

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.02.014

地下水化学组分存在形式及其质量浓度的计算

胡筱^{1,2}, 张永祥¹, 王一凡¹, 张晓叶¹, 兰双双¹

(1. 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124;

2. 中国建筑科学研究院, 北京 100013)

摘要:根据质量守恒定律以及化学热力学平衡常数法,建立了地下水水质组分存在形式及其质量浓度计算的数学模型,并利用 MATLAB 编写了相应程序,对北京市朝阳区地下水水质检测数据进行实例计算。结果表明:水中化学组分的存在形式包括单一离子、复阴离子、络合离子以及络合分子;游离态的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 占各自离子总质量浓度的百分数分别为 85.26%、87.01%、69.85%,表明水样分析质量浓度与计算质量浓度间存在差异;pH 值对地下水中游离离子的质量浓度将产生影响,造成离子迁移能力的变化。

关键词:地下水;化学组分;化学热力学平衡;数学模型

中图分类号:P641.12

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2015)02-0070-04

Existing forms of groundwater chemical components and calculation to its mass concentration

HU Xiao^{1,2}, ZHANG Yongxiang¹, WANG Yifan¹, ZHANG Xiaoye¹, LAN Shuangshuang¹

(1. Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering Beijing Key Laboratory, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. China Academy of Building Research, Beijing 100013, China)

Abstract: Based on the mass conservation law and the method of chemical thermodynamic equilibrium constant, a mathematical model for calculating the existing forms of groundwater chemical components and its mass concentration was established. Based on MATLAB, a corresponding program to calculate the groundwater quality testing data of Chaoyang District, Beijing was written. The results show that the existing forms of groundwater chemical components include single ions, complex anions, complex ions and complex molecules; Dissociative Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} accounted for mass concentration of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , respectively, 85.26%, 87.01%, 69.85%, which claims the difference between analysis concentration and calculated concentration; The value of pH exerts an influence on the concentration of free ions in groundwater, which causes the changes of ion migration ability.

Key words: groundwater; chemical components; chemical thermodynamic equilibrium; mathematical model

地下水的化学组成存在形式主要包括简单的离子以及络合组分(或称为离子对)。研究地下水的化学组成存在形式是研究地下水径流、来源以及生态环境的基础,也是地下水环境评价的主要内容^[1]。由于络合物的存在会改变溶液的 pH 值以及

碳酸盐化学平衡^[2],因此水质评价过程中,基于组分存在形式质量浓度之和的化学分析会产生评价偏差。对地下水的化学组成存在形式及其质量浓度进行研究,可从理论上更加客观地了解认识地下水环境体系^[3]。

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAC12B00)

作者简介:胡筱(1989—),女,硕士研究生,研究方向为水资源管理与污染控制模拟技术。E-mail:huxiao8905@163.com

络合物的产生,使元素具有不同的存在形式。研究人员通过对不同形式的氟元素存在形式进行研究,总结出了与 F^- 具有高相关性、易导致地氟病的组分^[4]。研究元素价态及其存在形式,可对矿床、坝址区等地区的水岩相互作用进行有效的模拟。

本文根据质量守恒定律以及化学热力学平衡常数法,建立地下水中化学组分存在形式及质量浓度计算的数学模型,并运用 MATLAB 自编程序对北京市朝阳区地下水化学组分存在形式及其质量浓度进行计算。

1 数学模型的建立

地下水中溶解组分的存在形式主要包括单一离子、络合离子或络合分子。不同的溶解组分的存在形式会导致地下水热力学、物理化学、水文地球化学以及动力学性质存在一定的差异^[5]。

