污染物迁移的观点来看, 化学过程主要发生在基岩中, 而不是发生在裂隙区中。这是因为基岩中发生反应的表面积比较大, 流体速度相对地比较低, 可能达到平衡。而且, 许多学者证实污染物从裂隙区向基岩扩散有明显的阻滞作用, 这在污染物迁移的研究中不可忽视, 尤其是当污染物传输距离增大时更是这样<sup>[11]</sup>。

近来发现, 用平行平板模型来描述每一条单独的裂缝并不完全符合实际。Neretnicks(1985)<sup>[11]</sup> 证明了裂缝中的流动具有管道流动的特性, Tsang 和 Tsang(1987)<sup>[10]</sup> 用数学概念表述了这个思想, 假设流体流动和污染物的迁移通过致密岩石介质是借助于一定数目的弯曲和交错的通道, 并且沿通道其孔径不断变化。使用下列特征参量: (1) 裂缝分布密度, (2) 通道的长度和宽度, (3) 间距关联长度。从裂缝的分布和间距关联长度, 应用地质统计方法可得出管道系统。

总括裂隙岩体中的流动, 可以这样说, 不论是裂隙模型还是管道模型, 溶液流动和溶质迁移的规律都需要通过各种裂隙岩体的现场研究来确认。

## 5 地下水中有化学反应过程的污染物运动

在对流扩散方程(4)中, 通常最后两项指的是地表下含水层内污染物扩散中化学过程的影响。水中和/或水岩界面的化学过程会使距注入地下水的某处的污染物浓度增加或减少。

相对于物理过程来说, 化学过程难于预测, 例如化学反应和离子交换的速率就很难预测, 而定量鉴别就更复杂了, 因此, 为了简化, 一些地下水中污染物运动的数学模型只考虑物理过程, 而假设水中化学物质是守恒的。某些特殊的化学物质具有特定的性质, 这个近似是有效的。但是, 如果我们把污染物迁移考虑为一个动态过程, 把通道中的污染物看成不同的化学物质的混合物, 水沿着裂隙流动时极易受物理化学反应的影响, 那么化学过程的影响就不可忽略了。

在体系不守恒的情况下(有参加反应的化学物质), 输运流不仅依赖于热力学关系而且可能依赖于化学反应的速度和范围。于是, 描述溶质迁移的控制方程必须包括越过相界迁移的项和同一反应中溶解物质的变化。按照 Bahr 和 Rubin (1987)<sup>[14]</sup> 的说法, 如果反应速率快于对流迁移速率, 那么从宏观的尺度看可认为流体系统达到了局部化学平衡。这意味着不守恒的化学物质输运的模拟可通过平衡关系表示为代数方程, 而包括动力反应在内的输运模拟, 却要求反应速率变化规律和反应速率常数。通常, 下列情况必须使用动力模型: 对流迁移速率快于反应速率, 和/或弥散系数显著大于扩散系数<sup>[15]</sup>。裂隙岩体中的水流, 尤其在碳酸盐岩层裂隙中的流动, 通常满足这些要求。Bahr 和 Rubin (1987)<sup>[14]</sup> 提出的用“分离动力影响项岩 (SKIT)”方法描述的动力学模型, 此处不作讨论。

从1965年起, 文献中开始出现计算自然水或类似水系统中化学平衡的计算机程序。下面讨论的这些计算模型与计算程序考虑到了计算物质输运过程的可能性。物质输运定义为物质在两相或更多相之间的传输, 诸如沉淀或溶解, 这在大部分模型中通常都包括了。但同时考虑化学平衡的物质输运模型是非常新的课题, 现在仅作了很有限的一些工作。若考虑反应过程在实现全局平衡的过程中实现了哪一种局部平衡态就会增加复杂性, 但这对于裂隙岩体中的溶质迁移却是重要的。考虑氧化还原反应的平衡模型似乎更令人信服。Parkhurst 等人 (1980)<sup>[16]</sup> 提出的计算模型 PHREEQE 与相应的程序 BALANCE<sup>[17]</sup> 一起使用可为了了解地下水系统中地球化学过程提供一套很有价值的方法<sup>[18]</sup>。

