

第八章

地下水化学的研究方法

目 录

8.1 地下水采样和分析

8.2 地下水化学成分的数据处理

8.3 地下水化学成分数学模拟

8.1 地下水样品的采样和分析

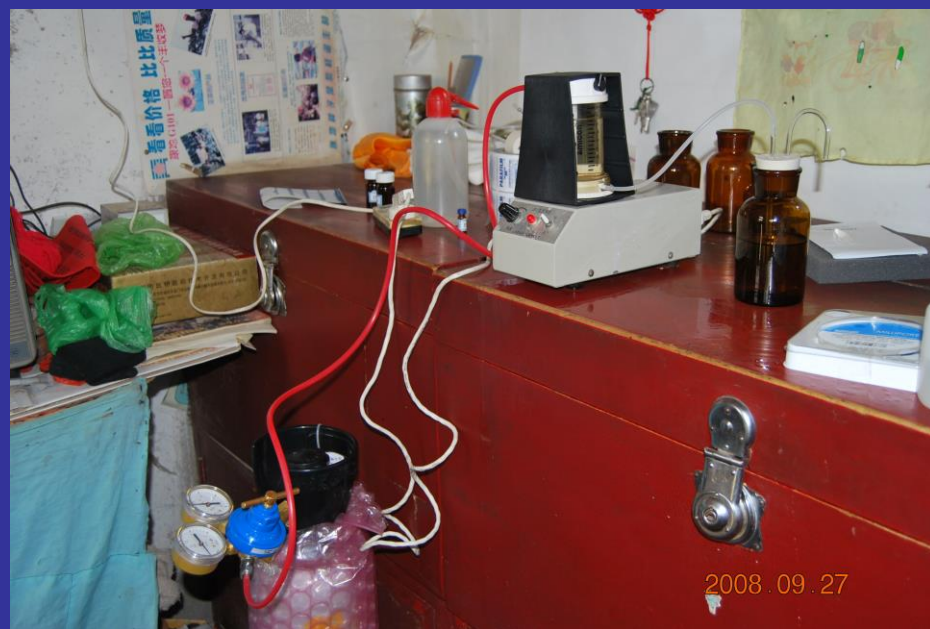
一、地下水样品的采集和保存

- 1、准备容器：用1：1硝酸浸泡2天，蒸馏水冲洗；
- 2、水样采集：现场过滤；还原样品用 N_2 作保护气；
- 3、常采用的保存措施
 - (1) 选择适当材料的容器
 - (2) 控制溶液的pH
 - (3) 加入化学试剂抑制氧化还原反应和生化作用
 - (4) 冷藏或冷冻以降低细菌的活动性和化学反应速度



现场过滤

N_2 作保护气



2008.09.27

4、有机物：棕色玻璃瓶；无机物用硬质塑料瓶；
重金属样品分析：加1:1盐酸使pH < 2.0；
TOC分析：加H₂SO₄使pH < 2.0；
S同位素分析：加CuCl₂灭菌；
As形态分析：加0.25M EDTA；
微生物分析：冷藏（2-5 °C）；

二、地下水样品的分析

- 1、IC: 主要离子 (HCO_3^- -除外) ;
- 2、AFS: As、Hg、Se、Sb等;
- 3、ICP-AES: 金属元素;
- 4、GC: 挥发-半挥发性有机物;
- 5、LC: 不易挥发性有机物;
- 6、ICP-MS: 微量元素;



8.2 地下水化学成分的数据处理

地下水化学研究往往需要大量的数据来正确地解释地下水化学问题。数据分析和处理在地下水化学研究中十分重要。

- ◆ 水质分析结果的可靠性检验
- ◆ 比例系数分析法的应用
- ◆ 地下水化学成分的图示法

一、水质分析结果的可靠性检验

为了使用水质分析资料对地下水化学问题进行正确解释，首先应对水质分析结果的可靠性进行检验，只有正确的分析结果才能得出可靠的结论。

主要的检验方法：

- 阴阳离子平衡的检验
- 分析结果中一些计算值的检验
- 根据碳酸平衡关系的检验

1 阴阳离子平衡的检验

水中阴阳离子的平衡误差可用下式来计算：

$$E(\%) = \frac{\sum n_c - \sum n_a}{\sum n_c + \sum n_a} \times 100$$

式中： E 为相对误差， n_c 、 n_a 分别为阳离子和阴离子的毫克当量浓度（ meq/L ）。如 Na^+ 、 K^+ 为实测值， E 应小于 $\pm 5\%$ ；如 Na^++K^+ 为计算值， E 应等于零或接近于零。

电中性条件： $\sum Zm_c = \sum Zm_a$

$$E(\%) = \frac{\sum Zm_c - \sum Zm_a}{\sum Zm_c + \sum Zm_a} \times 100$$

2 分析结果中一些计算值的检验

总溶解固体 (TDS) : 如果总溶解固体是计算值, 应检验其数值是否减去了1/2的 HCO_3^- 含量

$\text{Na}^+ + \text{K}^+$: 在简分析中, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 是计算值, 其计算方法是:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)(\text{meq/L}) = \sum n_a - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})(\text{meq/L})$$

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)(\text{mg/L}) = 25 \times (\text{Na}^+ + \text{K}^+)(\text{meq/L})$$

硬度：总硬度也是计算值，可按下述方法检验：

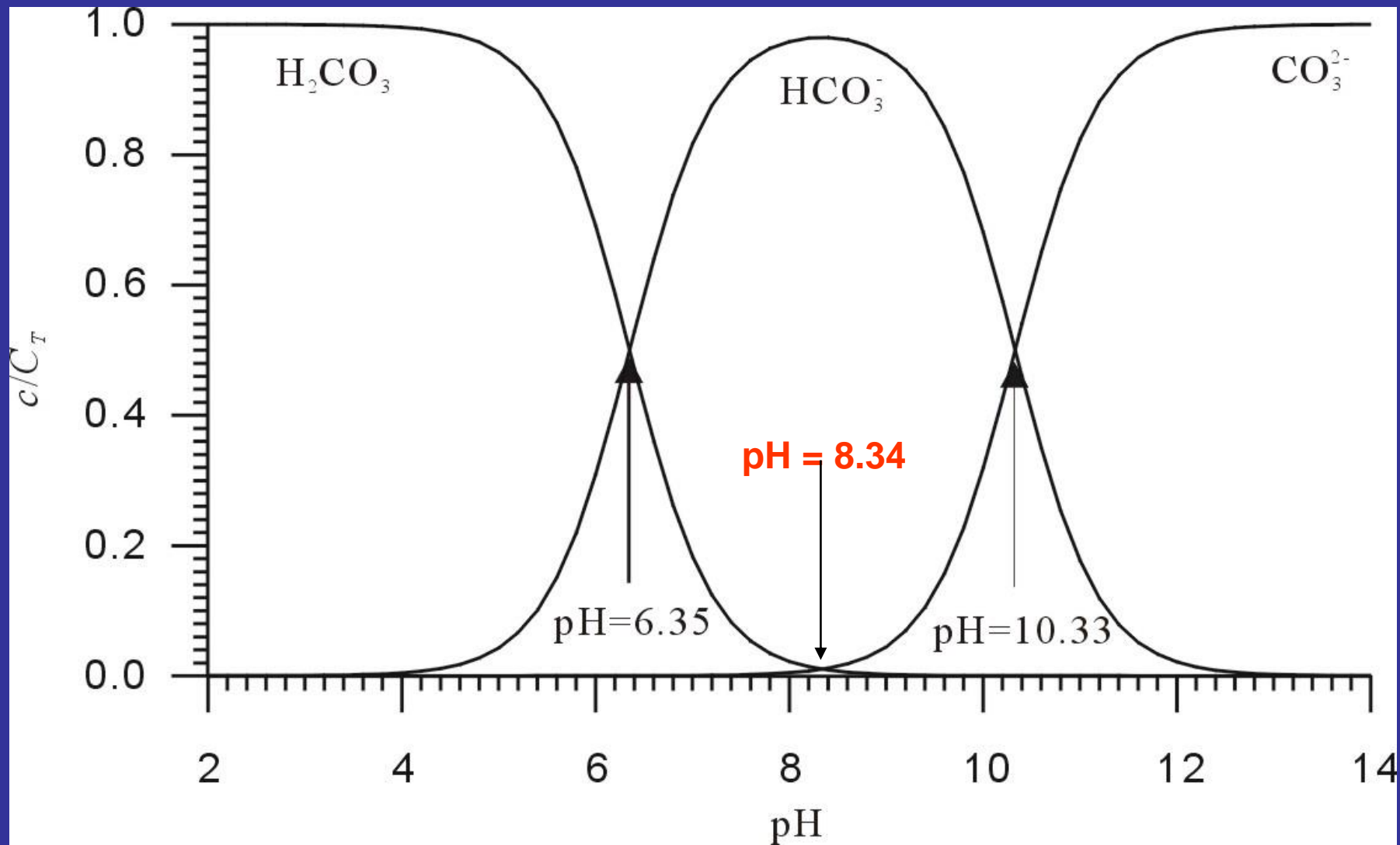
$$\text{总硬度}(\text{CaCO}_3\text{的mg/L数}) = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \times 50$$

