

# 基于矩形图的天然水化学分类和水化学规律研究

孙亚乔<sup>1</sup>, 钱 会<sup>1</sup>, 张 黎<sup>2</sup>, 张 钦<sup>2</sup>

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 宁夏地质调查研究院, 宁夏 银川 750000)

**摘要:** 在论述 Piper 图和 Durov 图的基础上, 推荐一种新的水化学图——矩形图, 并详细叙述了矩形水化学图的划分原则和依据。通过银川平原地下水水化学资料分析, 证实这种水化学图可用于确定地下水的水化学类型, 并进行水文地球化学规律研究。

**关键词:** 矩形水化学图; 水化学类型; 水化学规律; 银川平原

**中图分类号:** P641 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)01-0075-05

## Natural Water Hydrochemistry Classification and Hydrochemistry Rule Research Based on Rectangle Hydrochemistry Diagram

SUN Ya qiao<sup>1</sup>, QIAN Hui<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, ZHANG Qin<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Ningxia Geological Survey Institute, Yinchuan 750000, Ningxia, China)

**Abstract** Based on Piper and Durov diagram, this paper proposes a new hydrochemistry diagram rectangle diagram, and describes the division principle of rectangle hydrochemistry diagram. Through analyzing the groundwater hydrochemistry in Yinchuan region, it is proved that the diagram can define hydrochemistry type of groundwater, and has a good meaning for studying hydrogeochemistry rule.

**Key words:** rectangle hydrochemistry diagram; hydrochemistry type; hydrochemistry rule; Yinchuan region

## 0 引言

水化学图对揭示水文地球化学规律起着举足轻重的作用<sup>[1]</sup>。随着水化学研究的深入, 对水化学图的要求也在日益更新。Hill<sup>[2]</sup>首次使用三线图对水化学类型进行描述。Piper<sup>[3]</sup>对前人的三线图进行修改, 并命名为 Piper 三线图。Durov<sup>[4]</sup>在 Piper 三线图的基础上进行修改, 推出了一种新的水化学图并命名为 Durov 图。在 Durov 的基础上 Burdon、Mazloum<sup>[5]</sup>和 Lloyd<sup>[6]</sup>又对 Durov 图加以改进。从此开始, Piper 三线图和 Durov 图就广泛应用于水文地球化学中, 进行水化学分类研究。

地下水化学分类的主要依据是 C A 舒卡列夫的分类方法。根据地下水中 6 种主要离子  $\text{Na}^+$ 、

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  进行划分, 凡阳离子(一个正电荷为单位表示阳离子的浓度)的相对质量浓度大于 25%, 作为分级分类原则, 阴离子划分原则同上。

Piper 三线图如图 1, 2 个基底的三角形中, 分别表示阴、阳离子的相对质量浓度, 阴离子和阳离子相对质量浓度和分别为 100%, 并用上部菱形对水化学进行分类。基底三角形对水化学分类的不足之处在上部的菱形中已进行弥补, 两者的结合可对所有离子的关系进行合理地解释。从图 1 中可以直接看出不同阴、阳离子间的相对质量浓度, 但是对水文地球化学规律的演化分析中, 菱形中离子的分布当有大量的水化学数据时, 对于水化学的定名和水化学分类不是很方便。图 1 现已广泛用于

收稿日期: 2006 03 20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372114)