1.1 地下水化学组分存在形式

地下水中溶解组分形式的确定,是地下水与矿物溶解平衡研究中不可缺少的重要组成部分。一般可将地下水化学组分存在形式分为以下 3 种类型:①单一离子形式,即能够在水中稳定存在的阳离子元素所生成的离子,如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,以及阴离子元素所生成的离子,如 Cl^- 、 F^- 、 I^- 等。②络阴离子形式,即能与氢和氧组成络阴离子的元素离子,如 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等。③络合组分形式,即两种或两种以上主要组分形式经络合作用生成的组分形式(离子对或络合物)。地下水中常见的络合组分形式见表 1。

表 1 地下水主要离子可能络合组分存在形式

组分	组分存在形式				
K^+	KSO_4^-	$KHCO_3^0$			
Na^+	$NaCO_3^-$	$NaHCO_3^0$	$NaSO_4^-$		
Ca^{2+}	$CaOH^+$	$CaHCO_3^+$	$CaSO_4^0$	$CaHCO_3^+$	
Mg^{2+}	$MgOH^+$	$MgCO_3^0$	$MgSO_4^0$	$MgHCO_3^+$	
SO_4^{2-}	HSO_4^-	$MgSO_4^0$	$CaSO_4^0$	$CaHSO_4^-$	
HCO_3^-	$H_2CO_3^0$	$CaHCO_3^+$	$NaHCO_3^0$	$MgHCO_3^+$	

1.2 地下水化学组分存在形式质量浓度的计算

地下水化学组分存在形式质量浓度的计算方法包括化学平衡计算法和化学分析法等。化学分析法存在的缺点主要是干扰因素多,费时费钱,精度不高。而基于化学热力学对地下水化学组分的存在形式质量浓度进行定量计算的方法,则具有一定科学性。该方法根据质量守恒定律建立非线性方程组,再利用牛顿法求出各组分存在形式的质量浓度。

地下水系统中络合作用的化学反应方程为

$$\sum_{k=1}^m P_{kj} A_k = Y_j \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

式中: A_k 为地下水第 k 种主要化学组分形式; Y_j 为地下水第 j 种络合组分形式; P_{kj} 为地下水第 j 种络合组分形式中第 k 种主要组分形式的化学计量数。

假定化学反应处于平衡状态,衍生组分生成反应的平衡常数 K_j , 则:

$$K_j = \frac{C_j}{\prod_{k=1}^m C_k^{P_{kj}}} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

式中: C_j 为地下水第 j 种衍生组分的浓度; C_k 为地下水第 k 种主要组分的浓度; K_j 为地下水第 j 种衍生组分生成反应平衡常数; j 为地下水衍生组分的数目; k 为地下水主要组分数目。

根据质量守恒定律,对每种化学组分写出其质量守恒方程:

$$C_{Tk} = C_k + \sum_{j=1}^n P_{kj} C_j \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

式中 C_{Tk} 为地下水第 k 种主要组分各种存在形式的总浓度。

将式(2)代入式(3)可得:

$$C_{Tk} = C_k + \sum_{j=1}^n P_{kj} K_j \prod_{k=1}^m C_k^{P_{kj}} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

上式质量守恒方程可以写为一组非线性方程组,有多种数值解法,但考虑到 Newton-Raphson 迭代法具有二次收敛性,收敛速度快,故选择 Newton-Raphson 迭代法进行求解。

设该非线性方程组为 $Y = F(X)$, 其雅可比(Jacobi)矩阵为 $J(X)$ 。令方程组的解 X_k 的近似值为 $\mathbf{X}_{(k)} = (x_{1(k)}, \dots, x_{n(k)})^T$, 如果 $F(X)$ 在 $D \subseteq R$ 上二阶可微,则可得到非线性多元函数 $f_i(X)$ 在点 $\mathbf{X}_{(k)}$ 处的泰勒公式。将泰勒公式展开式的线性函数设为 $l_i(x)$, 将线性方程 $l_i(x) = 0$ 的解作为 \mathbf{X}_k 的第 $k+1$ 次近似解:

$$l_i(x) = f_i(\mathbf{X}_{(k)}) + (x_1 - x_{1(k)}) \frac{\partial f_i(\mathbf{X}_{(k)})}{\partial x_1} + \dots + (x_n - x_{n(k)}) \frac{\partial f_i(\mathbf{X}_{(k)})}{\partial x_n} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