TDS：如果水质分析结果中有实测的TDS值，应求得TDS的计算值，以检验TDS实测值的可靠性。

3 根据碳酸平衡关系的检验

方法1:

当 $\text{pH} < 8.34$ 时，水质分析结果中不应出现 CO_3^{2-} ，因为在这样的 pH 值条件下，测定 CO_3^{2-} 的常规测定方法不能检测出微量的 CO_3^{2-} ；同样，当 $\text{pH} > 8.34$ 时，水质分析结果中不应出现 H_2CO_3 。如果分析结果不符合上述的情况，则说明 pH 或 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 的测定有问题。



方法2:

用计算的方法，也可以检查pH和 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 测试结果的可靠性:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

可以推出:

$$\text{pH} = \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} - \lg K_2$$

如果分析结果中，有 CO_3^{2-} 检出，则可以通过计算求出pH，判断其与实测pH是否相差过大。

一水样分析结果如下 (mg/L) :

组分	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	pH	T
浓度 (mg/L)	116.0	27.0	50.0	65.0	96.0	316.0	10.0	8.84	25°C
分子量	25.0	24.3	40.1	35.5	96.1	61.0	60.0		

试从碳酸平衡角度审查分析结果的可靠性，提示：
25°C下， $pK_2=10.33$ 。

$$\begin{aligned} pH &= \lg \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} - \lg K_2 = \lg \frac{10}{60} \times \frac{61}{316} + 10.33 \\ &= -1.49 + 10.33 = 8.838 \end{aligned}$$

4 其它检验方法

- 在一般的地下水中， Na^+ 的含量总是大于 K^+ 的含量，如果出现反常情况，则分析结果就值得怀疑。
- 地下水中的 Na^+ 或 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 一般不会等于零，如果出现这种情况，可认为分析结果有错误。
- 电导与总溶解固体（TDS）有较好的相关性：
$$\text{TDS (mg/L)} = K \times \text{电导 (mS/cm)}$$
 K为系数（0.55—0.75）
$$\text{电导 (mS/cm)} = 100 \times (\text{阴离子或阳离子毫克当量总数/升})$$

二、比例系数分析法的应用

对水质分析数据可靠性检验之后，就可以对这些数据进行处理，结合其它数据和资料，进行地下水化学分析和研究。

“比例系数”指的是水中溶解组分浓度之间的比例。这些组分可以是离子或气体；单位可能是mg/L 或者 meq/L。

“比例系数分析法”常用于判断地下水的成因和地下水化学成分的来源或形成过程。

较为成熟的的比例系数是, 常用于判断深层地下水是否是海相沉积水或者有海相沉积水的组成 (残余海水; 盐水、卤水)。

海水: $\gamma_{\text{Na}}/\gamma_{\text{Cl}}=0.85$; $[\text{Cl}]/[\text{Br}]=300$

岩盐溶滤水: $\gamma_{\text{Na}}/\gamma_{\text{Cl}}\approx 1$; $[\text{Cl}]/[\text{Br}]>300$

变质封存海水 (残余海水): $\gamma_{\text{Na}}/\gamma_{\text{Cl}}<0.85$; $\text{Cl}/\text{Br} <300$

(注: γ 为meq/l)

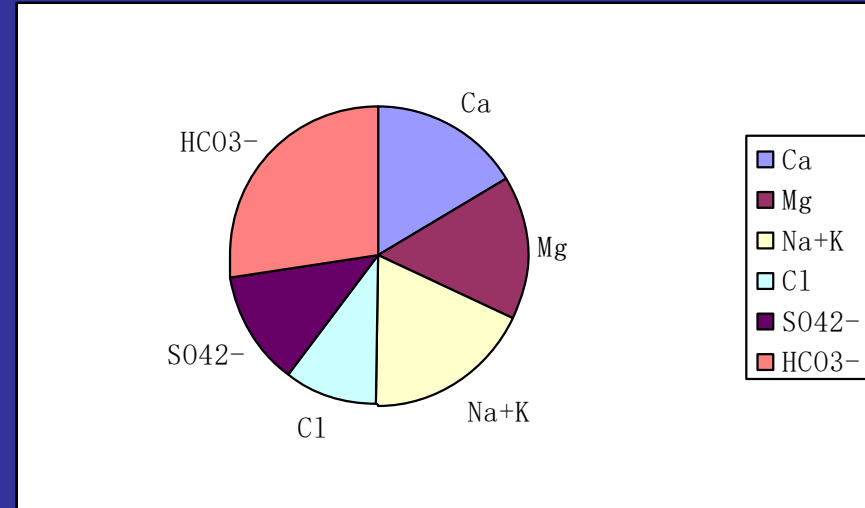
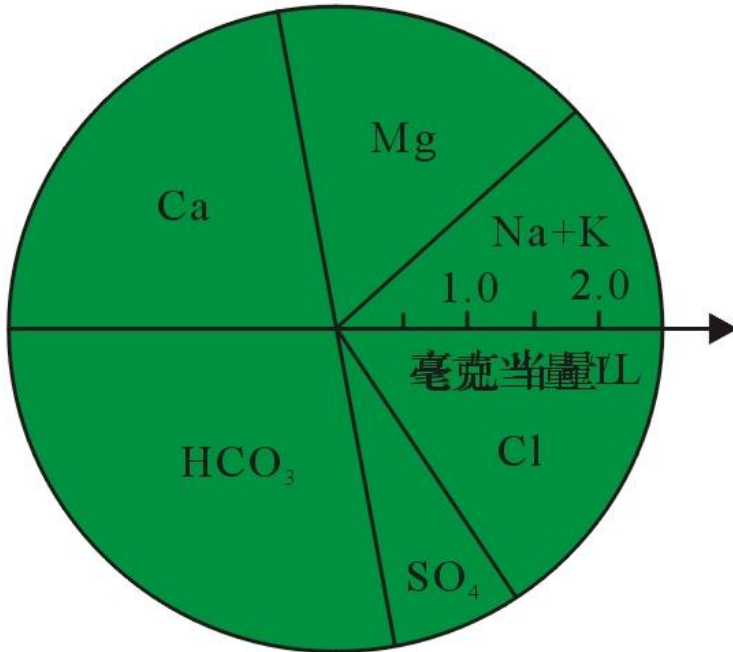
也可判断海水入侵淡水含水层的范围和程度。