由上述关于化学模型的讨论可见, 在考虑污染输运机制时, 必须考虑几个化学过程: 吸附作用-解吸附作用过程, 溶解-沉淀控制, 水解过程, 合成和化学形成过程、氧化-还原过程、矿物溶解和酸的消耗。

按照 Cherry 等人 (1984)<sup>[2]</sup> 的观点, 用于预测地下水中大部分化学性质活泼的无机污染物行为的方法主要有两种, 第 1 种包括简单化学物质的传输项(在对流-扩散方程中只代表吸附作用)。这可预测由一个连续源或暂时源发源的污染地带前部的前进速率和形状。第 2 种是预测污染地带通过化学物质的传输、沉淀、溶解、氧化或还原作用而形成的污染。由于污染后的地下水域中同时发生所有这些过程, 所以这两种方法没有那一种是完全正确的。

吸附作用通常被并入基本的对流-扩散方程、液相的污染浓度 ( $C$ ) 是固态污染物浓度 ( $c$ ) 的函数, 在平衡条件下有

$$C = fc \quad (7)$$

此关系由实验中一批测试确定。通常把已知地质材料浸入溶液中, 不断重复这种试验使污染物在溶液中有不同的浓度, 测出  $C = fc$  的关系式, 就可得到等温吸附线。批试验得到的等温吸附线通常符合于一个函数关系式, 称作 Freundlich 恒温线, 即

$$C = kc^a \quad (8)$$

此处  $a$  和  $k$  为经验系数<sup>[2]</sup>。另一个可能的描述为 Langmuir 恒温吸附线, 定义为

$$C = \frac{kbc}{1 + kc} \quad (9)$$

此处,  $k$  为和结合能量有关的常数,  $b$  为当吸附剂完全饱和时的最大吸附量<sup>[19]</sup>。吸附作用的基本机制通常为离子交换, 对于单价键的情况, 可以表示为



此处  $X^+$  为溶液中的正离子污染物,  $XS$  为交换介质上处于吸附状态的污染物, 用  $S$  作标记,  $A^+$  为开始就在交换介质上的常驻正离子, ( $X^+$  和  $A^+$  很类似, 在固相可互换位置), 应用物质反应定律给出

$$K_{ex} = \frac{[A^+][XS]}{[X^+][AS]} \quad (11)$$

此处  $K_{ex}$  为交换反应平衡系数<sup>[2]</sup>, 也称为选择吸附比例因子<sup>[19]</sup>。

当正离子交换能力  $Q$  (指的是 pH 值为 7, meq/100g 固体中可交换的离子总量) 交换介质  $S$ , 总的正离子浓度  $C$  已知时, 考虑所讨论的系统处于平衡态, 交换反应过程的平衡系数  $K_{ex}$  (即选择吸附比例因子), 对于分布系数  $K_d$  的关系为<sup>[20]</sup>

$$K_{ex} = K_d \frac{[C - X^+]}{[Q - XS]} \quad (12)$$

通常, 如果污染物  $X^+$  的量比  $A^+$  少得多, 假设主要的正离子象  $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$  与  $X^+$  相争夺, 上述关系式可简化为

$$K_d = \frac{K_{ex}Q}{C} \quad (13)$$

由此可见, 分布系数正比于离子交换和交换反应过程的平衡系数, 反比于总的正离子浓度。运用类似的方法可解决包括一价二价交换在内的更复杂的情况<sup>[19]</sup>。

对于某种污染物来说, 测定与其相似的地质材料, 经验分布系数  $K_d$  是有用的。它定义为固体中吸附物质与溶液中同种物质浓度的比率。在稀释的悬浮液中  $K_d$  等于 Freundlich 恒温吸附线系数<sup>[19]</sup>。

