

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2020.268

# 滹沱河地下水超采区人工回灌的水岩相互作用模拟

耿新新<sup>1,2,3</sup>, 张凤娥<sup>1</sup>, 朱谱成<sup>1</sup>, 马琳娜<sup>1</sup>, 陈立<sup>1</sup>, 郭春艳<sup>1</sup>

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 石家庄 050061)

**摘要:**人工回灌条件下回灌水与地下水混合带的水-岩相互作用是决定地下水水质演化和含水层发生化学堵塞的关键过程。为研究人工回灌对滹沱河地下水超采区水质演化的影响,以石家庄市人工回灌场地为例,利用石津灌渠水作为回灌水源,通过室内实验结合反向水文地球化学模拟揭示回灌层位地表水与地下水混合带的水-岩相互作用机理。结果显示:混合带水的 TDS(total dissolved solids)变化特征表现为先增大后缓慢降低,且地表水占比越大、含水介质粒径越细,则其变幅越大;混合带水中主要离子质量浓度变化特征受混合、碳酸平衡、溶解-沉淀、阳离子交换及硝化作用控制,其中  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  质量浓度主要受溶解-沉淀作用控制,  $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$  质量浓度主要受混合  $NO_3^-$  作用控制,  $Mg^{2+}$  质量浓度主要受阳离子交换作用控制;水-岩相互作用过程中溶解的矿物有石膏、钠长石、钾长石及盐岩,析出的矿物有方解石、钙蒙脱石及石英,且在地表水占比越大、含水介质粒径越细的层位,方解石的沉淀量越大,表明在粒径较细的回灌层位存在碳酸岩盐的化学堵塞风险。

**关键词:**人工回灌;水-岩反应;反向水文地球化学模拟;化学堵塞

中图分类号:P641.3

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2022)02-081-13

## Water-rock interaction simulation of artificial recharge in the groundwater over-exploited area of the Hutuo River Basin

GENG Xinxin<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Feng'e<sup>1</sup>, ZHU Pucheng<sup>1</sup>, MA Linna<sup>1</sup>, CHEN Li<sup>1</sup>, GUO Chunyan<sup>1</sup>

(1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, P. R. China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China; 3. Key Laboratory of Groundwater Sciences and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, P. R. China)

**Abstract:** The water-rock interaction in the recharge water and groundwater mixed zone of aquifer under artificial recharge is the key process that determines the evolution of groundwater quality and leads to the

收稿日期:2020-05-20 网络出版日期:2020-09-30

基金项目:中国地质科学院基本科研项目(SK202003, YYWF201728);国家“十三五”重点研发计划课题(2016YFC0502601)。

Supported by the Basic Research Project of Chinese Academy of Geological Sciences (SK202003, YYWF201728) and the 13th Five-year National Key Research Project of China(2016YFC0502601).

作者简介:耿新新(1988—),男,博士研究生,主要从事水文地球化学及同位素水文地质方面的研究,(E-mail) geng\_xinxiniheg@163.com。

通讯作者:陈立(1974—),男,博士,高级工程师,主要从事矿山水文地质及水文地球化学方面的研究,(E-mail) sunboyli2003@126.com。

chemical clogging of aquifer. To study the effect of artificial recharge on the groundwater quality evolution in the groundwater over-exploited area of the Hutuo River Basin, taking the groundwater artificial recharge site in Shijiazhuang as an example and using the Shijin irrigation canal water as the recharge water, we revealed the mechanism of water-rock interaction of surface water and groundwater mixed zone in the aquifer by carrying out the laboratory experiments and reverse hydrogeochemical simulation. The results show that the evolution characteristics of total dissolved solids (TDS) in the mixed zone firstly increase and then slowly decrease. The larger the proportion of surface water mixed with water is and the smaller the particle size of medium is, the larger the variation amplitude of TDS is. The change of main ion concentrations is controlled by mixing action, carbonic acid balance, dissolution-precipitation, cation exchange and nitrification. Among them, the concentrations of  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  are mainly controlled by dissolution-precipitation, the concentrations of  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$  are mainly controlled by mixing action, and the concentration of  $Mg^{2+}$  is mainly controlled by cation exchange. In the water-rock reaction, the dissolved minerals include anhydrite, albite, K-feldspar and halite, whereas the precipitated minerals included calcite, calcium montmorillonite and quartz. Moreover, in the aquifer with larger proportion of surface water and finer particle size of medium, the calcite precipitation is greater, indicating that there is a high risk of carbonate chemical clogging in the recharge aquifer with fine particle size when the surface water is the recharge source.

**Keywords:** artificial recharge; water-rock reaction; inverse hydrochemical simulation; chemical clogging

滹沱河浅层地下水超采区是华北平原地下水超采最强烈、地下水降落漏斗影响范围最大的地区<sup>[1]</sup>,严重制约了当地经济社会的可持续发展。利用回灌井人工补给地下水是提高地下水位、遏制地下水漏斗发展的有效手段<sup>[2,3]</sup>。再生水<sup>[4,5]</sup>、雨洪水<sup>[6,7]</sup>及地表水<sup>[8,9]</sup>均可作为回灌水源,但回灌水与地下水的水质通常存在明显差异,因此,人工回灌过程是否会对地下水环境质量产生负面影响受到国内外学者的广泛关注。苏小四等<sup>[10]</sup>利用 TOUGHREACT 模拟预测了人工回灌条件下地下水中多组分溶质的迁移转化过程,结果显示地下水中化学成分变化趋势主要受回灌水水质及含水介质矿物成分的影响。郑凡东等<sup>[8]</sup>通过室内实验模拟了丹江口水库水回灌北京西郊地下水的水-岩作用过程,发现回灌过程中发生了明显的硝化反应。李倩雯等<sup>[11]</sup>根据北京水源四厂的回灌试验数据,利用 PHREEQC 软件进行了水质混合模拟和水质预测研究。回灌水源与地下水混合带的水-岩相互作用过程,不仅是影响地下水环境质量的关键,还会导致含水层发生化学堵塞,从而影响回灌工程的运行效率,Pavelic 等<sup>[12]</sup>利用再生水回灌时,发现含水层的化学堵塞主要受回灌水源水质变化的影响。Vanderzalm 等<sup>[13]</sup>研究城市雨洪水回灌碳酸盐岩含水层的水文地球化学过程,指出回灌水源本身的反应活性是影响矿物溶解-沉淀过程的主要因素。Medina 等<sup>[14]</sup>指出地下水中含氧量的变化易导致回灌井壁周边产生氢氧化铁水垢形成堵塞。由于建造回灌井的耗资较大,在开展回灌之前采用室内实验和数值模拟对回灌过程的水质演化进行预测,对维护和保障回灌工程安全高效地运行具有重要的指导意义。已往关于华北平原地下水回灌过程的研究多关注南水北调水对地下水水质的影响<sup>[8,15]</sup>,利用当地地表水回灌地下水的水-岩相互作用研究较少,其机理尚不清楚。笔者以滹沱河地下水超采区人工回灌场地为例,通过室内实验结合反向水文地球化学模拟,分析回灌层位地表水与地下水混合带的水-岩相互作用机理,判别回灌过程是否存在化学堵塞风险,以期安全高效地开展地下水人工回灌工程提供科学依据。

