

一门关于地下水的科学

水文地球化学

主讲：郭清海



中国地质大学（武汉）环境学院

水化学分类、水化学数据处理



常用浓度量纲

- 体积量纲：克/升（g/L）、毫克/升（mg/L）
- 摩尔量纲（M）：mol/L（克/升/摩尔分子数）
- 重量量纲
 - ppm (Part per million, 百万分之一) = 1mg/kg
 - ppb (Part per billion, 十亿分之一) = 10^{-9} = 10^{-3} ppm
- 毫克当量量纲：以 Meq/L表示
 - 毫克当量表示某物质和1mg氢的化学活性或化合力相当的量
 - 1 mg氢、23 mg钠、39 mg钾、20 mg钙和35.5 mg氯都是1 Meq，其换算公式如下：
 - $\text{meq / L} = (\text{mg / L}) \times \text{化合价} / \text{化学结构式量}$
 - $\text{mg / L} = (\text{meq / L}) \times \text{化学结构式量} / \text{化合价}$
 - 毫克当量百分数（Meq%） =
$$\frac{\text{某阳(阴)离子的meq}}{\text{阳(阴)离子的meq之和}} \times 100\%$$
- 近年来，水分析中倾向于使用mg/L，因为mg/L法代表了大多数水化学组分所用的分析方法，即分析一已知体积溶液中的物质质量，而不是一已知质量溶液中物质的质量。

库尔洛夫式

微量元素(g/L)气体成分 (g/L) M (g/L) $\frac{\text{阴离子}meq\% > 10\% []}{\text{阳离子}meq\% > 10\% []} t(^{\circ}C) pH D(L/s)$

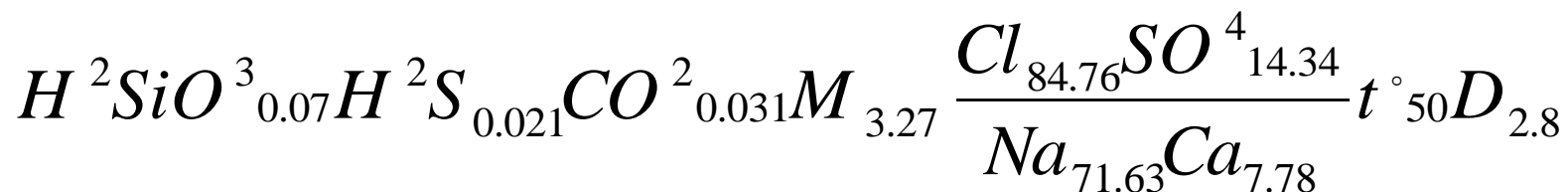
库尔洛夫式具有一目了然的特点，是以数学分式形式表示水化学成分的方法，但并无数学上的意义。

其主体分式的写法为：在分子、分母的位置，按Meq% 大小顺序写出各主要阴、阳离子的化学式及其Meq%值。沿用惯例，只列出Meq% > 10%的阴、阳离子，若认为需要，也可将 < 10%者列入，用 [] 表示。

写出主体分式后，在其前面依次列出微量元素、气体成分和矿化度，其单位均为g/L。在分式Meq后面列出温度（°C）、pH值、流量D（L/s）

微量元素和气体成分的书写要注意几点:

- 1、一般只写出其含量超过区域背景值或国家水质标准（为矿泉水标准，饮用水标准，渔业用水标准）的微量元素和气体组分。如山东某温泉水库尔洛夫式为:



- ❖ 此水样的Si(以 H_2SiO_3 表示)和 H_2S 含量均超出了矿泉水的标准， CO_2 含量也超出了区域背景值。

2、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

实例1:

江西崇仁县马鞍坪，某下降泉水化学成分为 (mg/L)

Ca ²⁺ :	1.02 (8.2%)	Cl ⁻ :	1.7 (7.6%)
Mg ²⁺ :	0.912 (12.3%)	SO ₄ ²⁻ :	0.5 (1.6%)
Na ⁺ +K ⁺ :	10.235 (78.7%)	HCO ₃ ⁻ :	16.71 (44.3%)
Fe ³⁺ :	0.08 (0.6%)	HSiO ₃ ⁻ :	22.1 (46.4%)
Fe ²⁺ :	0.02 (0.1%)		

pH为6.3、Eh为475.5mV、耗氧量为0.24、M为43.28，t为14℃

其库尔洛夫式为：
$$M^{0.043} \frac{H^2 SiO^3_{46} HCO^3_{44}}{(Na + K)_{78.7} Mg_{12.3}} t^{14} pH_{6.3}$$