作者简介: 孙亚乔(1977), 女, 浙江上虞人, 博士研究生, 从事水文地球化学和生态环境研究。E-mail: sunyaqiao@126.com

对水化学的分类上,但处理大量的数据时,对软件的要求较高。

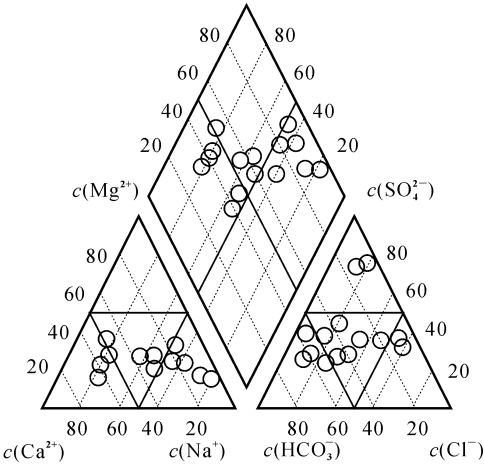


图 1 水化学 Piper 图  
Fig. 1 Piper Hydrochemical Diagram

图 2 是在图 1 的基础上加以改进提出的,与图 1 相似,两个三角形中阴离子和阳离子相对质量浓度和分别为 100%,较好地显示不同离子的相对质量浓度,并可进行水化学分类和水文地球化学规律研究。图 2 存在的不足是,当处理大量数据时,不利于水化学的定名和水化学的分类。

笔者推荐一种矩形水化学图,可用于水化学分类和水化学规律研究。它不同于已广泛应用的图 1 和图 2,在应用上将比两图更加便利。

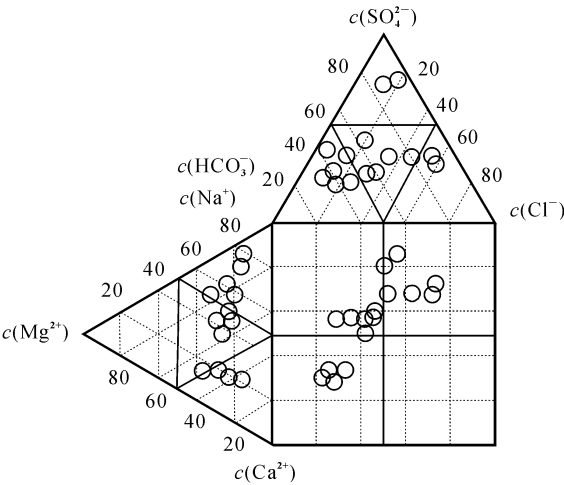


图 2 水化学 Durov 图  
Fig. 2 Durov Hydrochemical Diagram

### 1 矩形水化学图

矩形水化学类型图(Chadha D K<sup>[7]</sup>)见图 3。研究区域在模拟 Piper 图的菱形区和 Durov 图矩

形区的基础上加以改进,直接将水化学分类显示于矩形中。图 3 中,针对阴离子和阳离子的相对质量浓度进行研究,研究区是由  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+)$  作为  $X$  轴、 $c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  为  $Y$  轴围成的矩形,划分规则如表 1。本方法最大的优点是能直接利用 Excel 进行水化学分类,并且简单实用。

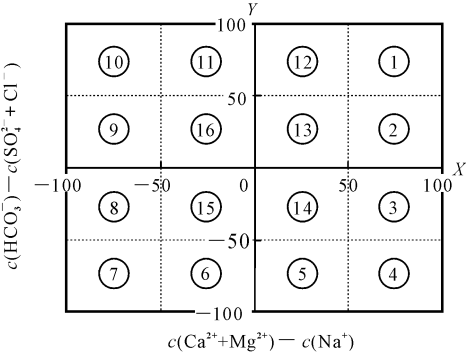


图 3 矩形水化学图  
Fig. 3 Rectangle Hydrochemical Diagram

表 1 矩形水化学图划分

Tab. 1 Division of Rectangle Hydrochemical Diagram				
$\delta(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	$\delta(\text{Na}^+)$	$X$ 轴	$\delta(\text{HCO}_3^-)$	$\delta(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$
100	0	100	100	0
75	25	50	75	25
50	50	0	50	50
25	75	- 50	25	75
0	100	- 100	0	100
$Y$ 轴	$X, Y$ 轴	研究区域		水化学类型
100	$+X+Y$	1		$\text{Ca} \cdot \text{Mg} - \text{HCO}_3$
50	$X=0, Y=0$			
0				
- 50				
- 100	$-X-Y$	7		$\text{Na} - \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$

注:  $\delta(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \delta(\text{Na}^+)$  为  $X$  轴,  $\delta(\text{HCO}_3^-) - \delta(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  为  $Y$  轴, 单个离子  $c_B/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 其他为相对质量浓度