## 1 实验背景与实验方法

### 1.1 场地概况及含水层特征

回灌试验场地位于石家庄市藁城区梨园庄村东北角(图 1),东西宽约 400 m,南北长约 500 m,由 4 个回灌井和 8 个观测井组成。回灌目标含水层为埋深 39~60 m 处的砂层,产状近水平,岩性由灰白色细砂、灰黄色中粗砂、灰黄色含砾粗砂及少量砾石组成,该含水层横向延伸性好,富水性强,单井涌水量 1 000~

3 000 m<sup>3</sup>/d,具有较强的回灌潜力<sup>[16]</sup>。

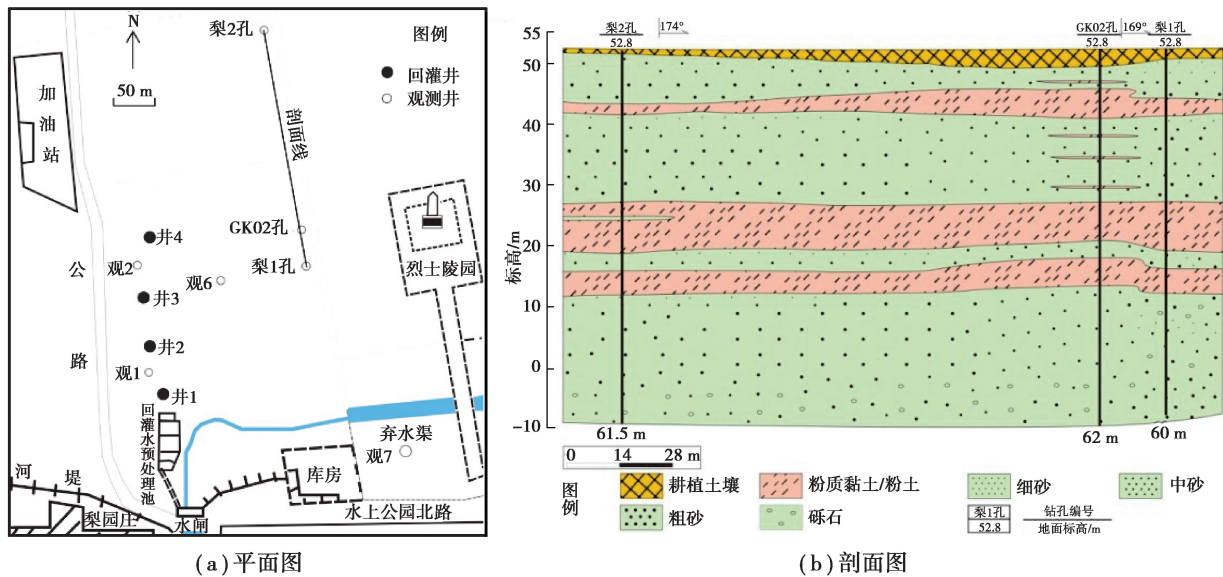


图 1 回灌场地平、剖面图

Fig. 1 Plan and section of the groundwater artificial recharge site

对回灌目标含水层的 3 段粒径差异较大的岩芯进行了粒径分析(表 1),其中砂样 1 中粗砂占比最大;砂样 2 中中砂占比最大;砂样 3 中细砂占比最大。将砂样送至实验室以 5:1 的水土比浸泡并振荡 3 min 后进行砂样盐分测定,全盐量采用蒸干法测定, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 采用双指示剂中和法测定, Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用滴定法测定, Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 采用火焰光度计测定, pH 采用点位法测定。各砂样的可溶盐测试结果显示(表 2),目标含水介质的 pH 为 8.18,其中砂样 1 中的易溶盐成分含量最少,砂样 3 中的易溶盐成分含量最多,并且 3 种砂样中都呈现出 Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量较多, Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量较少。通过 X 射线衍射和电镜扫描分析确定含水介质的主要矿物为石英、钾长石、钠长石、方解石、白云石、盐岩、石膏、伊利石、高岭石和蒙脱石。

表 1 含水介质的粒径占比

Table 1 Particle size ratio of aqueous medium

砂样	粗砂粒径	中砂粒径	细砂粒径
	(1 mm > D ≥ 0.5 mm)	(0.5 mm > D ≥ 0.35 mm)	(0.35 mm > D)
砂样 1	72.25	25.94	13.87
砂样 2	17.59	59.44	30.46
砂样 3	10.16	14.62	55.68

表 2 含水介质可溶盐测试结果

Table 2 Test results of soluble salt in aqueous medium

砂样	mg · kg <sup>-1</sup>							
	ω <sub>K<sup>+</sup></sub>	ω <sub>Na<sup>+</sup></sub>	ω <sub>Ca<sup>2+</sup></sub>	ω <sub>Mg<sup>2+</sup></sub>	ω <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	ω <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	ω <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	ω <sub>全盐量</sub>
砂样 1	4.5	3.5	24.2	9.2	37.5	5.3	36.75	102.58
砂样 2	4.0	3.5	22.2	9.8	37.5	8.9	36.05	103.93
砂样 3	6.0	4.5	30.3	9.8	62.5	7.1	69.50	154.95

## 1.2 场地地下水与回灌水水质特征

回灌水源采用石津灌渠水,其来源为滹沱河上游的黄壁庄水库。灌渠水和回灌场地地下水的水质均良好,pH 分别为 7.55 和 8.18,均偏碱性,水化学类型分别为  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$  和  $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$  型。对比灌渠水与地下水中的水化学测试结果(表 3),灌渠水中的溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  高于地下水,地下水的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度高于灌渠水。

表 3 灌渠水与地下水水质测试结果

类型	$\rho_{\text{K}^+}$	$\rho_{\text{Na}^+}$	$\rho_{\text{Ca}^{2+}}$	$\rho_{\text{Mg}^{2+}}$	$\rho_{\text{HCO}_3^-}$	$\rho_{\text{Cl}^-}$	$\rho_{\text{SO}_4^{2-}}$	$\rho_{\text{NO}_3^-}$	$\rho_{\text{NH}_4^+}$	$\rho_{\text{DO}}$	$\rho_{\text{Eh}}$	$\rho_{\text{TDS}}$
灌渠水	2.9	31.8	137.3	44.3	298.2	59.6	211.7	42.48	1.20	6.50	-23	772.6
地下水	4.5	60.0	102.4	37.1	205.7	70.9	274.6	17.43	<0.04	<0.02	-70	828.3

## 1.3 实验方案

实际回灌过程中回灌水源与地下水的混合比随时间不断变化<sup>[11]</sup>,本次实验将灌渠水与场地地下水分别以 3:1、1:1 及 1:3 的比例进行混合,并与回灌含水层中的 3 种不同粒径的介质发生水岩反应,给定不同的实验编号(表 4)代回灌水与地下水混合带中不同部位在回灌不同时段的水-岩相互作用过程。

表 4 实验方案

实验介质	灌渠水:地下水		
	3:1	1:1	1:3
砂样 1	实验 1	实验 2	实验 3
砂样 2	实验 a	实验 b	实验 c
砂样 3	实验 I	实验 II	实验 III