三、地下水化学成分图示法

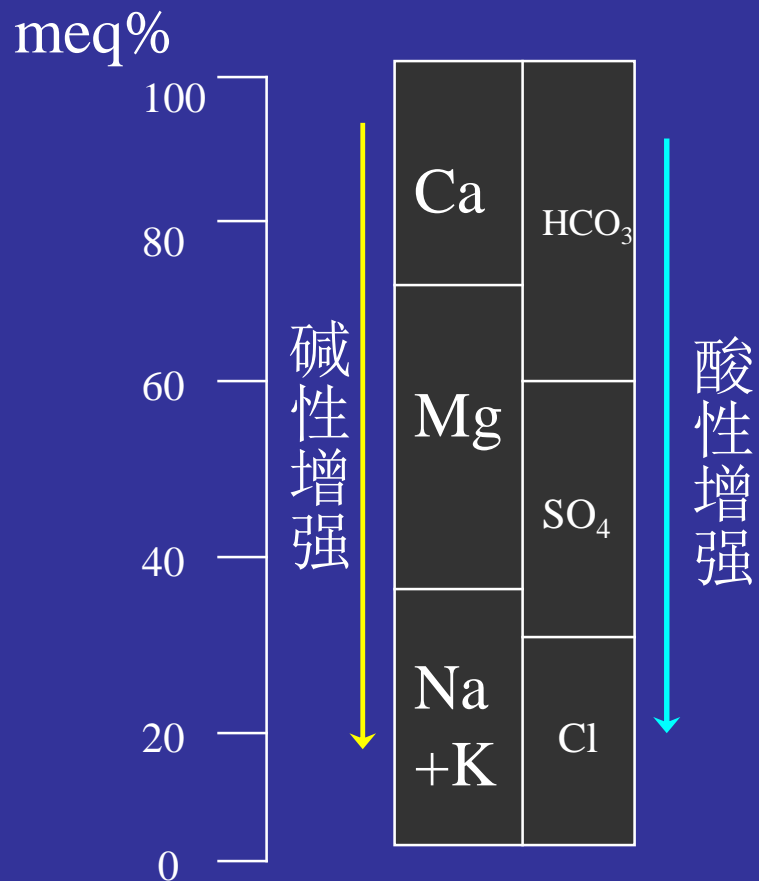
- 💧 离子浓度图示法
- 💧 三线图示法
- 💧 库尔洛夫式

(一) 离子浓度图示法

圆形图示法（饼图法）：

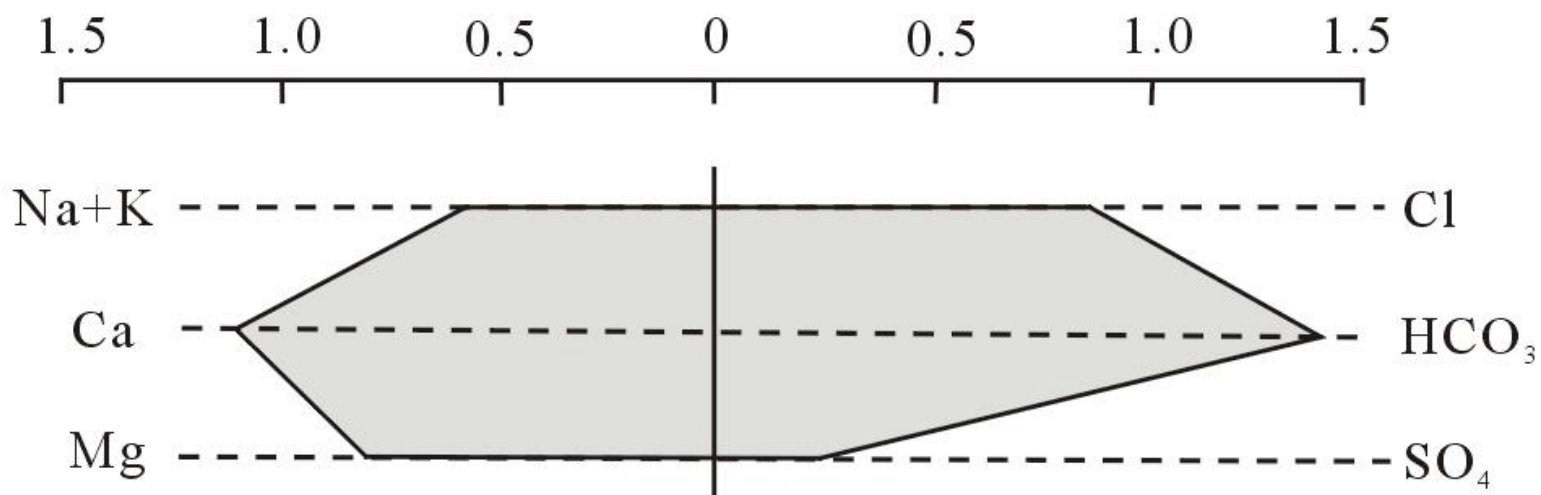


柱形图示法

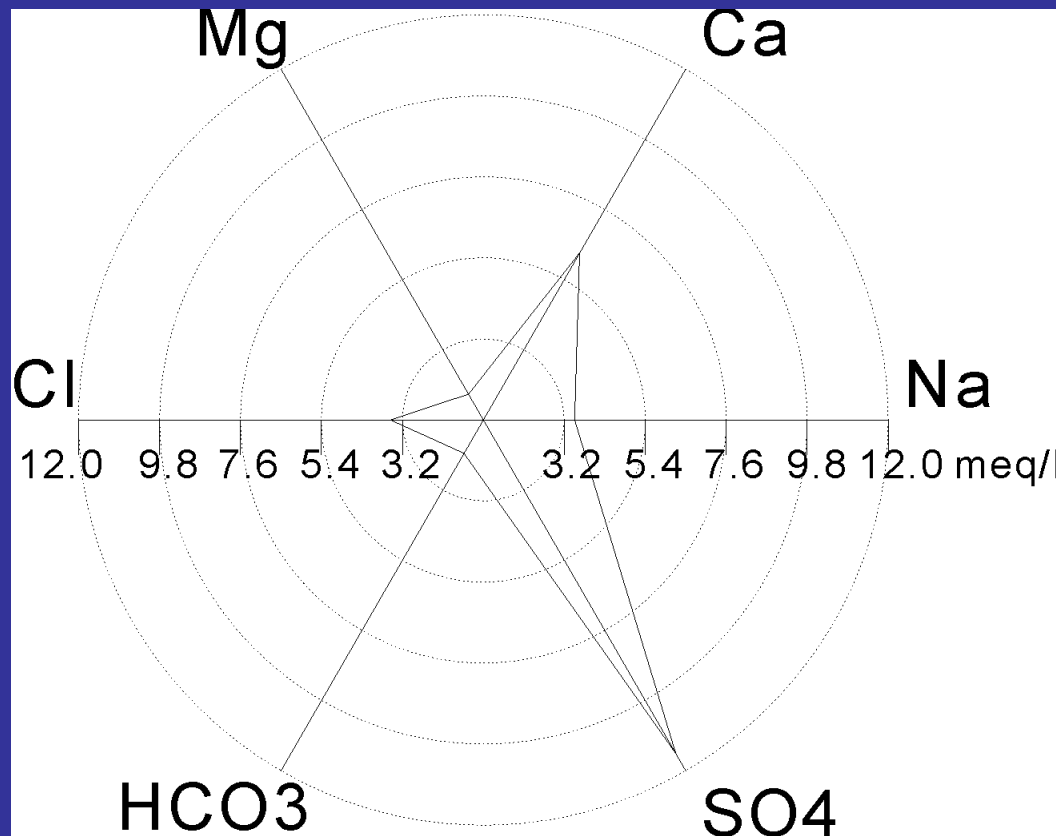