2、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

实例2：乌克兰南部某农业耕作层土壤水 (mg/L)：

HCO₃: 318

Na⁺+K⁺: 97

SO₄: 142

Ca²⁺: 330

Cl: 173

Mg²⁺: 66

NO₃: 800

NO₂: 0.04

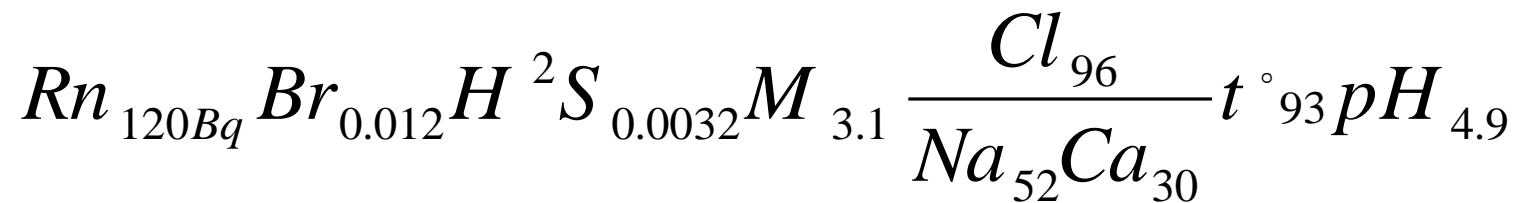
pH为6.8、Eh(mV)为300、M(g/L)为1.9

其库尔洛夫式为：

$$M_{1.9} \frac{NO_{50}^3 HCO_{20}^3 Cl_{19}}{Ca_{63} Mg_{21} (Na + K)_{15}} pH_{6.8}$$

3、气体成分的单位一般为g/L，只有放射性气体氡例外，其单位为放射性活度单位（指放射性样品在单位时间内的衰变次数）或放射性浓度单位

- 如埃曼、贝可（Bq，每秒钟衰变1次），1埃曼=3.7贝可/立方米
- 如某放射性泉的化学成分库尔洛夫式为：



课堂作业1:

❖ 一水样成分如下(mg/L): (简分析结果)

➤ Cl⁻为35.5、SO₄²⁻为48、HCO₃⁻为122

➤ Ca²⁺为30、Mg²⁺为18、Na为23

➤ pH为7.3、T为15°C

❖ 试写出其库尔洛夫式

水化学分类

- ❖ 为科学、合理地开发利用地下水资源，除应评价水资源量外，还必须评价水质
 - 在水量方面可把水资源分为补给资源和储存资源
 - 在水质方面对地下水的划分有三种：
 - 按成因分：渗入成因、沉积成因、内生成因
 - 按溶解组分和水化学指标分（本节讲）
 - 按潜在用途分：饮用水、农业用水、工业用水、医疗矿水、工业矿水……

1. 按矿化度划分

淡水 $M < 1.0 \text{ g/L}$

微咸水 $M = 1.0-3.0 \text{ g/L}$

咸水 $M = 3.0-10.0 \text{ g/L}$

盐水 $M = 10.0-50.0 \text{ g/L}$

卤水 $M > 50.0 \text{ g/L}$

欧美划分（据TDS, mg/L）

淡水 0-1000

咸水 1000-10000

盐水 10000-100000

卤水 > 100000

2. 按温度划分

❖ 地下水的温度变化范围较宽。我国目前把水温低于 25°C 的地下水称为地下冷水，高于 25°C 的地下水称为地下热水，并细分为：

➤ $25-40^{\circ}\text{C}$

温水

➤ $40-60^{\circ}\text{C}$

温热水 统称低温地热资源

➤ $60-90^{\circ}\text{C}$

热水

➤ $90-150^{\circ}\text{C}$

中温地热资源

➤ > 150

高温地热资源

3. 按主要离子组分分类

- ❖ 大多考虑主要阴、阳离子的相对含量
- ❖ 两种常用的水化学分类方法
 - 舒卡列夫分类
 - ✓ 编号命名法
 - ✓ 顺序命名法
 - 苏林分类

舒卡列夫分类——编号命名法

- 根据地下水中Ca、Mg、Na (Na + K)、Cl、SO₄、HCO₃将Meq百分数大于25% 的阴离子和阳离子进行组合，每种类型以阿拉伯数字为代号，共49类
- 按矿化度又分为4组：A组矿化度< 1.5 g/L，B组1.5-10 g/L，C组10-40 g/L，D组> 40 g/L
- 命名时在数字与字母间加连接号，如1-A型：指的是M < 1.5g/L，阴离子只有HCO₃ > Meq 25%，阳离子只有Ca大于25 Meq%

不足之处：

- 有的水化学类型至今在自然界未见到
- 未包括一些其它类型的水，如硝酸钙水
- 在此分类中看不出阴阳离子的大小顺序

舒卡列夫分类表

含量 > 25% Meq的离子	HCO ₃	HCO ₃ + SO ₄	H + S + Cl	H + Cl	SO ₄	SO ₄ + Cl	Cl
Ca	1	8	15	22	29	36	43
Ca+Mg	2	9	16	23	30	37	44
Mg	3	10	17	24	31	38	45
Na+Ca	4	11	18	25	32	39	46
Na+Ca+Mg	5	12	19	26	33	40	47
Na+Mg	6	13	20	27	34	41	48
Na	7	14	21	28	35	42	49

舒卡列夫分类——顺序命名法

- ❖ 按水中阴阳离子含量 $> 25 \text{ Meq } \%$ 的顺序排列命名，阴离子在前，阳离子在后。
- ❖ 如： $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 水、 $\text{SO}_4\text{-Na}$ 水。
- ❖ 这样命名，有时涉及的离子就不限于上述六种，而可以是 $\text{NO}_3\text{-Na-Ca}$ 水， $\text{NO}_3\text{-HCO}_3\text{-Na}$ 水等。这种命名法应用十分广泛。