实验采用 9 个规格大小相同的马氏瓶作为反应容器。首先,将回灌目标含水层的代表性岩芯样品各取 3 份,每份 4 kg,放入不同的马氏瓶中;再将 3 种不同混合比例的水样分别从装有不同介质的马氏瓶底部缓缓注入,使气泡完全从岩样中排出,当注入水样微微淹没实验介质时,即停止注水,并利用橡皮塞封住马氏瓶顶端瓶口。将装有混合水样及实验介质的马氏瓶放置在恒温箱中,恒定温度的设置依据现场测定的地下水温度为 16 °C。

已往现场回灌的水质研究显示,自回灌开始后的前 200 h 是主要离子质量浓度的变化较为显著的时间段<sup>[11]</sup>。因此本次实验设计时长为 240 h,并分别在实验开始后第 24,48,72,96,144,196,240 h 取样,样品采集时分别从 9 个马氏瓶底部的水阀处取渗液,并将样品放置于冰箱冷藏室中保存。由于本次研究的主要关注回灌过程中水-岩相互作用对地下水主要离子质量浓度变化的影响,因此水质测试指标为 pH、Eh、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ,其中 pH 与 Eh 采用便携式水质分析箱(HACH-HQ40d)进行现场测试,并依据《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064.1~0064.80—93)和《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6—2006),分别采用 883 Basic IC plus 离子色谱仪、ICS-1100 离子色谱仪及 AT-510 全自动滴定分析仪,对实验水样的主要离子成分进行定量测试。

## 2 回灌含水层水质变化规律

### 2.1 pH、Eh 及 TDS 变化特征

pH、Eh 及 TDS 变化特征如图 2 所示。实验初始时刻,不同混合水样中的 pH 值均介于灌渠水和地下水之间,且混合水样之间的 pH 值差异较小。随着水-岩相互作用时间的增加,混合水样中的 pH 值的变化特征

为均在 0~72 h 时段内明显升高,在 72 h 后趋于稳定并与地下水的 pH 值相当,这说明在 0~72 h 时段受水-岩作用的影响导致 pH 值向碱性方向发展,并在 72 h 后达到了新的酸碱平衡状态(图 2(a))。混合水样中 Eh 值的变化趋势与水的 pH 变化趋势恰好相反,其变化特征均为在 0~72 h 时段内明显减小,72 h 后趋近地下水的 Eh 值,说明水-岩相互作用过程中混合水样的还原性逐渐增强(图 2(b))。由此可知,随着混合水与含水介质相互作用时间的增长,混合水中的 pH 与 Eh 值会逐渐恢复到原有地下水的大小。