苏林分类

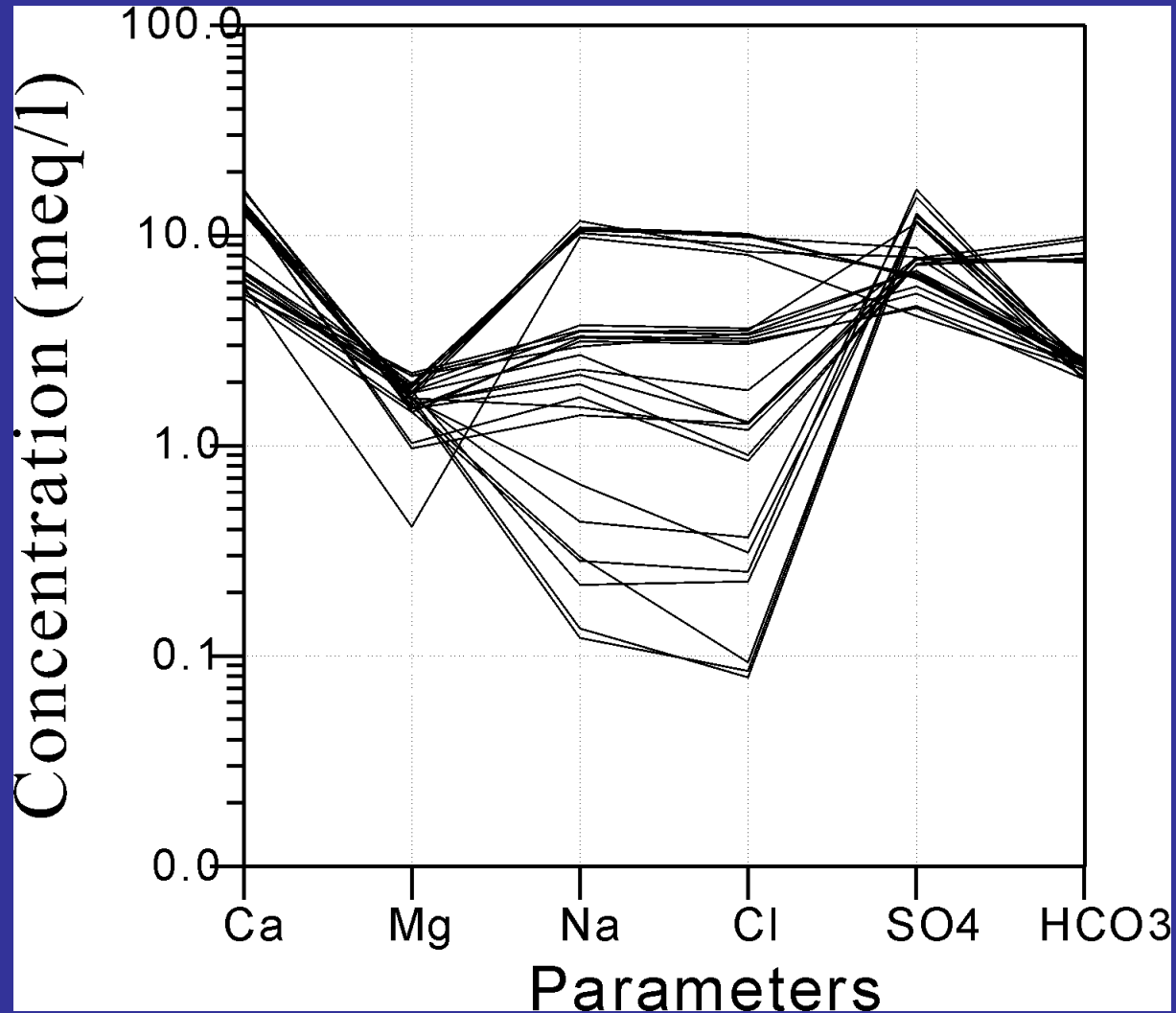
多边形图示法 (Stiff plot)



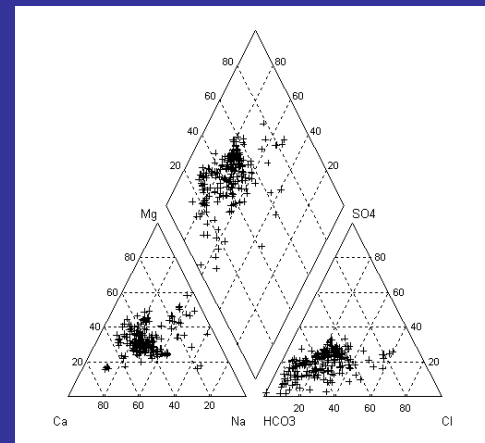
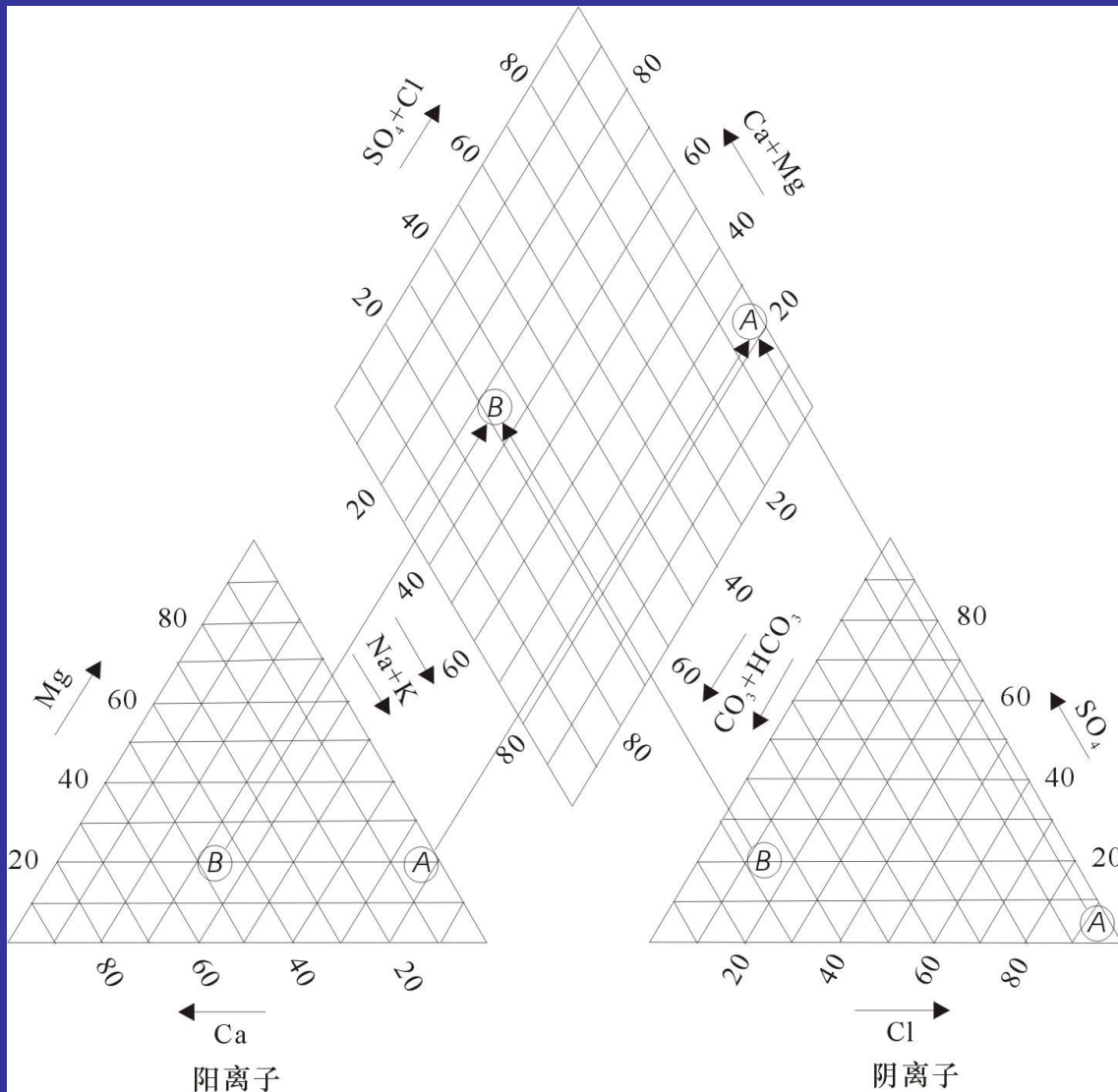
玫瑰花图 (Radial plot)