将式(5)写成矩阵形式:

$$F(\mathbf{X}_{(k)}) + J(\mathbf{X}_{(k)})(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{(k)}) = \theta \quad (6)$$

计算过程中,利用 Newton-Raphson 法进行迭代,首先对线性方程组(6)进行求解:

$$J(\mathbf{X}_{(k)}) \Delta \mathbf{X}_{(k)} = -F(\mathbf{X}_{(k)}) \quad (7)$$

其中

$$\Delta \mathbf{X}_{(k)} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_{(k)}$$

其解为 $\Delta \mathbf{X}_{(k)} = -[J(\mathbf{X}_{(k)})]^{-1} F(\mathbf{X}_{(k)})$ (8)

进而,由式(8)可得出第 $k+1$ 次的近似值:

$$X_{(k+1)} = X_{(k)} + \Delta X_{(k)} \quad (9)$$

根据上述思路,笔者基于 MATLAB 编写了用于计算地下水中化学组分存在形式及其质量浓度分布的程序。

2 实例计算

选用 2009 年北京市朝阳区枯水期、丰水期的地下水水化学参数(表 2)^[6],水样采自北京市朝阳区内 24 眼监测井,于 4 月(枯水期)和 9 月(丰水期)各采集 1 次。从表 2 可以看出,2009 年北京市朝阳区枯水期、丰水期地下水化学组分主要为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- ,根据水溶液化学平衡关系,可建立非线性方程组,利用自编 MATLAB 程序进行求解。

表 2 2009 年北京市朝阳区枯、丰水期地下水水化学参数
mg/L

组分	枯水期质量浓度均值	丰水期质量浓度均值
Na^+	62.6	47.5
K^+	2.1	1.1
Ca^{2+}	67.7	55.5
Mg^{2+}	20.0	26.8
SO_4^{2-}	66.3	63.2
HCO_3^-	299.5	285.3
Cl^-	42.8	43.6

2009 年北京市朝阳区枯水期、丰水期地下水组分存在形式及其质量浓度百分数(指地下水主要组分计算质量浓度占其分析质量浓度的百分比)计算结果见表 3。

表 3 2009 年北京市朝阳区枯、丰水期地下水主要组分形式及其质量浓度百分数

组分	主要组分形式	枯水期质量浓度百分数/%	丰水期质量浓度百分数/%
钠	Na^+	98.93	99.13
	K^+	99.56	99.58
	Ca^{2+}	84.98	85.53
钙	$CaSO_4^0$	8.34	8.06
	$CaHCO_3^+$	6.68	6.41
	Mg^{2+}	86.76	87.26
镁	$MgSO_4^0$	7.42	7.16
	$MgCO_3^0$	5.80	5.57
	SO_4^{2-}	69.60	70.10
硫酸	$CaSO_4^0$	20.44	16.98
	$MgSO_4^0$	8.95	12.15
	HCO_3^-	94.24	94.38
重碳酸	$CaHCO_3^+$	2.30	1.90
	$H_2CO_3^0$	2.11	2.11

总体来看,枯水期及丰水期地下水化学组分变化较小。地下水中各化学组分除主要是以单一离子或络阴离子的形式存在以外,在一定的水化学环境下也可以以络合物的形式存在。

枯水期和丰水期地下水中的 K 和 Na 基本上是以单一离子的形式存在,其质量浓度百分数均超过 98%。

Mg^{2+} 离子主要以游离 Mg^{2+} 、 $MgSO_4^0$ 、 $MgCO_3^0$ 形式存在。其中游离 Mg^{2+} 的平均质量浓度百分数为 87.01%, $MgSO_4^0$ 的平均质量浓度百分数为 7.29%, $MgCO_3^0$ 的平均质量浓度百分数为 5.69%。