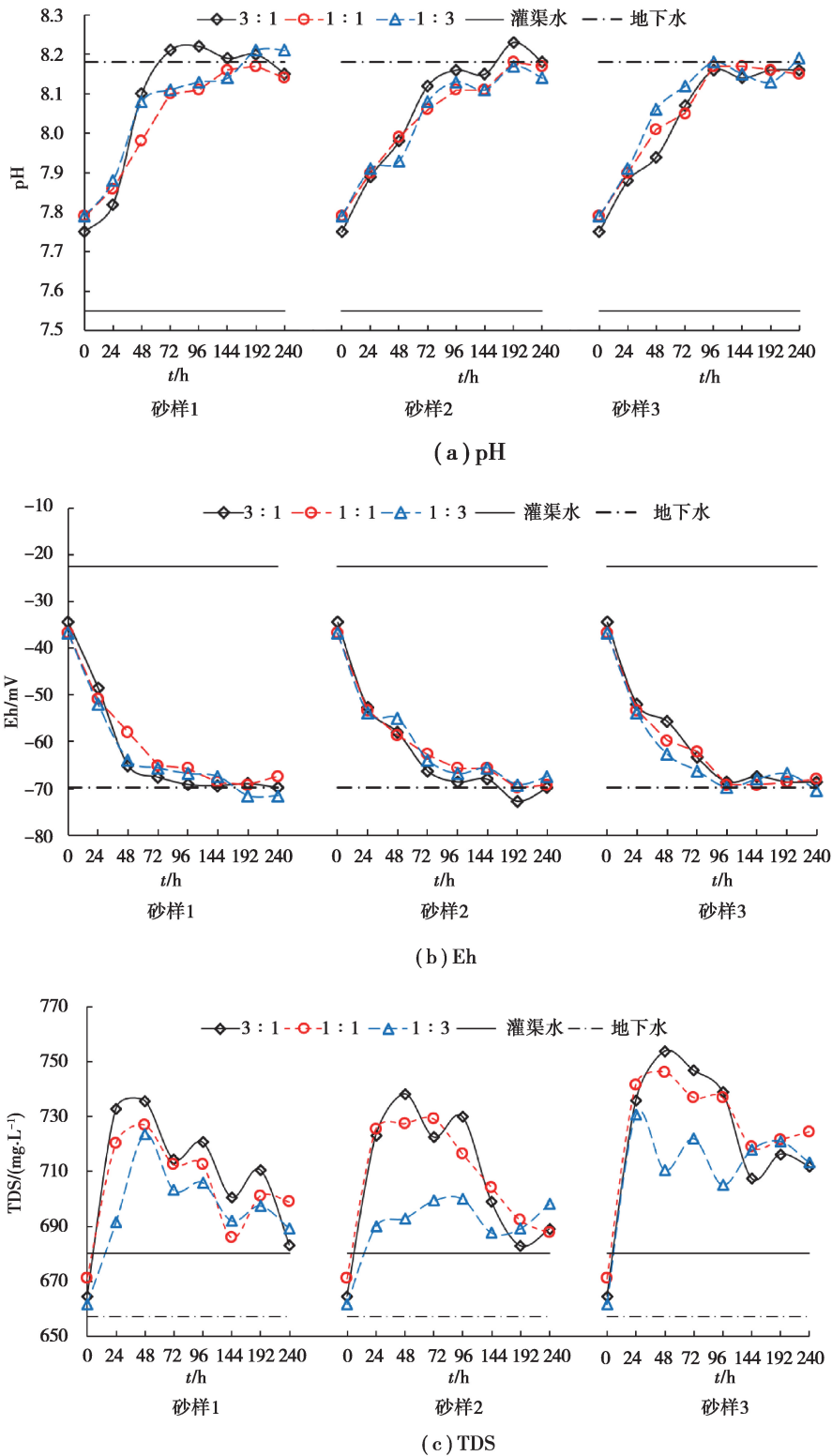


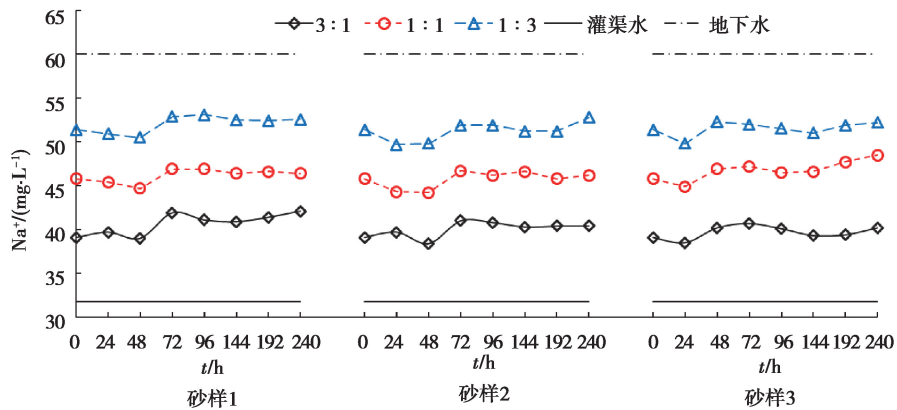
图 2 pH、Eh 及 TDS 随时间变化曲线

Fig. 2 Time-varying curves of pH, Eh and TDS

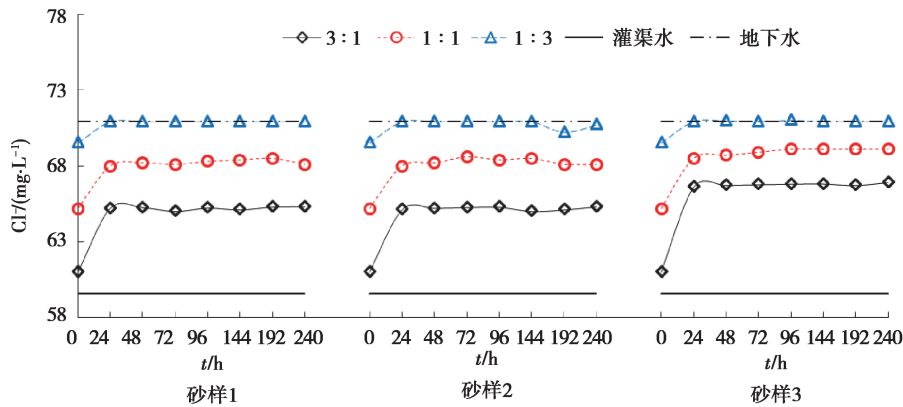
不同占比的混合水与含水介质作用后总溶解固体的(TDS)质量浓度均呈先增大后减小的变化特征,但不同混合比的水样与不同粒径含水介质反应后,TDS 变幅表现为:在同种粒径含水介质中,混合水中地表水占比越大,则 TDS 变幅越大;在同一混合比例条件下,粒径越小的含水介质中混合水的 TDS 变幅越大(图 2(c))。

## 2.2 主要离子变化特征

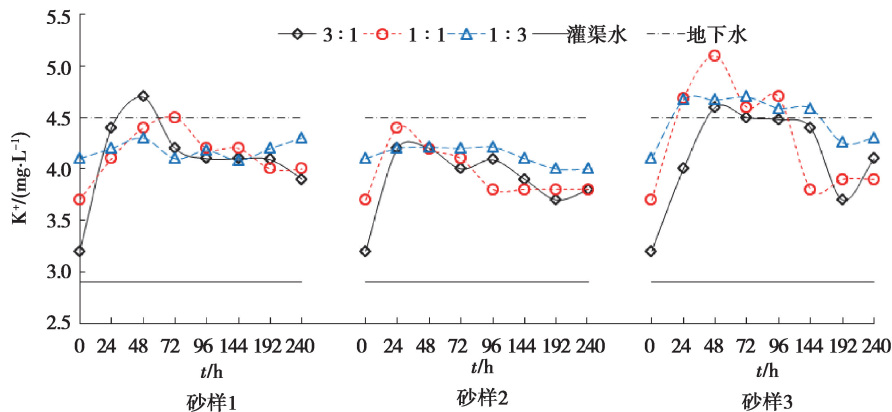
实验过程中混合水的主要离子质量浓度随时间的变化曲线(图 3)显示,各组实验中的  $\text{Na}^+$  质量浓度均变化不大,表现为先小幅减低后又缓慢上升并趋于稳定; $\text{Cl}^-$  质量浓度在 0~24 h 内升高后基本保持不变。 $\text{K}^+$  质量浓度变化表现为在 0~48 h 有明显增加后趋于地下水中的  $\text{K}^+$  质量浓度。 $\text{NO}_3^-$  质量浓度随时间的变化特征均为 0~96 h 时段内缓慢上升,96 h 后缓慢下降。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度在 0~48 h 时段内明显升高,而  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度明显下降。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度在 48 h 后趋于稳定,但水-岩相互作用后期混合水中  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度均出现了逐渐降低的特征。各混合水样的  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度变化均表现为随时间增长逐渐降低,且总体演化趋势为向地下水本底值靠近。