Schoeller plot



(二) 三线图示法(Pipe plot)



(三) 库尔洛夫式

为了简明地反映水的化学特点，可采用化学成分表示式，即库尔洛夫式表示。

特殊成分(g/L) 气体成分 (g/L) $M(g/L)$ $\frac{\text{阴离子}meq\% > 10\% []}{\text{阳离子}meq\% > 10\% []} T(^{\circ}C) pHD(L/s)$

- 数学分式形式表示水的化学成分，但并无数学上的意义；
- 一般只写出其含量超过区域背景值或国家水质标准的微量元素和气体组分；
- 水中偏硅酸根、硝酸根含量有时较高，构成了主要阴离子 (>10%)，这时，主体式中就须列出；
- 气体成分的单位一般为g/L，只有放射性气体氡气例外，1爱曼=3.7Bq。

	Na+K	Mg	Ca	Cl	SO42-	HCO3-	NO ₃ ⁻
mg/meq	25	12.155	20.04	35.45	48.035	61.02	62.00
浓度 mg/L	97	66	330	173	142	318	800
meq/L	3.88	5.429864	16.46707	4.880113	2.956178	5.211406	12.90239
毫克当量百分比%	15.05222	21.06482	63.88296	18.80576	11.39178	20.08242	49.72003

pH为6.8，M(g/l)为1.9。

$$M_{1.9} \frac{NO_{49.7}^3 HCO_{20.1}^3 Cl_{18.8}}{Ca_{63.9} Mg_{21.1} (Na + K)_{15.1}} pH_{6.8}$$

8.3 地下水化学模拟

• 1 Introduction

There have recently been tremendous advances in quantitative modeling of chemical processes in the subsurface. A prime motivation for this is the need, for both regulatory and practical purposes, to predict the consequences of human activities such as waste disposal and mining.

一、简介

地下水化学模拟，也称水文地球化学模拟。近来在地下化学过程的定量模拟方面取得了很大进展。它的主要动机是预测人类活动(包括废物堆放和采矿)对环境产生的后果。

The predictions are usually based on:

- A Hydrological model, which describes the movement of water.
- A chemical model, which describes the the behavior of solutes in the water.

这种预测通常基于以下模型：

- 一个是描述水流动的水文学模型；
- 一个是描述水中溶质行为的化学模型。

Aqueous geochemical modeling began more than 30 years ago as an attempt to apply more quantitative techniques to the interpretation of water-rock interactions.

There must be nearly 100 computer programs mentioned in the literature that can calculate chemical processes for aqueous solutions, and these have been applied to a wide variety of problems.

30多年以前，水文地球化学模拟就试图对水-岩相互作用进行定量描述。

从文献中我们可以发现大约有100个计算机程序可以用来计算水溶液中的化学过程，并且他们已经用来解决各种问题。

二、Concepts

- *Model: a testable idea, hypothesis, theory, or combination of theories that can provides new insight or a new interpretation of an old problem (Nordstrom, 1994).*
- **模型：**指对一个老的问题可以提供新的视野或新的解释的一种能被验证的想法、假设、理论或理论的复合。

- Chemical model: a theoretical construct that permits the calculation of physicochemical properties and processes of substances (such as the thermodynamic, kinetic, and quantum mechanic properties).

- 化学模型：指一种可以用于计算物质的物理化学特性和作用过程（如热力学的、动力学的和量子力学的）的理论框架。

- Geochemical (or hydrogeochemical) model: a chemical model developed for geological systems.
- Speciation: the equilibrium distribution of aqueous species among free ions, ion pairs, and complexes (an integral part of phase distribution, mass transfer, and reaction-path calculation)
- 地球化学或水文地球化学模型：为地质系统开发的化学模型。
- 元素存在形式（化学形态）：指自由离子、离子对和络合物等水溶组分的平衡分布（是相分布、质量转化和反应途径计算的整合部分。）

- Phase distribution: the equilibrium distribution of components among two or more phases.
- Mass transfer: transfer of mass between two or more phases, such as precipitation or dissolution of minerals (similar to phase distribution except that equilibrium is not required).
- 相分布：两相或多相组分的平衡分布。
- 质量转化：两相或多相之间的质量转移，如矿物的溶解与沉淀（除了不需要平衡以外，与相分布类似）。

- **Reaction-path calculation: a selected sequence of mass transfer calculations that follows defined phase boundaries or reaction boundaries.**
- **Mass transport: solute movement by fluid flow.**
- **Reaction transport: combined mass transfer and speciation with fluid flow.**
- **反应途径计算:** 指符合限定的相边界或反应边界的一组选定的质量转化计算。
- **质量迁移:** 由流体流动引起的溶质运动。
- **反应迁移:** 有流体流动条件下质量转化与元素存在形式的复合。

三、Types of geochemical models

- Mass equilibrium model (质量平衡模式)
以研究元素存在形式(species)为主体, 建立在质量 (mass)、能量(energy)和电荷(charge)守恒定律(the conservation law)的基础上的, 计算物质在水中的存在形式和饱和指数的模式。

这类模式程序的代表有:

WATEQ, WATEQF, GEOCHEM 和 EQ3等。它们用于求解、描述溶质质量平衡的联立方程, 输出的结果是各种水溶组分的存在形式。有些程序还包括描述离子交换和简单线性吸附的方程, 所有地球化学模式程序都能对数据库中各种矿物和固体化合物的饱和指数进行计算。

- mass-transfer model (质量转化模式)