#### 1. 1 划分依据

矩形图可以显示水质所有的特点,图 3 中阴离子和阳离子的值都为相对质量浓度,阴离子和阳离子的和分别为 100%。图形可以进行水化学的分类和揭示水文地球化学规律。不同地貌单元上的水化学类型,不同水样点在空间上的演化,都可以直接在图中显示。大矩形按照表 1 划分,分为 16 个次一级的矩形,每一个矩形都以  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) -$

$c(\text{Na}^+)$  为  $X$  轴,  $c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  为  $Y$  轴。

次一级矩形的划分根据 C A 舒卡列夫的分类方法, 取离子相对质量浓度大于 25%, 作为分类分级标志, 并根据不同阴阳离子计算结果得出矩形内离子相对质量浓度 50% 的划分线。对  $X$  轴  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+)$  和  $Y$  轴  $c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  计算如下:

- (1)  $X$  轴的计算。
- $$\alpha(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+) = \pm 100\%$$
$$\alpha(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+) = \pm 50\%$$
- 当上式分别满足  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  或  $c(\text{Na}^+)$  的相对质量浓度为 25% 时可以得出表 2。

表 2  $X$  轴水化学分类

水化学类型	$X$ 轴的关系表达式
Ca · Mg 型水	$\alpha(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+) > 50\%$
Ca · Mg · Na 或 Na · Ca · Mg 型水	$-50\% \leq \alpha(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+) \leq 50\%$
Na 型水	$\alpha(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+) < -50\%$

- (2)  $Y$  轴的计算。
- $$\alpha(\text{HCO}_3^-) - \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) = \pm 100\%$$
$$\alpha(\text{HCO}_3^-) - \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) = \pm 50\%$$
- 当上式分别满足  $c(\text{HCO}_3^-)$  或  $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  的相对质量浓度为 25% 时可以得出表 3。

表 3  $Y$  轴水化学分类

水化学类型	$Y$ 轴的关系表达式
$\text{HCO}_3^-$ 型水	$\alpha(\text{HCO}_3^-) - \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) > 50\%$
$\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$ 或 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型水	$-50\% \leq \alpha(\text{HCO}_3^-) - \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) \leq 50\%$
$\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$ 型水	$\alpha(\text{HCO}_3^-) - \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) < -50\%$

1.2 矩形水化学图解释

矩形区域全面描述了水化学的特点, 所推荐的水化学图拥有图 1 菱形中所有优点。根据不同矩形中水样点所处的位置, 对 16 个次一级矩形中的水化学类型依次分别描述:

- (1) 区域①表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > c(\text{Na}^+)$  和  $\alpha(\text{HCO}_3^-) > c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 并且  $c(\text{Na}^+)$  和  $\alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  相对质量浓度皆小于 25%, 位于区内的水化学类型为 Ca · Mg  $\text{HCO}_3^-$  型水, 这种水有暂时硬度。

- (2) 区域②、③表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > c(\text{Na}^+)$ , 其中  $c(\text{Na}^+) < 25\%$ ,  $25\% \leq c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) \leq 75\%$ , 此区内水化学类型为 Ca · Mg  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型或 Ca · Mg  $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3^-$  型水。

- (3) 区域④表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > c(\text{Na}^+)$  和  $c(\text{HCO}_3^-) < c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 并且  $c(\text{Na}^+)$  和  $c(\text{HCO}_3^-)$  相对质量浓度皆小于 25%, 这种水有永久硬度。用于灌溉时, 不会形成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐沉积, 位于此区域内的水化学类型是 Ca · Mg  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型水。

- (4) 区域⑤、⑥表示  $c(\text{HCO}_3^-) < c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 其中  $25\% \leq c(\text{Na}^+) \leq 75\%$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) > 75\%$ , 位于区内水化学类型是 Ca · Mg · Na  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型或 Na · Ca · Mg  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型水。