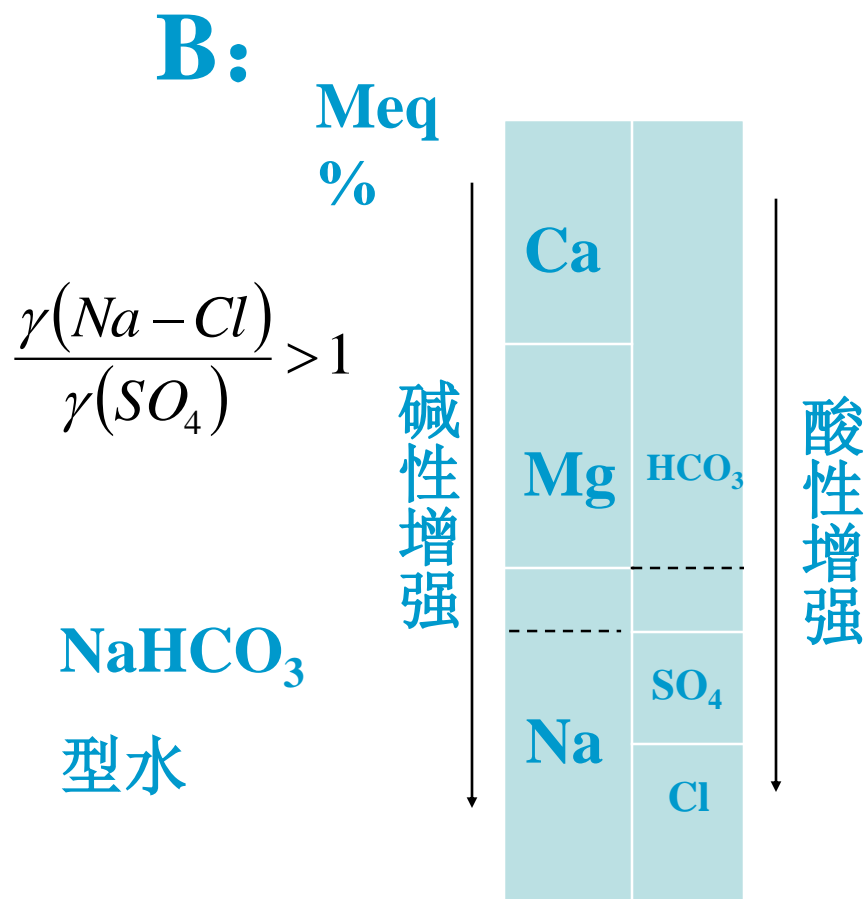
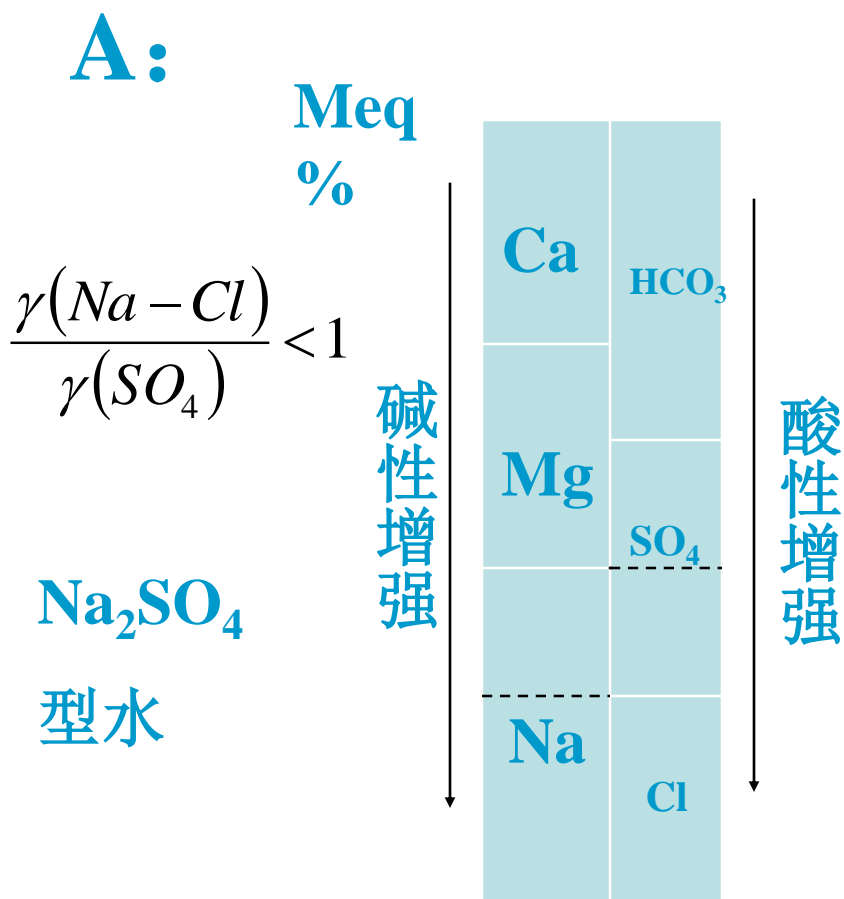
苏林分类