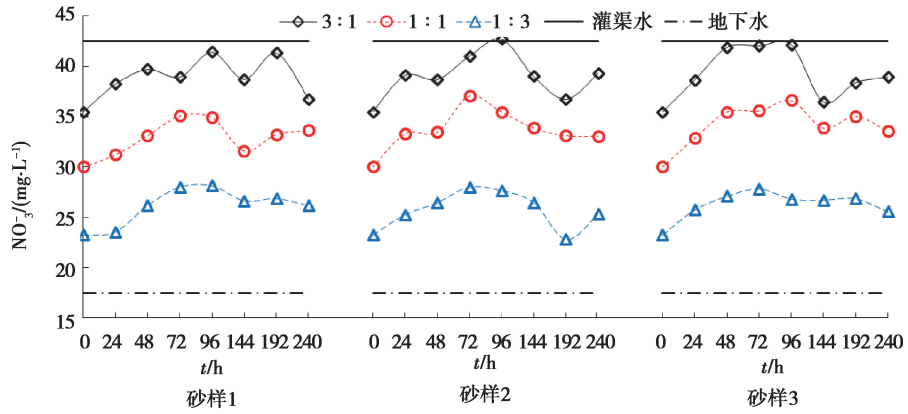
(a)  $\text{Na}^+$



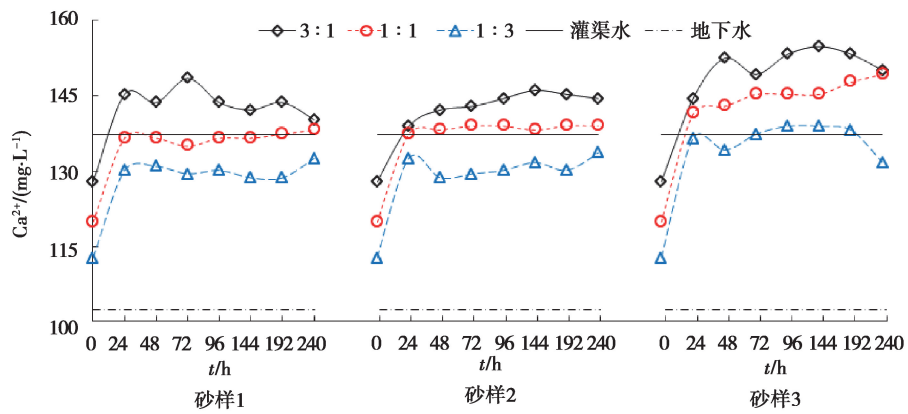
(b)  $\text{Cl}^-$



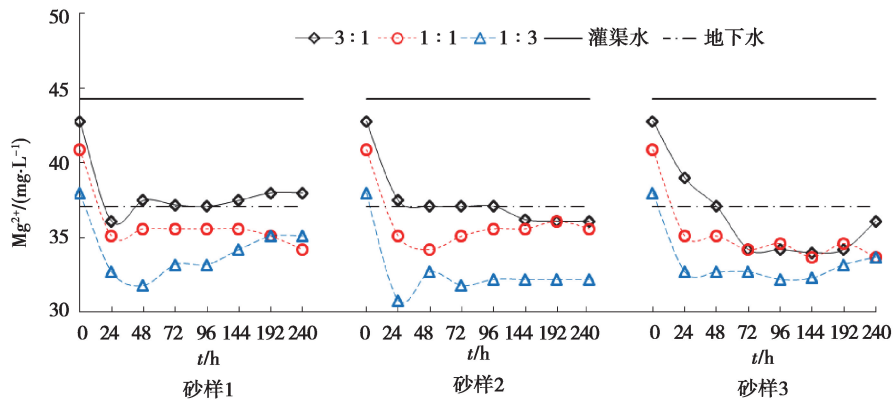
(c)  $\text{K}^+$



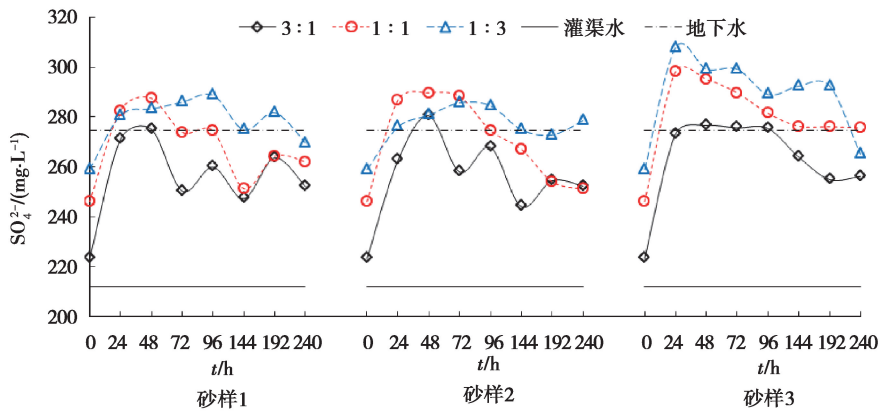
(d)  $\text{NO}_3^-$



(e)  $\text{Ca}^{2+}$



(f)  $\text{Mg}^{2+}$



(g)  $\text{SO}_4^{2-}$

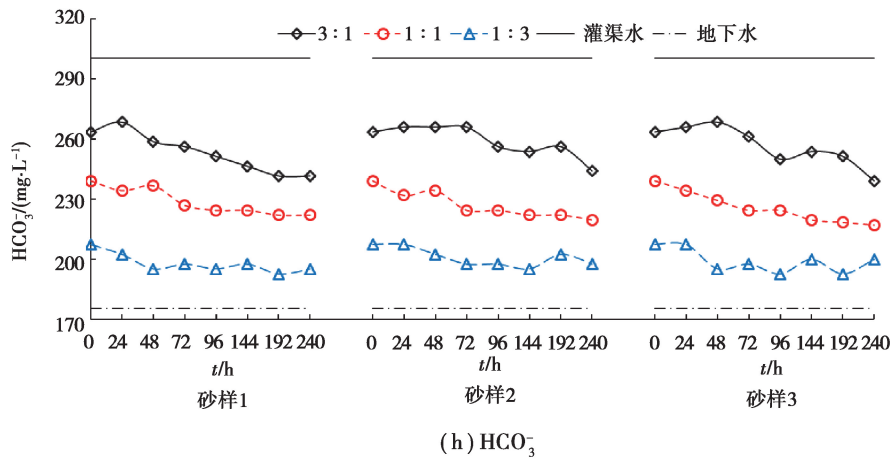


图 3 回灌含水层中主要离子质量浓度随时间变化特征

Fig. 3 Time-varying characteristics of the concentration of major ions in the recharged aquifer

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 混合作用

通过对比不同混合比的水样中主要离子成分随时间的变化特征可见(图 3),受地表水与地下水占比控制,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  质量浓度变化始终为  $1:3 > 1:1 > 3:1$ , 而  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的质量浓度变化始终为  $3:1 > 1:1 > 1:3$ , 即实验开始后  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的质量浓度变化始终受初始混合水源占比的控制, 说明回灌过程初期混合带水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的质量浓度变化受混合作用影响较大。

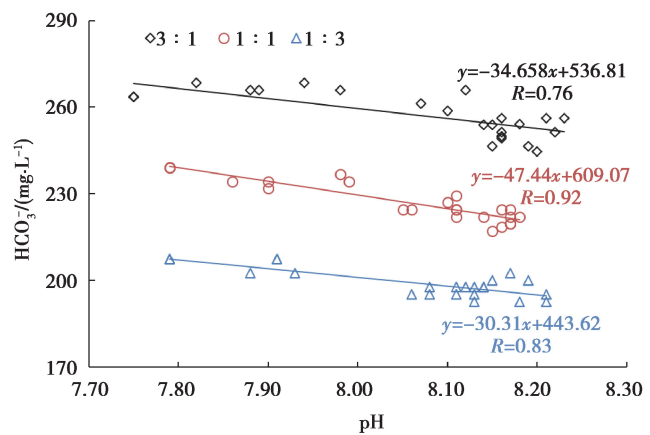
#### 3.2 碳酸平衡作用

各组实验中混合水样的  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度变化均表现为随时间增长逐渐降低(图 3), 水中 pH 值是影响  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度变化的关键因素, 3 种不同混合比的水样中  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度与 pH 值的负相关关系显著(图 4)。随着混合水与含水介质相互作用时间的增长, 水中 pH 值逐渐升高, 促使混合带水中的  $\text{HCO}_3^-$  进一步发生解离产生  $\text{CO}_3^{2-}$ , 导致其质量浓度不断下降, 说明混合带中地下水中的  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度除受混合作用控制外, 还受碳酸平衡作用的控制。

#### 3.3 溶解-沉淀作用

利用  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  毫克当量  $\gamma$  (meq/L) 的比值可判断水-岩相互作用过程中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的矿物来源<sup>[17]</sup>。实验起止时刻不同混合比水样中  $\gamma(\text{Na}^+)$ 、 $\gamma(\text{Cl}^-)$  离散点均分布于直线的上方(图 5), 图中黑色直线为  $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-) = 1$ , 且实验过程中  $\gamma(\text{Na}^+)$ 、 $\gamma(\text{Cl}^-)$  离散点向右上方漂移, 表明水-岩相互作用过程中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  质量浓度升高受盐岩和硅铝酸盐矿物溶解控制。此外, 结合含水介质特征可知水-岩反应过程中  $\text{K}^+$  质量浓度升高受含水介质可溶盐中的钾盐和钾长石的溶解控制。

利用  $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  的比值可判断水-岩相互作用过程中控制  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  来源的主要矿物<sup>[18,19]</sup>。3 种混合水样与不同粒径介质作用后在  $t = 0$  h 至  $t = 48$  h 时段内  $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  的离散点均向右上方漂移, 且混合比为 1:1 及 1:3 的散点均落在

图 4  $\text{HCO}_3^-$ 、pH 离散点图Fig. 4 Discrete point diagram of  $\text{HCO}_3^-$  and pH