建立在**热力学**(thermodynamics)和**反应动力学**(reaction kinetics)基础上，以研究元素存在形式，及其转化数量、速率为主体，是计算天然水体中或水-岩体系中物质转化的模式。

此类程序不仅对水溶相物质的平衡分布和矿物的饱和状态进行计算，而且还能计算出选定矿物和化合物溶解或沉淀后新的化学成分，以及矿物溶解和沉淀析出的数量。

物质转化模式有两种：一种是受固-液反应控制的溶解和沉淀作用模式；另一种受固-液界面反应控制的吸附作用模式。

- mass-transport model (质量迁移模式)

相当于水文地球化学模式，建立在热力学、反应动力学和水力学弥散、扩散原理的基础上，是计算元素(物质)水迁移的模式。

由于此模式结构复杂，数学计算较困难，需要大型甚至超大型计算机，所以目前只开发出一些简单的溶质迁移CHEMTRN、CPT、DYNAMIC、CHMTRNS、PHAST等。

四、Some common geochemical codes and their applications

(1) PHREEQC、MINTEQA2、WATEQ4F等

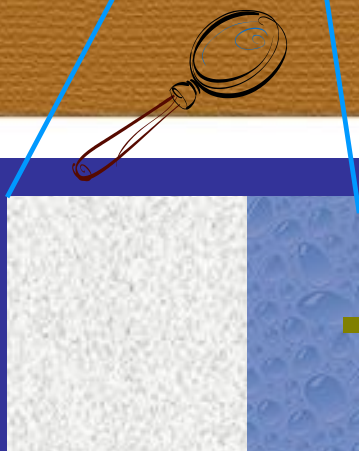
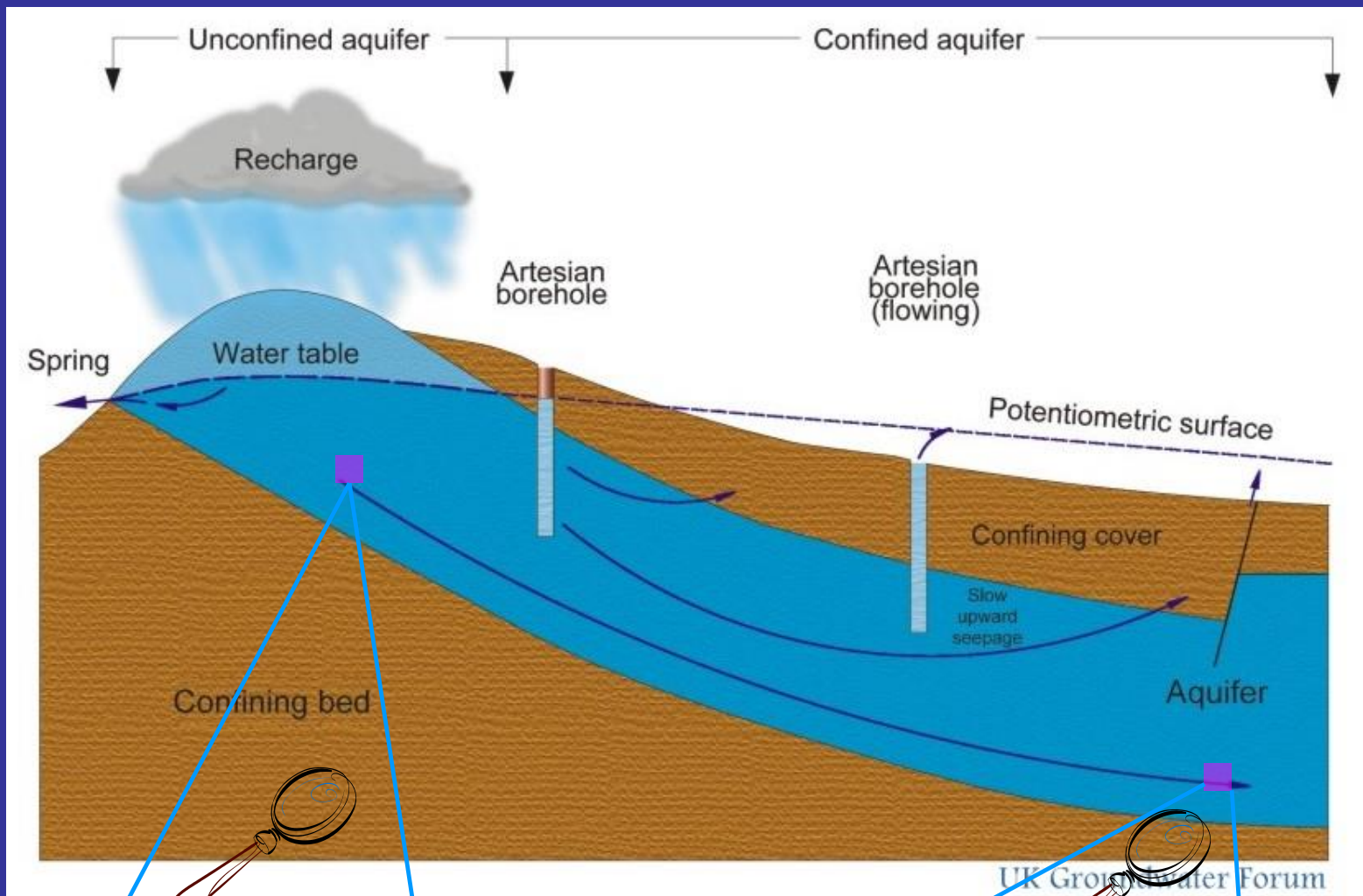
三个主要地化模式程序的主要功能

- 1) 元素在水中的存在形式
- 2) 饱和指数—可能由水中沉淀析出的化合物 ■
- 3) 两种以上溶液的混合作用—混合后的水化学成分, Eh, pH和 SI值
- 4) 水—岩相互作用 ■

a. 正向模拟(Forward Modeling): 模拟可能发生的溶解与沉淀、吸附与解吸、氧化与还原等作用, 并计算出溶解或沉淀物、物质被吸附或解吸的数量。

b. 反向模拟(Inverse Modeling): 至少设计2种水化学成分, 计算考虑到流动路径中水化学成分变化的地球化学反应。

- Forward modeling involves taking **a solution composition** and determining what minerals are in or near equilibrium with the solution. It includes reaction path modeling, which tracks the evolution of water in response to chemical reaction with minerals, surfaces, or mixing.