- ❖ 根据水中主要阴、阳离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）彼此化学亲和力的强弱顺序而组成盐类的原则，划分出四种类型的水，具体划分方案如下：

水化学类型分类——苏林分类法

$\frac{\gamma_{Ne}}{\gamma_{Cl}} > 1$	$\frac{\gamma_{Ne} - \gamma_{Cl}}{\gamma_{SO4}} < 1$	Na_2SO_4 型水
$\frac{\gamma_{Ne}}{\gamma_{Cl}} > 1$	$\frac{\gamma_{Ne} - \gamma_{Cl}}{\gamma_{SO4}} > 1$	$NaHCO_3$ 型水
$\frac{\gamma_{Ne}}{\gamma_{Cl}} < 1$	$\frac{\gamma_{Cl} - \gamma_{Ne}}{\gamma_{Mg}} < 1$	$MgCl_2$ 型水
$\frac{\gamma_{Ne}}{\gamma_{Cl}} < 1$	$\frac{\gamma_{Cl} - \gamma_{Ne}}{\gamma_{Mg}} > 1$	$CaCl_2$ 型水

(1) $\gamma \text{Cl}^- < \gamma \text{Na}^+$ (毫克当量数)



(2) $\gamma \text{Cl}^- > \gamma \text{Na}^+$ (毫克当量数)

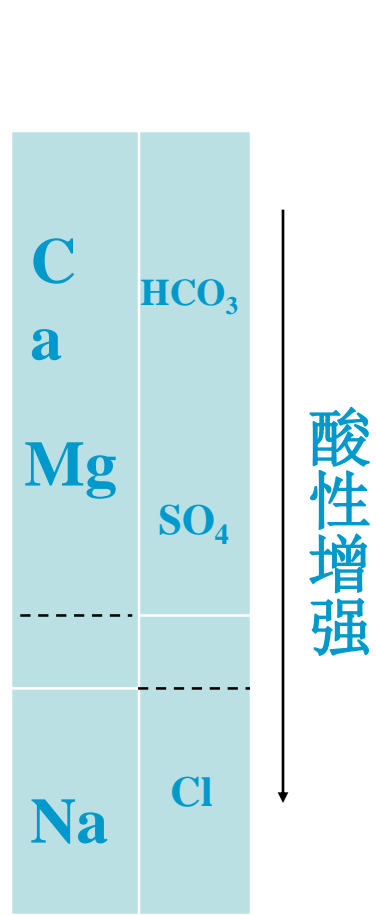
A:

Meq %

$$\frac{\gamma(\text{Cl} - \text{Na})}{\gamma(\text{Mg})} < 1$$

碱性增强

MgCl_2 型水



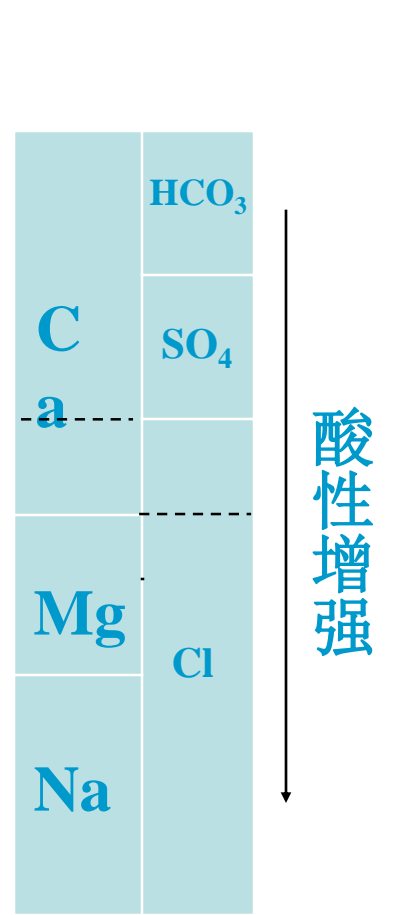
B:

Meq %

$$\frac{\gamma(\text{Cl} - \text{Na})}{\gamma(\text{Mg})} > 1$$

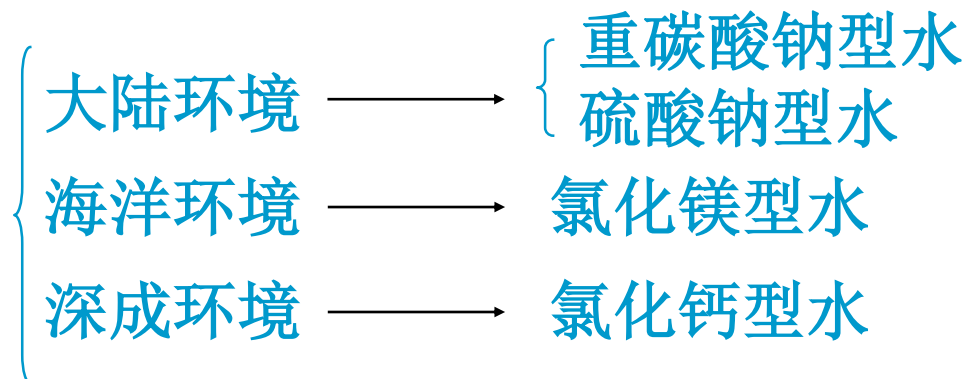
碱性增强

CaCl_2 型水



为什么要如此分类呢？

- ❖ 苏林1948年提出这一分类原则时，是为了区分四种产于不同环境中的地下水：



- ❖ 但已有资料表明，在苏林上述四种水化学类型与地下水形成环境之间并不存在唯一的对应关系。比如， CaCl_2 型水确实多见于深成环境，但在浅部地下水中由于阳离子交替吸附作用，也可发育 CaCl_2 型水。但考虑到苏林分类已在我国被广泛采用，还要求同学们加以掌握。

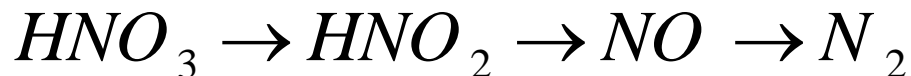
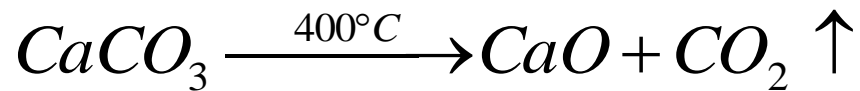
4. 按地下水中溶解气体分类

地下水中经常含有各种溶解气体，按其来源可分为：

空气来源的气体： N_2 、 O_2 、 CO_2 、 Ne 、 Ar 、 Xe

生物化学来源的气体： CH_4 、 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 H_2 、 O_2 、 NH_3 、
碳氢化合物（已烷、丙烷、丁烷等）

化学来源的气体： CO_2 、 H_2S 、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2 、 HCl 、
 HF 、 SO_2 、 NH_3 ，如：



放射性和核反应来源的气体： He 、 Rn

研究地下水中溶解气体的意义

A、实际意义

- ❖ 水中 CO_2 、 H_2S 或Rn含量超过一定值后，水即成为矿水，可用来治病。
 - H_2S 水($\Sigma\text{H}_2\text{S} > 2\text{mg/L}$)可治疗外伤溃疡、皮肤病、降血压、治疗某些心血管疾病
 - 碳酸水（水中游离 $\text{CO}_2 > 0.25\text{g/L}$ ）可作为矿泉水，能增进食欲、消除疲劳，对高血压，外伤溃疡等均有疗效
- ❖ 在工程建设中，必须查明水中侵蚀性 CO_2 是否构成对水泥、混凝土的侵蚀。因此，研究水中气体十分必要。

B、理论意义

指示地下水的成因（来源不同），更重要的是，它们在很大程度上决定了地下水的氧化-还原条件。

水中主要溶解气体	地下水中的氧化—还原条件
O_2	大气成因、氧化环境
N_2	与 O_2 共存：大气成因、氧化环境 与 CH_4 、 H_2S 共生：生物化学成因、还原环境
CO_2	主要指示潜育环境或变质、岩浆作用
H_2S 、 CH_4	指示还原环境