$\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) = 1$  的直线上,表明水-岩相互作用发生了碳酸岩盐或蒸发岩盐的溶解,导致水中的  $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  增加(图 6)。结合图 2 可知,混合水样 0~48 h 时段内主要是  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度在不断升高,而含水介质中含有石膏( $\text{CaSO}_4$ ),因此可知 0~48 h 时段内石膏溶解是导致  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度上升的原因。然而, $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度的增加会改变混合带水中碳酸岩盐矿物的饱和度<sup>[20]</sup>。

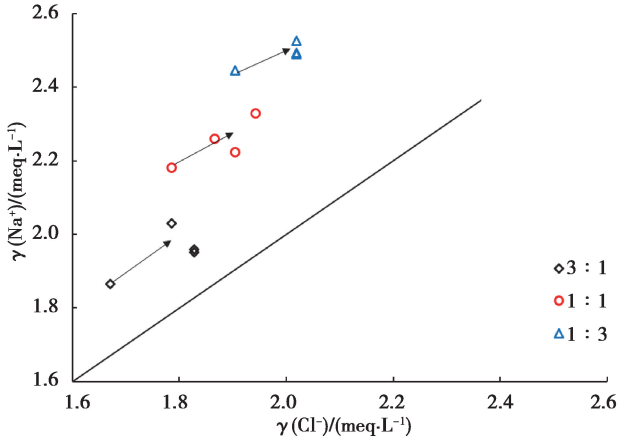


图 5  $\gamma(\text{Na}^+)/\gamma(\text{Cl}^-)$  的离散点图

Fig. 5 Discrete point diagram of  $\gamma(\text{Na}^+)$  and  $\gamma(\text{Cl}^-)$

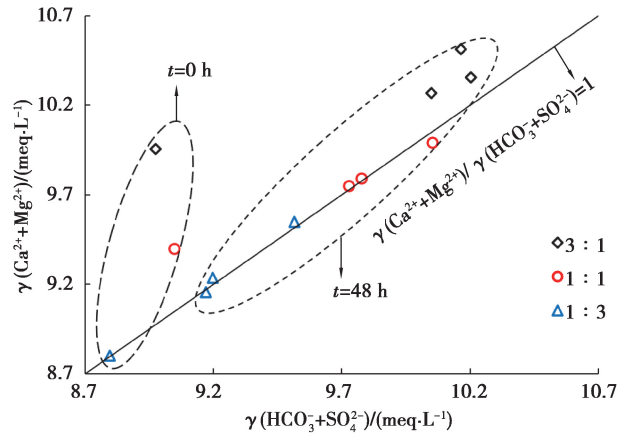


图 6  $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  的离散点图

Fig. 6 Discrete point diagram of  $\gamma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  and  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$

朗格利尔指数(LSI)可反映水-岩作用过程中方解石是否产生沉淀<sup>[21]</sup>。实验过程中 LSI 随时间变化曲线(图 7)显示,不同混合比水样中的 LSI 值大小次序均为  $3:1 > 1:1 > 1:3 > 0$ (灌渠水:地下水)。随着水-岩相互作用时间的增长,混合水样中的 LSI 值均逐渐增大在  $t = 48$  h 时均大于 0.5,并在 72 h 后趋于稳定,而当  $\text{LSI} > 0.5$  时表明水中可产生方解石沉淀。由此可知,利用灌渠水回灌地下水的混合带中可产生方解石沉淀。

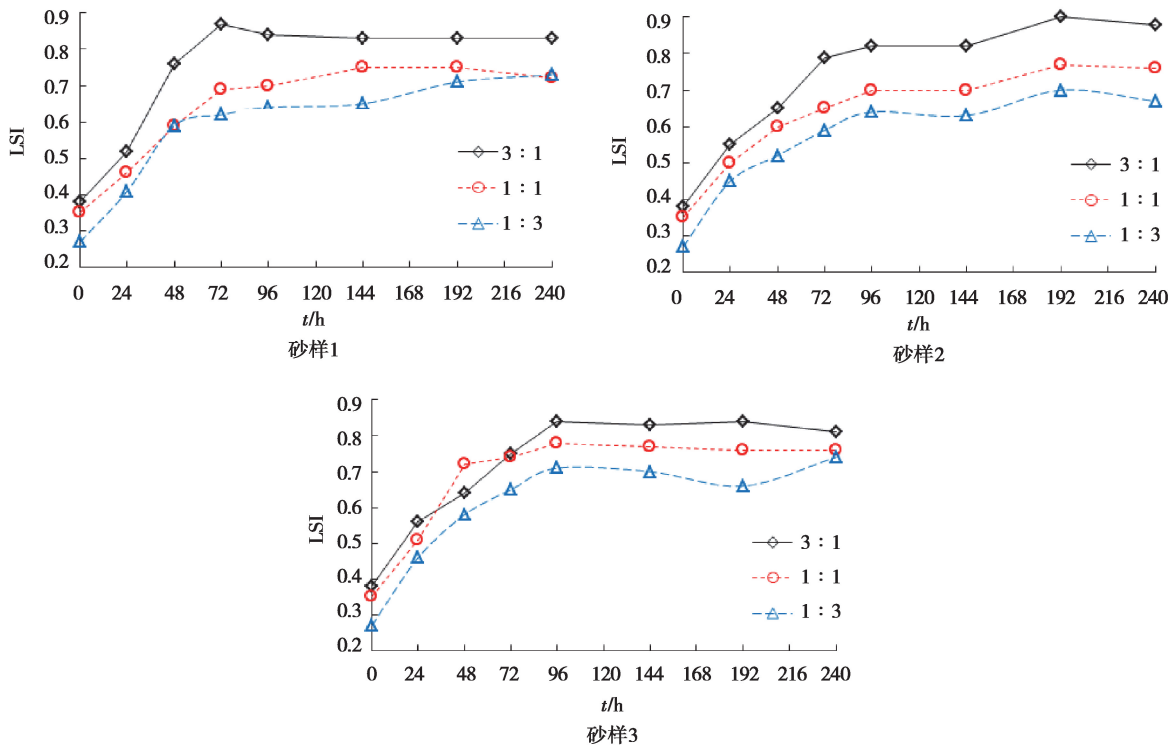


图 7 LSI 随时间变化曲线

Fig. 7 Time-varying curves of LSI

### 3.4 硝化作用

实验结果中不同混合比的水样与含水介质作用后  $\text{NO}_3^-$  质量浓度均在 0~96 h 时段内缓慢上升(图 3)。由于地下水中氮元素在微生物的参与下可发生硝化作用<sup>[22]</sup>,且硝化菌在砂土和地表水中普遍存在<sup>[8]</sup>,结合表 3 可知灌渠水中含有  $\text{NH}_4^+$ ,并含有一定量的溶解氧,在微生物的参与下发生硝化作用促使  $\text{NH}_4^+$  等其低价态的氮元素转化为  $\text{NO}_3^-$ ,导致混合带水中的  $\text{NO}_3^-$  质量浓度上升。对比不同比例混合水样在同种介质中  $\text{NO}_3^-$  质量浓度变幅(表 5), $\text{NO}_3^-$  质量浓度在 0~96 h 的增量大小次序均为 3:1>1:1>1:3,说明灌渠水占比越大则  $\text{NO}_3^-$  质量浓度增幅越大。

表 5 混合水样在 0~96 h 内的  $\text{NO}_3^-$  质量浓度增量一览表

实验介质	灌渠水:地下水		
	3:1	1:1	1:3
砂样 1	5.94	4.90	4.88
砂样 2	7.22	5.48	4.77
砂样 3	6.67	6.61	4.58