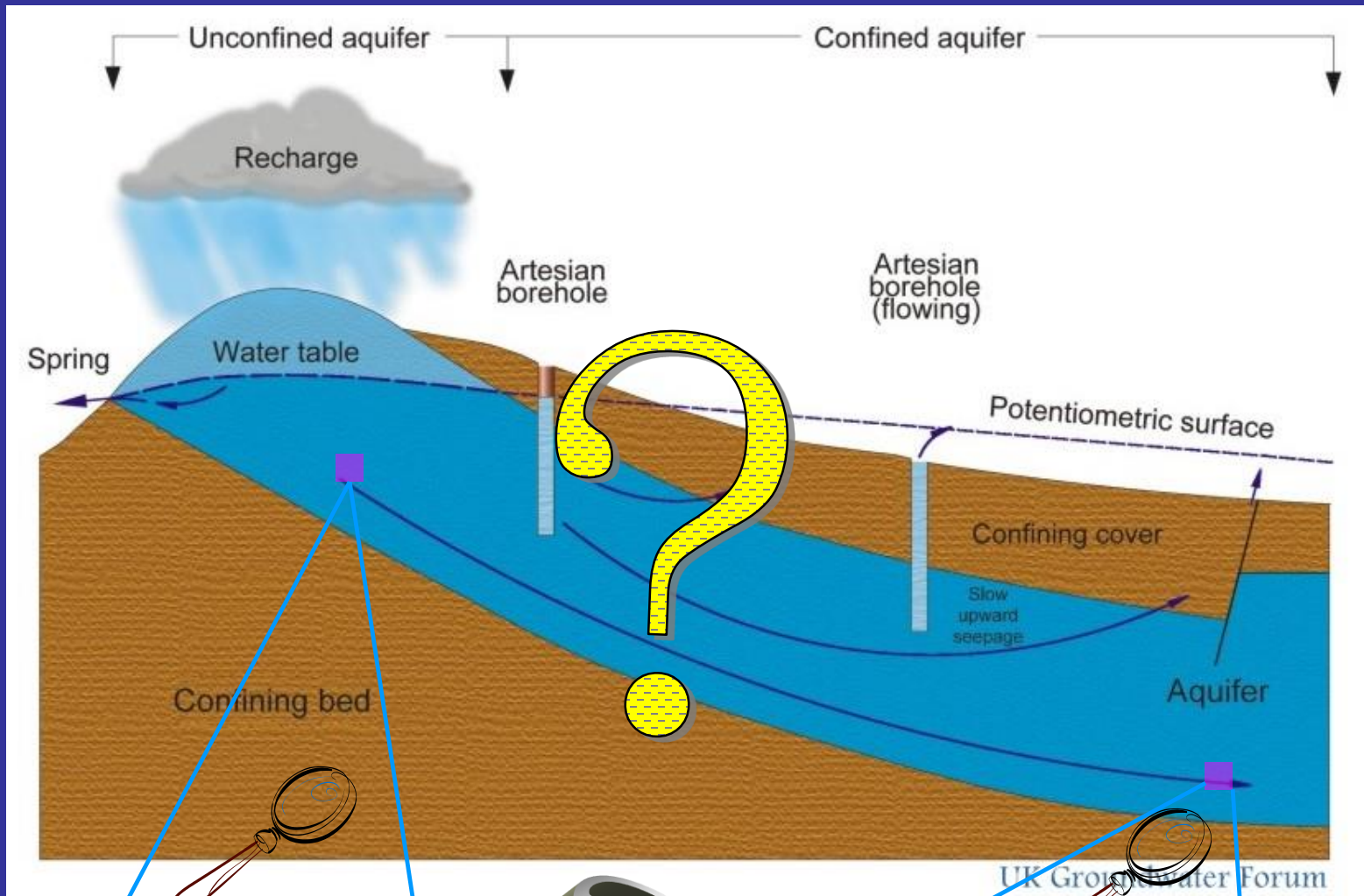
过程已知



UK Groundwater Forum

- 正向地球化学模拟有许多用途，如计算矿物在特定水溶液中的溶解性、溶解度；评价不能接近或是不易了解的系统中发生的水—岩相互作用等。
- 正向地球化学模拟是依据假定的水—岩反应来预测水的化学组分和质量转移。
- 对正向地球化学模拟而言，主要是对以下三种物质进行计算：
 - (1) 液相成分；
 - (2) 溶液中所发生的物质交换；
 - (3) 气相组分。

- Inverse modeling involves at least two solution compositions and calculates geochemical reactions that account for the observed changes in chemical composition of water along a flowpath. PHREEQC adds to this combination the ability to describe kinetic parameters and one-dimensional advection and dispersion.



逆向地球化学模拟就是依据观测到的化学和同位素资料来确定系统中所进行的水—岩反应，也就是对观测到的水化学资料做出解释。

- ◆ **目的**：地下水流动过程中发生的水—岩反应：有哪些矿物发生了溶解、沉淀，其量各是多少（这类模拟的结果不一定是唯一的，有可能无解，也可能有多解）
- ◆ **所需参数**：系统的水文、矿物、热力学、同位素等方面资料获得的程度。
- ◆ **适用条件**：同一水流路径上处于稳定状态（指地下水流场和化学组分不随时间变化）、忽略水动力弥散的影响。

- The acronym PHREEQC stands for PH (pH), RE (redox), EQ (equilibrium), C (program written in C).

五、 Examples of geochemical modeling (PHREEQC)

A. Aqueous species and saturation index

B. Equilibration with Pure Phases

C. Mixing

A. Aqueous species and saturation index

- Solution 1
- units ppm
- pH 8.22
- pe 8.451
- density 1.023
- temp 25.0
- redox O(0)/O(-2)
- Ca 412.3
- Mg 1291.8
- Na 10768.0
- K 399.1
- Fe 0.002
- Mn 0.0002 pe
- Si 4.28
- Cl 19353.0
- Alkalinity 141.682 as HCO₃
- S(6) 2712.0
- N(5) 0.29 gfw 62.0
- N(-3) 0.03 as NH₄
- U 3.3 ppb N(5)/N(-3)
- O(0) 1.0 O₂(g) -0.7

• Aqueous species

Species	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
U(3)	0.000e+000				
U+3	0.000e+000	0.000e+000	-61.276	-62.412	-1.136
U(4)	1.327e-021				
U(OH)5-	1.327e-021	9.920e-022	-20.877	-21.004	-0.126
U(OH)4	2.183e-025	2.553e-025	-24.661	-24.593	0.068
U(OH)3+	7.671e-030	5.736e-030	-29.115	-29.241	-0.126
U(OH)2+2	5.213e-035	1.630e-035	-34.283	-34.788	-0.505
UOH+3	0.000e+000	0.000e+000	-40.256	-41.392	-1.136
U(SO4)2	0.000e+000	0.000e+000	-44.513	-44.445	0.068
USO4+2	0.000e+000	0.000e+000	-45.601	-46.106	-0.505
U+4	0.000e+000	0.000e+000	-46.921	-48.941	-2.020
UC1+3	0.000e+000	0.000e+000	-46.936	-48.072	-1.136
U6(OH)15+9	0.000e+000	0.000e+000	-177.475	-187.702	-10.227
U(5)	1.961e-018				
UO2+	1.961e-018	1.466e-018	-17.708	-17.834	-0.126
U(6)	1.437e-008				
UO2(CO3)3-4	1.229e-008	1.173e-010	-7.911	-9.931	-2.020
UO2(CO3)2-2	2.071e-009	6.475e-010	-8.684	-9.189	-0.505
UO2CO3	9.214e-012	1.078e-011	-11.036	-10.968	0.068
UO2OH+	2.013e-013	1.505e-013	-12.696	-12.822	-0.126
UO2H3SiO4+	5.237e-015	3.916e-015	-14.281	-14.407	-0.126
UO2+2	3.641e-016	1.138e-016	-15.439	-15.944	-0.505
UO2SO4	1.176e-016	1.376e-016	-15.930	-15.861	0.068
UO2Cl+	8.579e-017	6.415e-017	-16.067	-16.193	-0.126
UO2(SO4)2-2	3.097e-017	9.680e-018	-16.509	-17.014	-0.505
(UO2)2(OH)2+2	2.485e-021	7.768e-022	-20.605	-21.110	-0.505
(UO2)3(OH)5+	5.743e-023	4.294e-023	-22.241	-22.367	-0.126