污染物输运中的另一个有用参数是阻滞因子  $R_d$ , 定义为平均地下水速度  $V$  与污染物平均输运速度 ( $V_c$ ) 之比, 可以从下列一维阻滞方程式计算得到, 即

$$R_d = \frac{V}{V_c} = \left(1 + \frac{\delta b}{n} K_d\right) \quad (14)$$

此处,  $\delta b$  为蓄水层材料的体密度。只有当存在相反的动态快速吸附时, 借助于  $K_d$  和  $R_d$  值计算污染物的输运速度才是有效的<sup>[21]</sup>。而且, 一定的地质材料对特定正离子有选择吸附性, 因此, 如果溶液中出现特殊的交换场合, 离子选择吸附性更强。这使得离子之间的关系和络合变得复杂, 并使他们的吸附性质发生变化。而且, 运用依赖于实验室样品的恒温吸附线方法能确定恒温吸附线的精度, 所用样品代表了现场地质材料。但是, 据文献所载, 现场数据与实验室数据存在着偏离<sup>[2]</sup>, 如果用现场跟踪数据代替实验室数据, 这个误差可以减少。尽管存在这些困难, Cherry 等人 (1984 年)<sup>[2]</sup> 还是提供了这样的输运模型例子, 将吸附作用项并入了一般的对流-扩散方程。

地下水中许多污染物的行为与它们在蓄水系统中的溶解性和/或沉淀作用相关。当某种污染物的沉淀或溶解达到平衡时, 有关系

$$xX + bB = yY + cC + dD \quad (15)$$

式中  $X$  为溶液中的无机污染物,  $Y$  是一种矿物或固态非结晶混合物, 其中各种污染物由于沉淀作用结合在一起, 并且可由溶解作用而释放,  $B$ 、 $C$  和  $D$  是溶液中其它元素或化合物,  $x$ ,  $b$ ,  $y$ ,  $c$  和  $d$  为化学计量用的克分子数, 由物质相互作用定律可得平衡关系的表达

式为

$$X = \frac{[C][D]}{K_{eq}[B]} \quad (16)$$

式中  $K_{eq}$  为平衡常数, 方括号中的量为化学活动性, 当溶质进入地下水系统时, 如果  $X$  初值在平衡浓度以上, 那么矿物或非晶体就会沉淀, 以使其达到新的平衡; 如果  $X$  低于平衡浓度, 而溶液中存在部分化学结构, 那么含有  $X$  的矿物或非结晶固体将溶解<sup>[2]</sup>。后者更常见。尽管由于不知道被污染地下水中的反应速率而带来许多困难, 但仍有少数计算机程序如 WATEQF<sup>[22]</sup> 和 GEOCHEM<sup>[23]</sup> 可用来计算平衡的蓄水系统。

水系统中发生的水解络合和各种化学过程改变了地下水中污染物的组成。不同种类污染物有不同的化合价, 由于吸附作用中不同的亲和力和不同的溶解度造成了它们在地下水中不同的迁移率。因此了解溶液中污染物种类的分布对于讨论地下水中大部分无机污染物的行为是必要的。在 Kramer 和 Duinker (1985)<sup>[24]</sup> 编辑的书上有几篇论文是关于自然水中示踪金属原子的络合作用和测量各种污染物的分析技术的, 这儿不作讨论了。

地下水系统中许多无机污染物的迁移性强烈地依赖于氧化还原过程。Cherry 等人<sup>[2]</sup> 的文章, 对食用水中 16 种无机污染物提出了建议性或强制性的浓度限制。地下水中有 9 种元素具有不止一种的氧化状态, 它们是砷 (As), 铬 (Cr), 铁 (Fe), 汞 (Hg), 锰 (Mn), 硒 (Se), 铀 (U), 氮 (N) 和硫 (S), 其它列在饮用水中的元素, 有 4 种具有强烈的氧化还原作用 [银 (Ag), 铜 (Cu), 镉 (Cd) 和 锌 (Zn)], 但是它们在蓄水系统中只有一种化合价状态。对氧化还原作用不敏感的元素是氯 (Cl), 氟 (F), 钡 (Ba) 和镭 (Ra), 虽然后面两个元素可以和硫酸根 ( $SO_4^{2-}$ ) 和铁 (Fe) 发生反应。在 Garrels 和 Christ (1965)<sup>[25]</sup> 和 Hem (1970)<sup>[26]</sup> 的经典论文上发表了许多 pH—Eh 图, 可以作为地下水中一些元素性质的指南。对于计算模型, 诸如 Parkhurst 等人 (1980)<sup>[16]</sup> 描述的 PHREEQE, 如果给定构成系统的矿物和非结晶固体, 就可以预测 pH 值和 Eh<sup>[2]</sup> 值。