### 3.5 反向水文地球化学模拟

利用 PHREEQC 软件建立 9 组实验的反向地球化学模型,量化水-岩相互作用过程中矿物的溶解-沉淀量。选取  $t=0$  和  $t=240$  h 作为反向模拟的起止点,模型的矿物相选取依据含水介质的 X 射线衍射及可溶盐的测试结果,以 Na、K、Cl、Ca、S、Mg、C 元素作为质量平衡的约束变量,并考虑水-岩反应过程中可能发生的  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  阳离子交换作用。结果显示(表 6)混合带水-岩相互作用过程中发生溶解的矿物有钾长石( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )、钠长石( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、盐岩( $\text{NaCl}$ )和石膏( $\text{CaSO}_4$ ),析出的矿物有方解石( $\text{CaCO}_3$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )及钙蒙脱石( $\text{Ca}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ),混合水样中的  $\text{Mg}^{2+}$  与岩相中的  $\text{Ca}^{2+}$  发生阳离子交换。

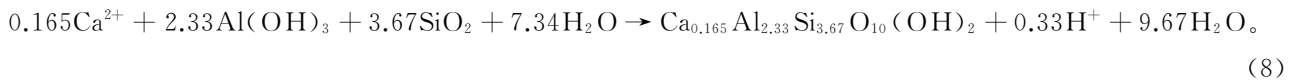
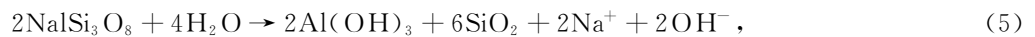
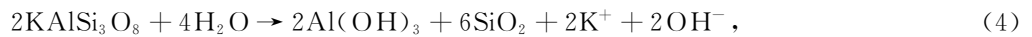
表 6 反向水文地球化学模拟结果

矿物	砂样 1			砂样 2			砂样 3		
	3:1	1:1	1:3	3:1	1:1	1:3	3:1	1:1	1:3
方解石	-0.097	-0.080	-0.061	-0.102	-0.084	-0.078	-0.237	-0.132	-0.106
钠长石	0.247	0.197	0.234	0.213	0.219	0.199	0.306	0.265	0.217
钾长石	0.018	0.038	0.090	0.026	0.018	0.010	0.023	0.026	0.022
石膏	0.299	0.322	0.291	0.367	0.607	0.302	0.547	0.523	0.587
盐岩	0.057	—	—	0.018	—	—	0.018	—	—
钙蒙脱石	-0.114	-0.101	-0.141	-0.110	-0.102	-0.090	-0.141	-0.123	-0.103
石英	-0.377	-0.335	-0.479	-0.366	-0.338	-0.298	-0.468	-0.414	-0.341
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	-0.196	-0.238	-0.182	-0.233	-0.217	-0.295	-0.274	-0.284	-0.175

注:正值表示矿物发生溶解进入水中;负值表示矿物产生沉淀或从水中析出;“—”表示未发生反应; $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 代表阳离子交换过程中  $\text{Mg}^{2+}$  的消耗量。

结合实验过程中主要离子浓度的变化特征和反向水文地球化学模拟结果,可将混合带中水-岩相互作用过程归结为如下化学反应:





由于石膏(式(1))、盐岩(式(2))极易溶于水,导致混合带水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  质量浓度在 0~24 h 明显升高,并且在固-液相之间发生  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  阳离子交换作用(式(3)),导致混合水样中  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度在 0~24 h 降低。钾长石(式(4))、钠长石(式(5))发生水解反应后,水中  $\text{OH}^-$  含量增加,导致 pH 值逐渐升高, $\text{HCO}_3^-$  解离(式(6))产生  $\text{CO}_3^{2-}$ ,并与  $\text{Ca}^{2+}$  结合生成方解石沉淀(式(7)),而长石类矿物水解后的产物在碱性环境下可与  $\text{Ca}^{2+}$  结合(式(8))生成钙蒙脱石。由于水-岩相互作用过程中的溶解作用和沉淀作用同时发生,由模型输出结果可知石膏的溶解量远大于方解石的沉淀量,因此混合水中的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度未降低。

### 3.6 讨论

1) 碳酸岩盐沉淀是地下水人工回灌过程中导致化学堵塞的主要因素之一<sup>[23]</sup>,但回灌过程中水化学演化导致的化学堵塞的时间尺度跨度非常大,因此通常采用水文地球化学模型开展矿物沉淀风险的评估<sup>[24,25]</sup>。对比表 5 中反向水文地球化学模拟结果可知,在相同介质不同混合比条件下水中的方解石沉淀量大小依次均为  $3:1 > 1:1 > 1:3$ ,相同混合比水样与不同粒径的介质作用后方解石沉淀量大小依次均为砂样  $3 > 砂样 2 > 砂样 1$ ,表明地表水占比越大、含水介质粒径越细方解石的沉淀量越高。由此可推断在场地回灌过程中,长期利用当地地表水通过回灌井补给地下水时,在井壁附近粒径较细的含水层位发生碳酸岩盐类型化学堵塞的风险较高。

2) 本次模拟的回灌含水层中不同混合比水样的  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  质量浓度均在水-岩相互作用后期出现缓慢下降的现象(图 3)。由于地下水中的氮及硫元素存在多种形式,在微生物作用下各形式之间可以相互转化,一方面  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  是发生微生物降解反应的电子受体<sup>[26]</sup>,另一方面  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  是微生物细胞生长所需的氮、硫来源<sup>[27]</sup>,当水中的溶解氧消耗尽后,地下水中部分兼性厌氧菌会以  $\text{NO}_3^-$  作为电子受体,产生反硝化作用,并在硫酸盐还原菌的参与下发生脱硫酸作用消耗水中的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[27]</sup>,由此推断回灌含水层后期受微生物活动的影响,导致  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度缓慢下降。

## 4 结论

1) 随着回灌层位混合带水-岩相互作用时间的增长,混合水的 pH 与 Eh 值会逐渐恢复到与原地下水一致,TDS 变化特征表现为先增大后缓慢降低,且地表水占比越大、含水介质粒径越细,则其变幅越大。

2) 回灌含水层中主要离子浓度的变化特征受混合、碳酸平衡、溶解-沉淀、阳离子交换及硝化作用控制,其中混合作用对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的质量浓度变化起主要作用, $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度变化主要受溶解-沉淀作用控制, $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度变化主要受 0~24 h 内发生的阳离子交换作用控制。

3) 水-岩相互作用过程中溶解的矿物有石膏、钾长石、钠长石及盐岩,析出的矿物有方解石、钙蒙脱石及石英,且地表水占比越大、含水介质粒径越细方解石的沉淀量越大。回灌过程中在地表水占比大且粒径较细的含水层中发生碳酸岩盐化学堵塞的风险较高。

### 参考文献:

- [1] 田夏,李亚松,费宇红,等.滹沱河超采区地下水硫酸盐来源识别及迁移转化[J].科学技术与工程,2020,20(7): 2583-2589.