- Saturation index

Phase	SI	log IAP	log KT	
Akerminite	-13.60	33.87	47.47	Ca ₂ MgSi ₂₀ 7
Anhydrite	-0.54	-5.18	-4.64	CaSO ₄
Aragonite	0.66	-7.68	-8.34	CaCO ₃
Artinite	-1.90	7.70	9.60	MgCO ₃ :Mg(OH) ₂ :3H ₂ O
B_UO ₂ (OH) ₂	-5.06	0.48	5.54	UO ₂ (OH) ₂
Birnessite	0.84	22.92	22.08	MnO ₂
Bixbyite	-2.74	47.66	50.40	Mn ₂ O ₃
Brucite	-2.15	14.64	16.79	Mg(OH) ₂
Ca-Olivine	-14.16	23.49	37.65	Ca ₂ SiO ₄
Ca ₃ Si ₁₀ 5	-36.50	37.37	73.87	Ca ₃ Si ₁₀ 5
Calcite	0.80	-7.68	-8.47	CaCO ₃
CH ₄ (g)	-146.31	-14.25	132.06	CH ₄
Chalcedony	-0.74	-4.27	-3.52	SiO ₂
Chrysotile	3.20	35.39	32.19	Mg ₃ Si ₂₀ 5(OH) ₄
Clinoenstatite	-0.96	10.38	11.34	MgSiO ₃
CO ₂ (g)	-3.40	-21.56	-18.16	CO ₂
Cristobalite	-0.68	-4.27	-3.59	SiO ₂
Diopside	0.11	19.99	19.89	CaMgSi ₂₀ 6
Dolomite	2.42	-14.58	-17.00	CaMg(CO ₃) ₂
Epsomite	-2.33	-4.47	-2.14	MgSO ₄ :7H ₂ O
Fe(OH) ₂ .7Cl _{10.3}	6.00	2.96	-3.04	Fe(OH) ₂ .7Cl _{10.3}
Fe ₂ (SO ₄) ₃	-49.60	-46.02	3.58	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Fe ₃ (OH) ₈	-11.10	17.61	28.71	Fe ₃ (OH) ₈
Ferrihydrite	0.67	5.56	4.89	Fe(OH) ₃
Forsterite	-3.27	25.03	28.30	Mg ₂ SiO ₄
Goethite	5.07	5.57	0.50	FeOOH
Greenalite	-35.35	10.92	46.27	Fe ₃ Si ₂₀ 5(OH) ₄

B. Equilibration with pure phases

- Temperature dependence of solubility gypsum and anhydrite

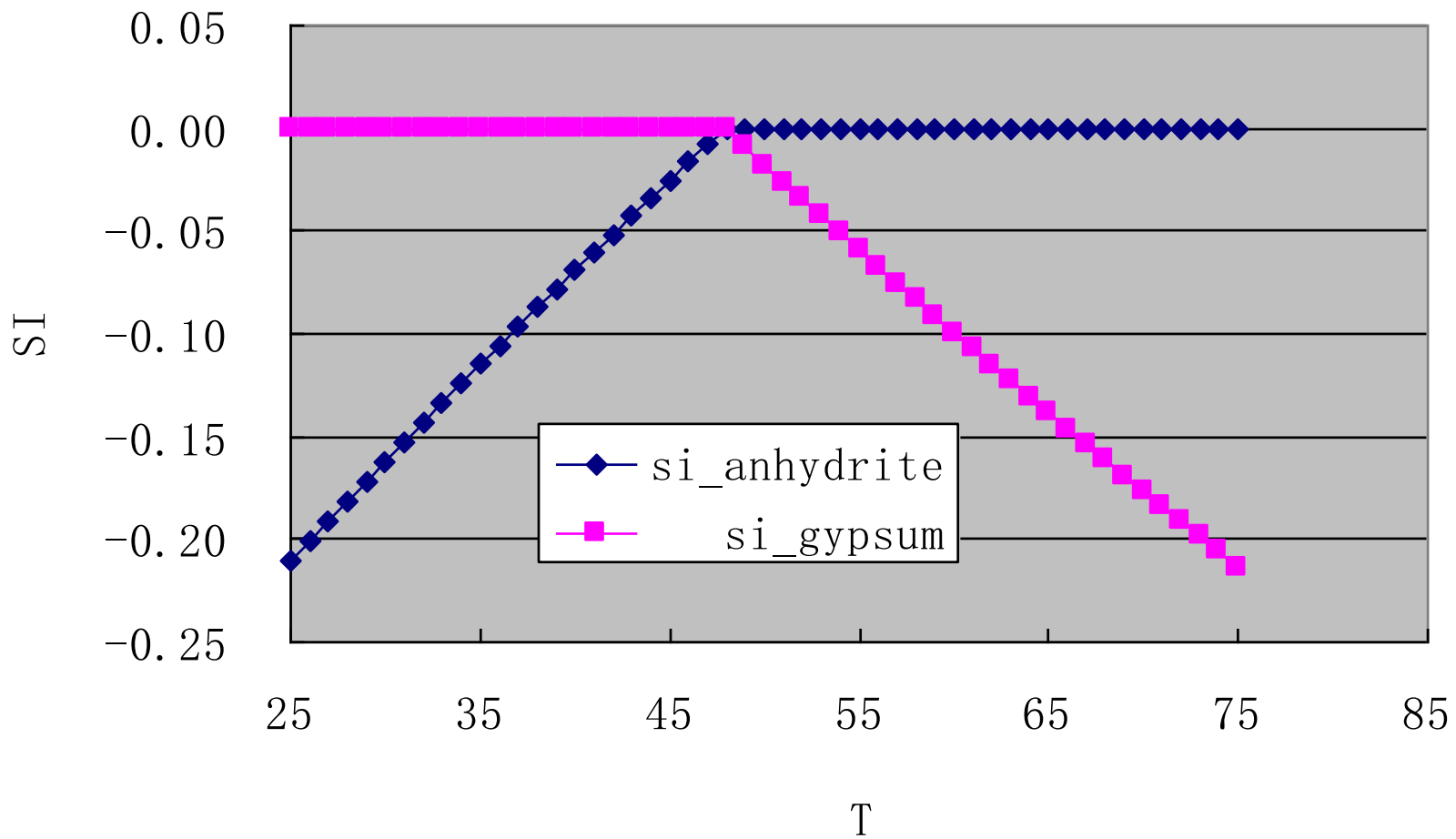
Pure water:

pH 7.0

temp 25.0

Minerals: gypsum and anhydrite

Temperature: 25~75



C. Mixing

• Solution 1 Seawater

•	units	mg/L	
•	pH	8.22	
•	pe	8.451	
•	density	1.023	
•	temp	25.0	
•	redox	O(0)/O(-2)	
•	Ca	412.3	
•	Mg	1291.8	
•	Na	10768.0	
•	K	399.1	
•	Fe	0.002	
•	Mn	0.0002	pe
•	Si	4.28	
•	Cl	19353.0	
•	Alkalinity	141.682	as HCO ₃
•	S(6)	2712.0	
•	N(5)	0.29	gfw 62.0
•	N(-3)	0.03	as NH ₄
•	U	3.3	ppb N(5)/N(-3)
•	O(0)	1.0	O ₂ (g) -0.7

• Solution 2 Rain water

•	units	mg/L	
•	pH	4.5	# estimated
•	temp	25.0	
•	Ca	0.384	
•	Mg	0.043	
•	Na	0.141	
•	K	0.036	
•	Cl	0.236	
•	C(4)	0.1	CO ₂ (g) -3.5
•	S(6)	1.3	
•	N(-3)	0.208	
•	N(5)	0.237	

- Mix 70% Rain water and 30% seawater
-