Ca^{2+} 离子主要络合组分形式为 $CaSO_4^0$ 以及 $CaHCO_3^+$,占主导的组分存在形式为游离 Ca^{2+} 离子,其平均质量浓度百分数为 85.26%。随着水中游离 Ca^{2+} 离子质量浓度百分数的增加, $CaSO_4^0$ 的质量浓度百分数相应减小,由枯水期的 8.34% 减小到丰水期的 8.06%。 $CaHCO_3^+$ 是另一个重要的络合组分形式,平均质量浓度百分数为 6.55%。

络阴离子 SO_4^{2-} 的主要存在形式为游离 SO_4^{2-} 、 $CaSO_4^0$ 以及 $MgSO_4^0$ 。游离 SO_4^{2-} 的平均质量浓度百分数为 69.85%。主要的络合组分形式 $CaSO_4^0$ 的平均质量浓度百分数为 18.71%。

HCO_3^- 离子主要以游离 HCO_3^- 、 $CaHCO_3^+$ 以及 $H_2CO_3^0$ 组成。主要组成形式为游离 HCO_3^- ,质量浓度百分数在 94% 以上,其他存在组分形式的质量浓度百分数一般低于 3%。

根据碳酸平衡原理,浅层地下水与大气圈中的 CO_2 相互作用,对地下水中的 pH 值产生影响^[7-8],可见,地下水 pH 值的变化也与地下水化学组分存在密切关系。基于朝阳区地下水 pH 值基本在 7.6~8.5 之间,故主要讨论 pH 值在 7.6~8.6 下,游离 Ca^{2+} 、游离 Mg^{2+} 、 $CaSO_4^0$ 、 $MgSO_4^0$ 、游离 SO_4^{2-} 、游离 HCO_3^- 的质量浓度变化情况。经计算,离子质量浓度随 pH 值变化的趋势见图 1~3。

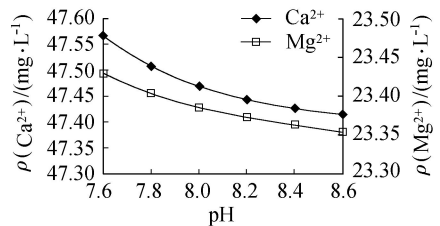


图 1 游离 Ca^{2+} 及游离 Mg^{2+} 质量浓度随 pH 变化曲线

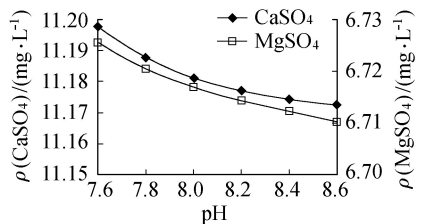


图 2 $CaSO_4^0$ 及 $MgSO_4^0$ 质量浓度随 pH 变化曲线

由图 1~3 可见,随着 pH 值的增大,游离 Ca^{2+} 、游离 Mg^{2+} 、 $CaSO_4^0$ 、 $MgSO_4^0$ 的质量浓度呈现降低的趋

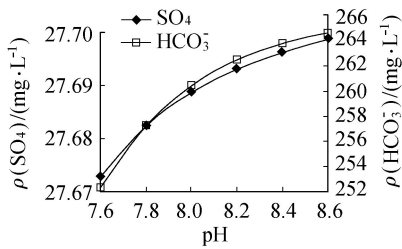


图3 游离 SO_4^{2-} 及游离 HCO_3^- 质量浓度随 pH 变化曲线

势,但降低的质量浓度值差均较小,例如游离 Ca^{2+} 的质量浓度从 47.57 mg/L 降低到 47.41 mg/L。而随着 pH 值的增加,游离 SO_4^{2-} 、游离 HCO_3^- 的质量浓度呈现升高趋势,游离 SO_4^{2-} 升高的质量浓度差仍然较小,从 27.67 mg/L 到 27.70 mg/L,但游离 HCO_3^- 的质量浓度变化较明显,从 252 mg/L 升高到 264 mg/L,这也说明了地下水与大气圈中的 CO_2 相互作用,从而影响碳酸的溶解度。