- (5) 区域⑦表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < c(\text{Na}^+)$  和  $c(\text{HCO}_3^-) < c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 并且  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  和  $c(\text{HCO}_3^-)$  相对质量浓度皆小于 25%。这种水用于灌溉时, 易形成土壤盐渍化, 位于此区域内水样点的水化学类型是 Na  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型水。

- (6) 区域⑧、⑨表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < c(\text{Na}^+)$ , 并且为  $c(\text{Na}^+) > 75\%$ ,  $25\% \leq c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) \leq 75\%$ , 位于此区域内的水化学类型为 Na  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型或 Na  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^-$  型水。

- (7) 区域⑩表示  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < c(\text{Na}^+)$  和  $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 并且  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  和  $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  皆小于 25%, 这种水当用于灌溉易沉积  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  盐, 导致次生盐渍化, 位于此区域内的水化学类型为 Na  $\text{HCO}_3^-$  型水。

- (8) 区域⑪、⑫表示  $\alpha(\text{HCO}_3^-) > \alpha(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ , 并为  $25\% \leq c(\text{Na}^+) \leq 75\%$ ,  $c(\text{HCO}_3^-) > 75\%$ , 位于区内水化学类型为 Ca · Mg · Na  $\text{HCO}_3^-$  型或 Na · Ca · Mg  $\text{HCO}_3^-$  型水。

- (9) 区域⑬~⑯内各种离子的组分含量大小不一, 水化学类型多样, 没有主要的阴阳离子, 判定此区域内的地下水可能是矿物简单溶解或不同水化学类型的混合。

1.3 矩形水化学图的不足之处

矩形水化学图除了拥有上述优点和便利, 也存在不足之处。在矩形水化学图中  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  不分,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  不分, 而且当各种离子相对质量浓度为 25%~75% 时, 次一级矩形⑬~⑯中(见图 3)无法明确划分水化学类型。对于此级矩形中的水化学类型判断主要根据经验加以综合分析, 并将在深入研究中加以改进。

2 矩形水化学图的应用

为了验证矩形图对地下水水化学分类和水文地球化学规律分析方面的适用性,取银川平原不同地段的潜水水样(图 4),其水质分析结果见表 4。水样的分析结果以  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Na}^+)$  作为  $X$  轴,  $c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$  为  $Y$  轴作图 5。