此处讨论的最后一个影响地下水中污染物运动的化学过程是矿物溶解和酸的消耗。某些情况下, 相关的污染物从矿物中释放或从溶液中消失会导致污染物的浓度上升或下降。如果水系统中的条件发生变化, 就会发生与上述相同的过程。降低 pH 值, 它们会受到影响, 因为大多数浸析液是或可能是强酸性的 (上界可达 pH 值为 1), 中和, 或者酸的消耗在阻滞因子计算中是个重要过程。

生物反应是有机污染物输运最重要的机制, 而在无机物的污染情形中并不认为是很重要的, 至少没有达到象化学反应那样重要的程度。本文主要讨论地下水中无机污染物的运动, 所以生物反应不在此讨论。

## 6 污染物在碳酸盐蓄水层中的输运

最近 10 年来, 尽管一些作者认为对恒温多孔介质中污染物质的输运描述和定量化研究有了显著进步, 但还有许多工作要做。尤其对时间短、离污染近的情况, 很难表达水力传输系数的分散性, 因此标准对流-扩散方程不适用。而裂隙岩体中污染物输运的研究才刚刚起步, 虽然最近 5 年来建立了一些数学输运模型, 但由于难于确定现场裂隙岩体的特征几何尺寸, 这些模型还未得到合适的现场试验的证明。所有裂隙岩体的水文地质模型都是针对或基于非



碳酸盐裂隙岩体, 诸如变质岩、火成岩和非碳酸盐沉积岩, 我们把碳酸盐裂隙岩体作为破碎的固结岩体的特例。对于低和高水平放射性废物处理, 虽然作了很大努力, 已经给出了经过这些非碳酸盐岩层的污染物运输的现场评价, 但现在还不能知道这类岩层中的流动如何将污染物运输到碳酸盐蓄水层中并达到很高的浓度。Plummer (1977)<sup>[27]</sup>、Schwartz等(1973)<sup>[28]</sup>讨论了对某些碳酸盐蓄水层建立的水质模型。在估算流水系统诸如井或河流中污染物到达特定排放地点的最小时间, 或确定污染物移动的可能路径方面, 这些模型是有用的。但是, 预测流体系统中某点的污染物浓度, 或者预测系统中污染物的平均浓度, 水质模型必须和流体模型结合起来。就象在其它任何系统中一样, 碳酸盐岩层中的污染物运输包含了特定污染物蓄水系统中的物理过程和化学过程的综合效果。而且, 在喀斯特碳酸岩层中地下水速度超过每日1公里。在这种速度条件下水流是湍流, Darcy 定律不再适用。非碳酸盐裂隙岩体中平流是基本假设, 它是从平流-湍流转换情况下的方程得出的(见文献[29])。湍流发生在直径大于1.5—2mm的裂缝中, 在直径更小的喀斯特溶解沟道中, Darcy 定律只适用于流速低, 液压变化率小的情况。把非碳酸盐裂隙岩体模型简单地移到碳酸盐岩石的另外一个困难在于碳酸盐蓄水层的污染物流动过程中存在裂缝几何尺寸效应。非碳酸盐岩石中的裂缝尺寸被认为依赖于压强, 所以如果我们假设浅蓄水层的压力恒定, 那么污染物从中流动时裂缝尺寸不变。但是碳酸盐岩石具有较高的溶解性, 所以在碳酸盐蓄水层中情况不是这样的。举例说, 假设蓄水层被酸性滤液(pH 1.5—5)污染, 如果污染源在金属矿处, 则因为酸性滤液的腐蚀, 或者由于二硫化铁的氧化, 使尾矿变成酸性。方解石和白云石溶解的结果中和了酸性滤液, 使初始喀斯特沟道变宽。相反的过程, 用自生的化学矿物和/或风化产物填充存在的裂缝或通道, 会使裂缝变窄。Neretnieks (1985)<sup>[11]</sup>讨论过非碳酸盐裂隙岩体。