根据水中溶解气体成分，对地下水进行分类

氧化



还原



强还原

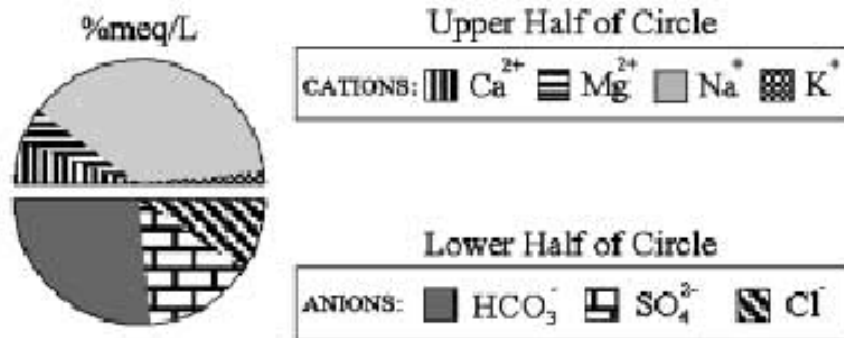
特殊

矿水

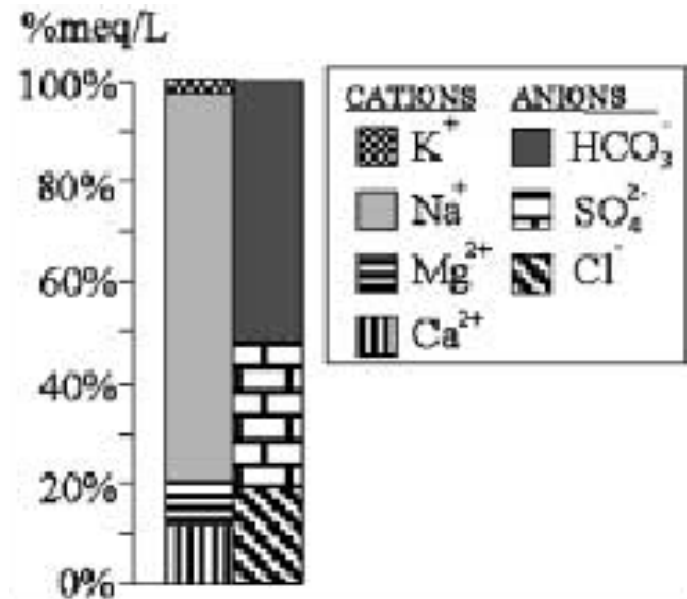
- ❖ 氧化水组（以 O_2 为主）
- ❖ 潜育水组（生物成因的 CO_2 为主）
- ❖ 硫化氢还原水组（ H_2S 为主，有部分生物成因的 CO_2 ）
- ❖ 甲烷强还原水组（ CH_4 为主，有部分生物成因的 CO_2 、 N_2 和 H_2S ）
- ❖ 变质或岩浆 CO_2 水组
- ❖ 含 N_2 热水组（大气成因的 N_2 为主）

地下水化学成分的数据处理

地下水化学成分的图示法



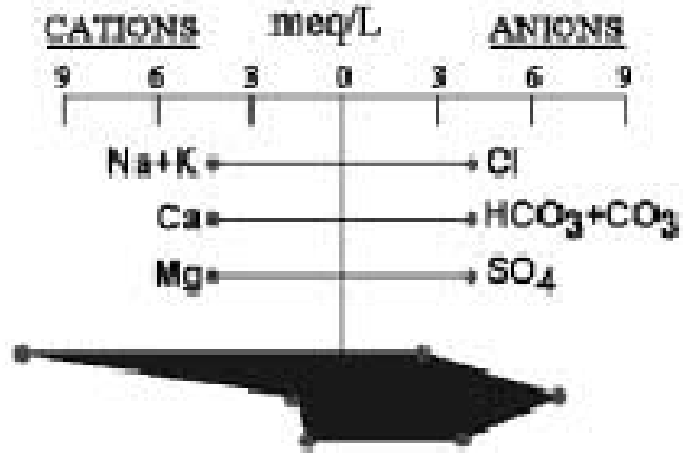
圆形图示法



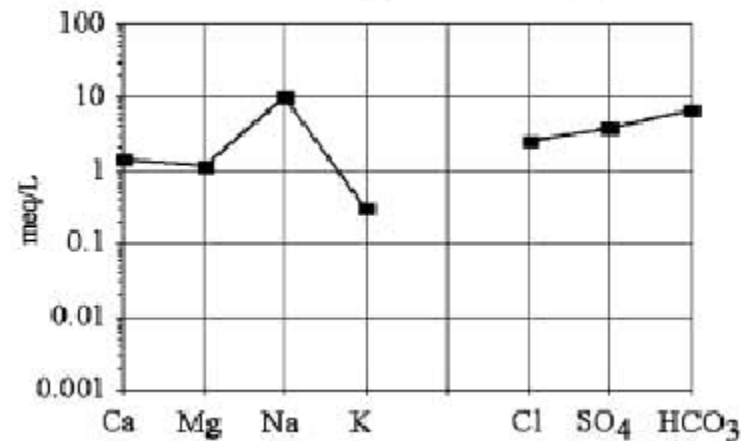
柱形图示法

地下水化学成分的数据处理

地下水化学成分的图示法



多边形图示法



半对数图示法

地下水化学成分的数据处理

地下水化学成分的图示法

Piper三线图:

- ❖ 由两个三角形及一个菱形组成，左下角三角形的三条边线分别代表阳离子中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的Meq %；右下角三角形表示阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 HCO_3^- 的 Meq %。
- ❖ 任一水样的阴阳离子的相对含量分别在两个三角形中以圆圈或圆点表示，其引线在菱形中的交点以圆圈或圆点表示，有时，圆圈大小按一定比例尺画出，表示水样矿化度的高低。