3 结论

a. 根据计算的水样的结果可知,地下水中常见的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等一般多以单一离子或复阴离子形式存在,其分析质量浓度与计算质量浓度间差异不大;而游离态的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 占 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 离子总质量浓度的百分数分别为 85.26%、87.01%、69.85%。说明其分析质量浓度与计算质量浓度间存在差异。

b. 随着 pH 值的增大,游离 Ca^{2+} 、游离 Mg^{2+} 、 CaSO_4^0 、 MgSO_4^0 的质量浓度相应减小,游离 SO_4^{2-} 以及游离 HCO_3^- 的质量浓度随之增大。游离 HCO_3^- 离子的质量浓度对地下水中游离离子的质量浓度产生重要影响,造成离子迁移能力的变化。

对地下水化学组分存在形式及各组分质量浓度进行计算,从理论上更加客观地认识地下水中各种化学组分的存在形式,不仅可避免把水中各种化学组分的分析质量浓度全都归结为水中以单一离子或复阴离子形式存在的该种化学组分质量浓度的片面作法,并且在水处理、水质评价、水环境演化、地热资源勘探等领域具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] 杨平恒,袁道先,叶许春,等. 降雨期间岩溶地下水化学组分的来源及运移路径[J]. 科学通报, 2013, 58(18): 1755-1763. (YANG Pinghen, YUAN Daoxian, YE Xuchun, et al. Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(18): 1755-1763. (in Chinese))

[2] PATRICK A D, FRANKLIN W S. 物理与化学水文地质

学[M]. 王焰新,译. 北京: 高等教育出版社,2013:342-344

[3] 李雨新,钱会. 地下水化学组分存在形式计算方法[J]. 水文地质工程地质, 1991, 18(6): 25-28 (LI Yuxin, QIAN Hui. Calculation method of occurrence form of chemical component of groundwater [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1991, 18(6): 25-28. (in Chinese))

[4] 孙亚红,路来君,陈国强,等. 利用水文地球化学组分求异模型法对乾安地区地氟病规律的研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012, 42(2): 372-378. (SUN Yahong, LU Laijun, CHEN Guoqiang, et al. Study of endemic fluorosis regulation in Qian'an Area using hydrogeochemistry combination different model [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2012, 42(2): 372-378. (in Chinese))

[5] 吕跃进,史维浚,周文斌. 锕系元素镅 (Am) 在水溶液中的存在形式模拟计算[J]. 华东地质学院学报, 1996, 19(1): 48-52. (LYU Yuejin, SHI Weijun, ZHOU Wenbin. Simulation calculation on species contribution of actinoid americium in aqueous solution [J]. Journal of East China Geological Institute, 1996, 19(1): 48-52. (in Chinese))

[6] 李炳华,崔学慧,朱亚雷,等. 北京市朝阳区地下水化学特征及其变化规律[J]. 水资源保护, 2012, 28(5): 7-12. (LI Binghua, CUI Xuehui, ZHU Yalei, et al. Hydrochemical characteristics and change of groundwater in Chaoyang District of Beijing City [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(5): 7-12. (in Chinese))

[7] 刘利才,郑凡东,张春义. 南水北调水源与北京地下水混合的水质变化特征[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(1): 1-7. (LIU Licai, ZHENG Fandong, ZHANG Chunyi. Characteristics of water quality of South-to-North water diversion mixed with groundwater in Beijing [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2012, 39(1): 1-7. (in Chinese))

[8] MAURICIO T, MARK M. Chemical variability of groundwater samples collected from a coal seam gas exploration well, Maramarua, New Zealand [J]. Water Research, 2013, 47: 1021-1034.

(收稿日期:2014-03-27 编辑:彭桃英)