- Tian X, Li Y S, Fei Y H, et al. Sulfate source identification, migration and transformation in the groundwater over-exploited area of the Hutuo River Basin[J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(7): 2583-2589. (in Chinese)
- [2] Zeng C F, Zheng G, Xue X L, et al. Combined recharge: a method to prevent ground settlement induced by redevelopment of recharge Wells[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 568: 1-11.
- [3] Hussain F, Hussain R, Wu R S, et al. Rainwater harvesting potential and utilization for artificial recharge of groundwater using recharge Wells[J]. *Processes*, 2019, 7(9): 623.
- [4] Yang Y, Zhang D S, Li B H, et al. Study on the influence of multi-source recharge on groundwater environment[J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2019, 18(6): 1367-1378.
- [5] Li C Z, Li B H, Bi E P. Characteristics of hydrochemistry and nitrogen behavior under long-term managed aquifer recharge with reclaimed water: a case study in North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 1030-1037.
- [6] 李贺强, 邢国平, 王超. 雨水回灌对深层承压含水层水质影响的模拟研究[J]. *水土保持通报*, 2015, 35(1): 139-142.  
Li H Q, Xing G P, Wang C. Simulation study on effects of stormwater recharge on deep confined aquifer water quality[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2015, 35(1): 139-142. (in Chinese)
- [7] Hashemi H, Berndtsson R, Persson M. Artificial recharge by floodwater spreading estimated by water balances and groundwater modelling in arid Iran[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2015, 60(2): 336-350.
- [8] 郑凡东, 刘立才, 杨牧骑, 等. 南水北调水源北京西郊回灌的水岩相互作用模拟[J]. *水文地质工程地质*, 2012(6): 22-28.  
Zheng F D, Liu L C, Yang M Q, et al. Simulation of water-rock interaction in the injection of water from the South-to-North Diversion Project to the aquifer in the western suburb of Beijing[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2012(6): 22-28. (in Chinese)
- [9] Shi X Q, Jiang S M, Xu H X, et al. The effects of artificial recharge of groundwater on controlling land subsidence and its influence on groundwater quality and aquifer energy storage in Shanghai, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(3): 195.
- [10] 苏小四, 谷小溪, 孟婧莹, 等. 人工回灌条件下多组分溶质的反应迁移模拟[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(2): 485-491.  
Su X S, Gu X X, Meng J Y, et al. Fate and transport simulation of multi-component solute under artificial recharge conditions[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2012, 42(2): 485-491. (in Chinese)
- [11] 李倩雯, 邢国章, 孙红福, 等. 北京西郊浅层地下水回灌的水质预测[J]. *南水北调与水利科技*, 2019, 17(3): 105-114, 115.  
Li Q W, Xing G Z, Sun H F, et al. Water quality prediction of shallow groundwater recharge in the western suburbs of Beijing[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2019, 17(3): 105-114, 115. (in Chinese)
- [12] Pavelic P, Dillon P J, Barry K E, et al. Water quality effects on clogging rates during reclaimed water ASR in a carbonate aquifer[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 334(1/2): 1-16.
- [13] Vanderzalm J L, Page D W, Barry K E, et al. A comparison of the geochemical response to different managed aquifer recharge operations for injection of urban stormwater in a carbonate aquifer[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(9): 1350-1360.
- [14] Medina D A B, Berg G A V D, Breukelen B M V, et al. Colmatção com hidróxidos de ferro de furos de abastecimento público que recebem recarga artificial: observações hidrogeológicas e hidroquímicas na vizinhança e no interior do furo[J]. *Hydrogeology Journal*, 2013, 21(7): 1393-1412.
- [15] 刘立才, 郑凡东, 李炳华, 等. 南水北调水源在密怀顺水源地回灌的地下水水质变化试验[J]. *水文地质工程地质*, 2015, 42(4): 18-22, 55.  
Liu L C, Zheng F D, Li B H, et al. Experiment of groundwater quality change for simulating the South-to-North water into the Mihuaishun aquifer[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2015, 42(4): 18-22, 55. (in Chinese)
- [16] 刘鹏飞, 刘少玉, 王哲, 等. 滹沱河冲洪积扇浅部回灌层井灌动态分析及回渗能力探究[J]. *科学技术与工程*, 2016,

- 16(30): 27-31.
- Liu P F, Liu S Y, Wang Z, et al. Analysis of dynamics of the well recharge and exploration of the recharge infiltration ability in the shallow recharge layer of the alluvial fan of Hutuo river[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(30): 27-31. (in Chinese)
- [17] Magaritz M, Nadler A, Koyumdjisky H, et al. The use of Na/Cl ratios to trace solute sources in a semiarid zone[J]. Water Resources Research, 1981, 17(3): 602-608.
- [18] Lakshmanan E, Kannan R, Senthil Kumar M. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram district, Tamil Nadu, India[J]. Environmental Geosciences, 2003, 10(4): 157-166.
- [19] Kumar P, Singh C K, Saraswat C, et al. Evaluation of aqueous geochemistry of fluoride enriched groundwater; a case study of the Patan district, Gujarat, Western India[J]. Water Science, 2017, 31(2): 215-229.
- [20] Salcedo Sánchez E R, Garrido Hoyos S E, Esteller M V, et al. Hydrogeochemistry and water-rock interactions in the urban area of Puebla Valley aquifer (Mexico)[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 181: 219-235.
- [21] 赵蓓, 李玉仙, 王敏, 等. 北方某市供水管网对丹江口水适应性预测方法研究[J]. 给水排水, 2015, 41(4): 104-109.  
Zhao B, Li Y X, Wang M, et al. Study on the prediction method on the adaptability of the water supply network on the raw water from Danjiangkou reservoir in a North China City[J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, 41(4): 104-109.(in Chinese)
- [22] 闫雅妮, 马腾, 张俊文, 等. 地下水与地表水相互作用下硝态氮的迁移转化实验[J]. 地球科学, 2017, 42(5): 783-792.  
Yan Y N, Ma T, Zhang J W, et al. Experiment on migration and transformation of nitrate under interaction of groundwater and surface water[J]. Earth Science, 2017, 42(5): 783-792. (in Chinese)
- [23] Jeong H Y, Jun S C, Cheon J Y, et al. A review on clogging mechanisms and managements in aquifer storage and recovery (ASR) applications[J]. Geosciences Journal, 2018, 22(4): 667-679.
- [24] Du X Q, Wang Z J, Ye X Y. Potential clogging and dissolution effects during artificial recharge of groundwater using potable water[J]. Water Resources Management, 2013, 27(10): 3573-3583.
- [25] Lu Y, Du X Q, Yang Y S, et al. Compatibility assessment of recharge water with native groundwater using reactive hydrogeochemical modeling in Pinggu, Beijing[J]. CLEAN: Soil, Air, Water, 2014, 42(6): 722-730.
- [26] 钟佐燊. 地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(二)[J]. 水文地质工程地质, 2001, 28(4):26-31.  
Zhong Z S. Research progress of groundwater organic pollution control and on-site restoration technology (II) [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2001, 28(4):26-31. (in Chinese)
- [27] 李军, 张翠云, 蓝芙宁, 等. 区域地下水不同深度微生物群落结构特征[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2614-2623.  
Li J, Zhang C Y, Lan F N, et al. Structure characteristics of microbial community at different depths of groundwater[J]. China Environmental Science, 2019, 39(6): 2614-2623. (in Chinese)

(编辑 郑洁)