在大部分碳酸盐蓄水层中较大的地表水速度会导致下面的结果: 对于污染物运输, 对流-扩散方程中的对流部分有确切的物理意义, 毫无疑问, 对流过程比扩散过程更重要, 但完全忽略碳酸盐蓄水层中的扩散, 尤其是在离污染源较近的情况下, 也是错误的。

按照 Komatina (1985)<sup>[11]</sup>的说法, 喀斯特碳酸盐岩层中的孔隙分布, 作为一级近似, 可用双孔隙率模型和关于裂隙岩体的连续或非连续的流动模型表示。在喀斯特碳酸盐岩石中的裂缝受地壳构造的影响最大, 至少在初始阶段是这样。岩溶过程至少在小尺度上是沿最优方向使裂缝增大, 这将有助于形成适合应用 Darcy 定律的连续模型。不论是连续的还是离散的裂隙模型, 都必须根据现场的裂隙结构来建立。具有确定结构单元的结构地质图, 对于核查上述模型的现场应用是非常有用的<sup>[11]</sup>。

如果我们考虑碳酸盐岩石中的化学过程, 我们必须清醒地认识一些事实。首先, 因为流动速度远高于化学反应速率, 人为引进的溶质和输运介质之间的局部平衡很难达到, 因此, 限制了基于平衡方法的某些模型的应用。其次, 在一些模型中作为主要化学过程的吸附作用, 在碳酸盐环境中并不认为是重要的过程。提出基于(伴随或不伴随)氧化-还原反应的溶解-沉淀过程模型更加切合实际, 不幸的是, 大部分模型基于从纯方解石获得数据, 除了碱土之外, 会影响方解石溶解性与碱土相当的离子, 通常没有被考虑到。

## 7 结 论

水蚀石炭岩层中的污染物迁移问题可作为非碳酸盐裂隙岩体中输运问题的特殊情况来

处理。为了建立碳酸盐岩层中污染物迁移更可靠的更实际的数学模型, 还有更多的实验室和现场研究工作要做。进一步的研究必能增加对碳酸盐蓄水层中渗流与污染物迁移预报的可靠性。

### 参 考 文 献

- 1 Komatina M. Hidrogeoloska Istrazivanja—Metode Istrazivanja (Hydrogeological Investigations—Methods of Investigations). Beograd, Geozaved (1985)
- 2 Cherry J A, Gillham R W, Barker J F. Contaminants in Groundwater, Chemical Processes, Studies in Geophysics. Groundwater Contamination, National Academy Press, Washington, D. C. (1984) : 46—64
- 3 Freeze R A, Cherry J A. Groundwater, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New Jersey (1979)
- 4 Andersen M P. Movement of contaminants in groundwater: groundwater transport—advection and dispersion. In: Groundwater Contamination, National Academy Press, Washington, D. C. (1984) : 37—45
- 5 Fried J J. Groundwater pollution, Elsevier Scientific, Amsterdam (1975)
- 6 Whitehead P G, Lack T. Dispersion and self-purification of pollutants in surface water systems. Paris: UNESCO, International Hydrological Programme Technical Paper in Hydrology 23 (1982)
- 7 Ogata A. Theory of dispersion in a granular medium. U. S. Geological Survey, Professional Paper 411-1 (1970)
- 8 Bear J. Dynamics of Fluids in Porous Media, Elsevier, New York (1972)
- 9 Gillham R W, Cherry J A. Contaminant migration in saturated unconsolidated geologic deposits. Geological Society America, Special Paper (1982)
- 10 Tsang Y W, Tsang C F. Channel model of flow through fractured media. *Water Resour. Res.*, **23**, 3 (1987) : 467—479
- 11 Neretnieks I. Transport in fractured rocks. In: Proceedings, Memoirs 17th International Congress, International Association Hydrogeologists, vol, XVII, International Association Hydrogeologists, Tucson, Arizona (1985) : 301—318
- 12 Gale J E. The effects of fracture type (induced versus natural) on the stress-fracture closure-fracture permeability relationships. In: Proceedings 23rd Symposium on Rock Mechanics, University California, Berkeley (1982b) : 290—298
- 13 Barenblatt G E, Zheltov I P, Kochina I N. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *J. Appl. Math, Mech, Eng. Trans.*, **24**, 5 (1960) : 1286—1303
- 14 Bahr J M, Rubin J. Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reaction. *Water Resour. Res.*, **23**, 3 (1987) : 438—452
- 15 James R V, Rubin J. Applicability of the local equilibrium assumption to transport through soils of solute affected by ion exchange. In: Jenne E A (ed). Chemical Modeling in Aqueous Systems. American Chemical Society, Washington, D. C. (1979) : 225—235
- 16 Parkhurst D L, Thorstenson D C, Plummer L N. PHREEQE—A computer program for geochemical calculations. In: Waste-Resources Investigation 80—96. U. S. Geological Survey (1980)
- 17 Parkhurst D L, Plummer L N, Thorstenson D C. BALANCE—A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in groundwater. In: Water-Resources Investigation 82—14. U. S. Geological Survey (1982)
- 18 Plummer L N, Parkhurst D L, Thorstenson D C. Development of reaction models for ground-water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47** (1983) : 665—685
- 19 Matthess G, Foster S S D, Skinner A Ch. Theoretical background, hydrogeology and practice of groundwater protection zones, vol. 6. In: Castany G, Groba E, Romijn E (eds). International Contributions to Hydrogeology. Verlag Heinz Heise, Hannover, West Germany (1985)
- 20 Jackson R E, Inch K J. Hydrogeochemical processes affecting the migration of radionuclides in a fluvial sand aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. Scientific Series, No. 104. Ottawa National Hydrology Research Institute (1980)
- 21 Jackson R E (ed). Aquifer contamination and protection. Project 8.3 of the International Hydrological Programme: Paris, UNESCO (1980)
- 22 Plummer L N, Jones B F, Truesdell A H. WATEQF—A Fortran IV version of WATEQ. A

- computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. In: *Water Resources Investigation* 76—13. U. S. Geological Survey (1976)
- 23 Sposito G, Mattigod S V. *GEOCHEM*: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. University of California, Riverside, Kearney Foundation of Soil Science (1980)
- 24 Kramer C J M, Duinker J C. Complexation of trace metals in natural waters. In: Nijhoff M, Junk W (eds). *Developments in Biogeochemistry*. The Netherlands (May 2—6. 1983)
- 25 Garrels R M, Christ C L. *Solutions, minerals and equilibria*. Harper & Row, New York (1965)
- 26 Hem J D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. In: *Water Supply Paper* 1473. U. S. Geological Survey (1970)
- 27 Plummer L N. Defining reactions and mass transfer in part of the floridan aquifer. *Water Resour. Res.*, **13** (1977) : 801—812
- 28 Shewartz F W. et al. Macroscopic dispersion in porous media; The controlling factors. *Water Resour. Res.*, **13** (1977) : 743—752
- 29 Thrailkill J. Chemical and hydrologic factors in the excavation of limestone caves. *Geological Society of America, Bulletin*, **79** (1968) : 19—46

## SEEPAGE FLOW AND MOVEMENT OF CONTAMINANTS IN KARSTIFIED CARBONATE ROCKS

Zhang Gende    Wei Changfu

Institute of Mechanics

Chinese Academy of sciences, Beijing 100080

Shang Genhua

Institute of Seepage

Chinese Academy of Sciences, Langfong 102801

**Abstract** In this paper, the dynamic flow systems and transport of contaminants in karstic aquifers are presented. Some conclusions are reached from the analysis of physical and chemical processes involving aqueous systems containing certain contaminants. Pertinent mathematical and chemical equations for these complicated processes are discussed. Contaminant transport in Karstic aquifers can be mathematically expressed by the basic equations evaluated primarily for the flow in porous, highly permeable aquifers. The effects of advection, hydrodynamic dispersion, and dilution are discussed as physical processes. To sum up, physical and chemical mechanisms that govern contaminant movement and ground water flow through fractured media are proposed as the basis of an approximate approach of contaminant transport through karstified carbonate rocks.

**Keywords** *seepage flow; carbonate rock mass; ground waters; fissure water model; movement of contaminants*