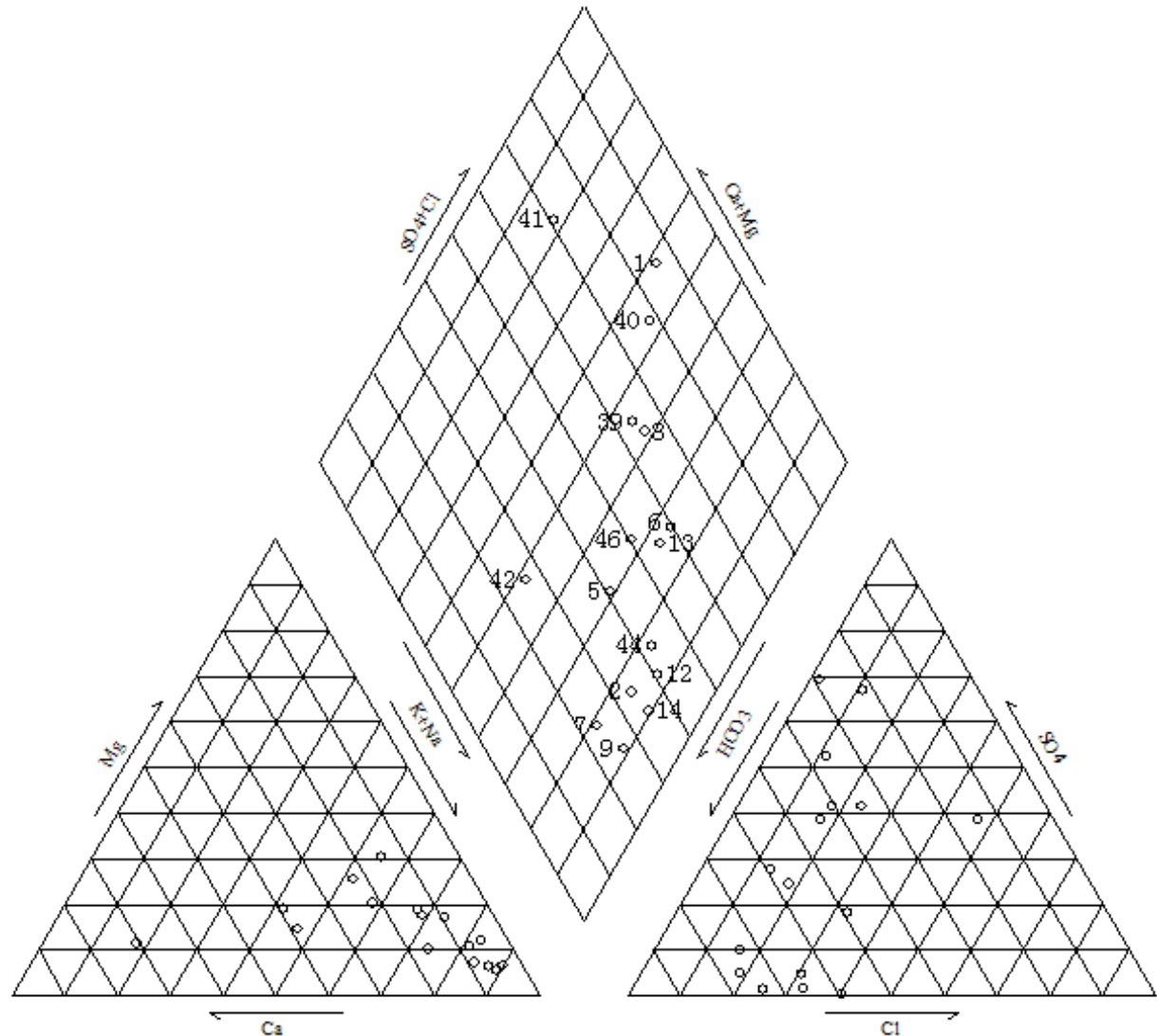
三线图的优点:

- ❖ 能把大量的水分析资料点绘在同一张图上，依据其分布情况可解释许多水文地质问题。
- ❖ Piper认为该法能判断某种水是否是另外两种水简单混合的结果。

地下水化学成分的数据处理

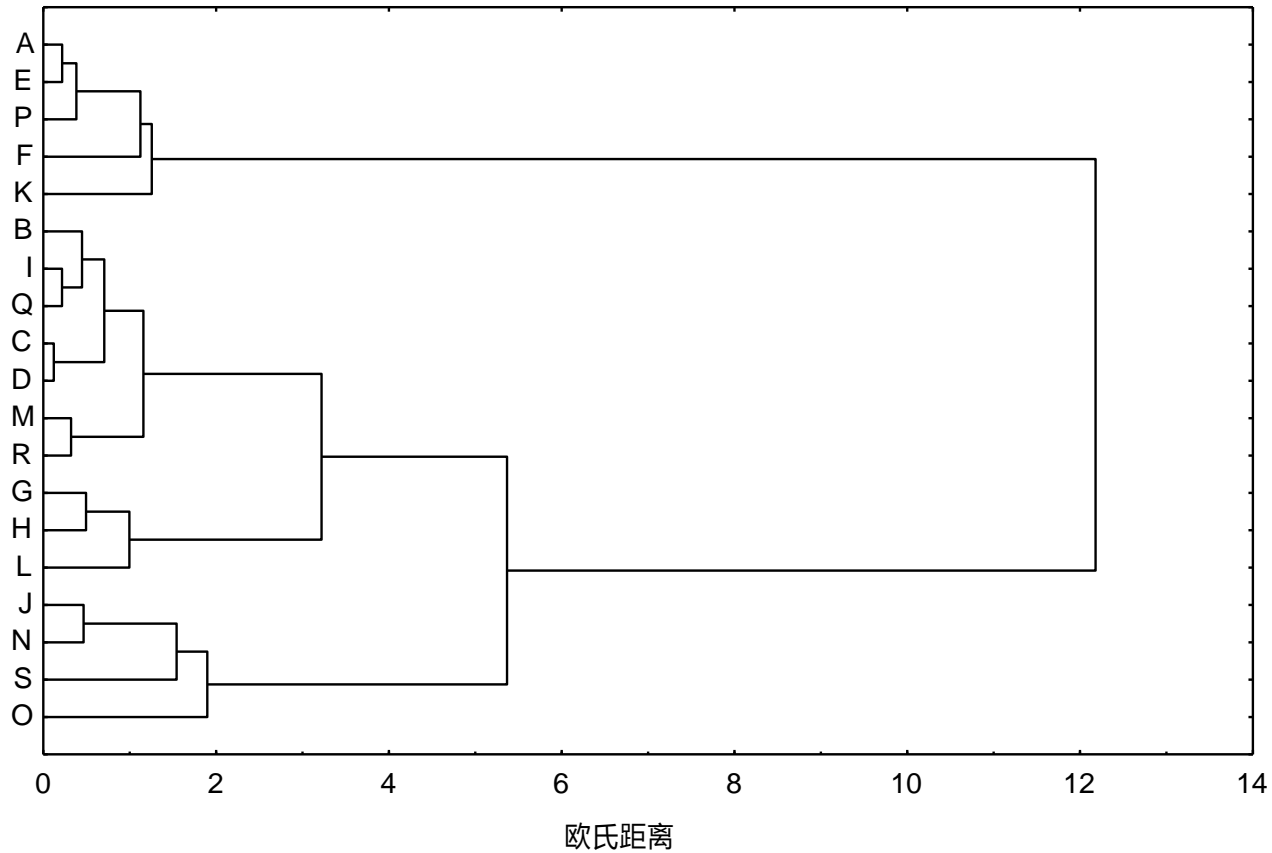
地下水化学成分的图示法

Piper 三线图



地下水化学成分的数据处理

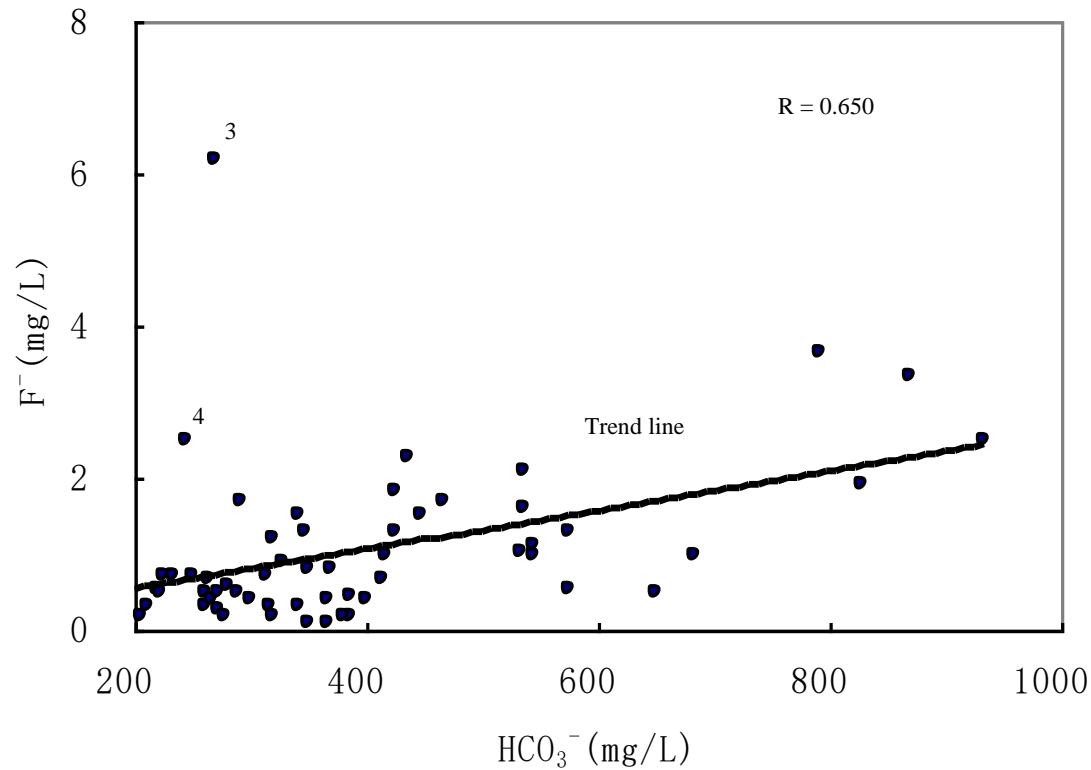
水质资料的数学处理



聚类分析图

地下水化学成分的数据处理

水质资料的数学处理



趋势分析图

地下水化学成分的数据处理

❖ 利用比例系数法判断地下水的来源

比例系数	正常海水	溶滤水	经过某种水化学过程
Cl/Br	300	>300	<300 (海水经浓缩作用)
Br/I	1300		<<1300 (含有机残骸的海相淤泥沉积水)
$\gamma_{Na} \gamma_{Cl}$	0.85	1	<0.85 (海相沉积水经阳离子交换作用)
Ca/Sr	33	200	
$\gamma_{Mg} \gamma_{Ca}$	5.5	≤ 1	