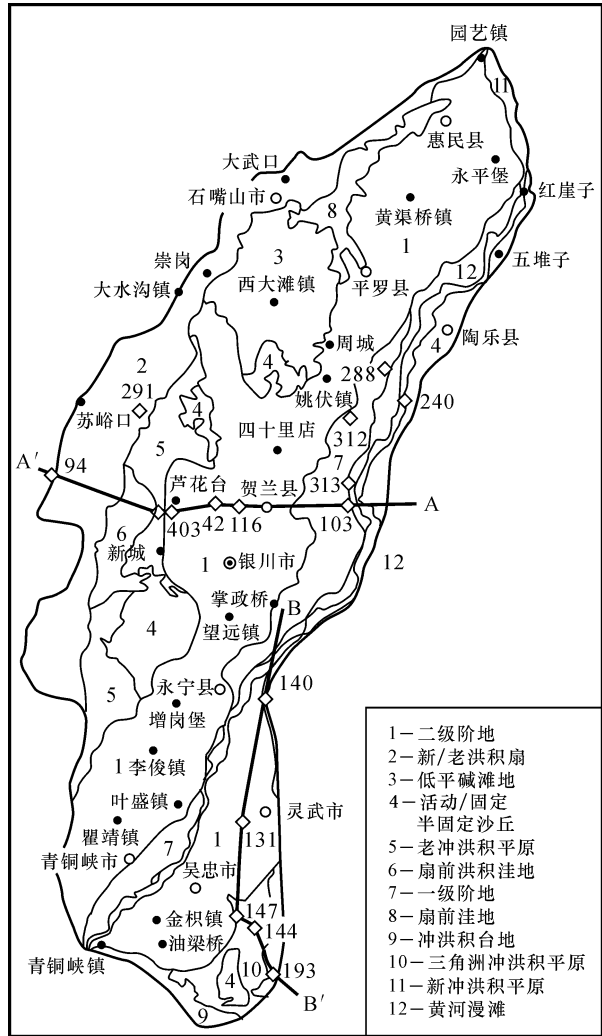


图 4 水样点分布

Fig. 4 Water Sample Distribution

2.1 不同区域的水化学分类

银川平原自早更新世以来沉积厚达数百至上千米的第四系砂砾石、砂、粉质砂土层,是平原内地下水赋存、分布和运移的理想场所。由于第四系不同时期的沉积物在成因、结构、厚度上的差异,使得不同地段沉积物的水化学特点明显不同。银川地区第四系堆积巨厚,按其成因自西向东依次为山前洪积倾斜平原、冲洪积平原和冲湖积平原,形成了单一和多层结构兼有、潜水和承压水并存的地下水

系统<sup>[8]</sup>。

表 4 水样分析

Tab. 4 Water Sample Analysis

水样号	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
	TDS	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
94	361.33	21.0	54.66	13.02	17.30	54.56
40	446.30	23.0	60.51	27.23	31.13	105.48
33	450.07	29.0	76.13	11.48	27.67	78.58
42	480.01	68.0	40.99	17.76	41.50	64.27
116	1 430.58	202.0	115.17	61.57	166.03	216.91
103	4 448.83	1 080.0	138.59	132.61	314.77	2 275.17
131	2 041.10	320.0	183.49	73.71	321.78	392.07
140	5 123.61	1 400.0	88.32	136.88	494.78	2 712.16
143	884.65	169.6	42.24	54.28	214.52	225.00
144	1 404.17	272.0	69.12	92.04	429.04	390.67
147	1 708.82	392.0	84.48	77.88	557.06	407.69
288	1 510.44	242.0	126.88	58.02	252.58	282.85
240	1 447.82	196.0	117.12	69.86	145.28	439.87
312	1 382.52	168.0	138.59	65.12	200.68	257.59
313	2 440.46	480.0	158.11	84.06	435.96	609.46
291	412.54	26.0	58.56	18.94	10.38	99.32

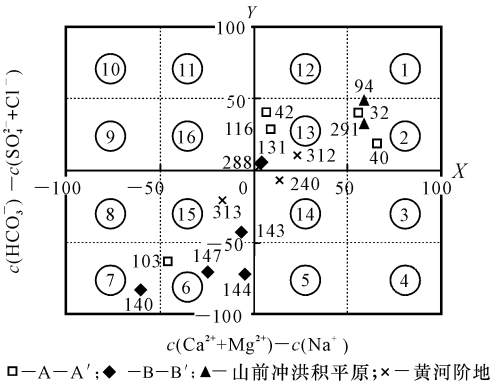


图 5 矩形水化学类型

Fig. 5 Rectangle Hydrochemical Diagram

分布于图 5 区域②中是山前冲洪积倾斜平原地下水的水样点,可以看出,该区地下水的水化学类型是  $\text{Ca}$  型水。这是由于山前冲洪积倾斜平原岩性为块石、砾石,岩层透水性好,地形坡降大,地下水径流通畅,地下水接受大气降水和地表汇水的入渗补给,易发生  $\text{CaCO}_3$  的溶解,按  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ <sup>[9]</sup> 反应,结果在水中出现以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子为主的水化学类型。

黄河西岸的黄河河漫滩和阶地,含水层岩性主要为中细砂和细砂,水位埋深 1~3 m。该区水样点分布于矩形区域⑬~⑮中,可以看出该区无占优的

水化学类型。地下水由于大气降水和灌溉水等不同入渗水的混合, 形成无占优离子的水化学类型。

## 2.2 剖面 A—A'、B—B' 潜水水质空间上的演化

在图 4 中取剖面 A—A', 沿剖面自西向东分为: 山前冲洪积倾斜平原、冲洪积平原到冲湖积平原。水文地质条件在空间上由西向东受地形和地质构造的控制, 岩性由西向东从块石、卵砾石、砂砾石变为细砂、粉细砂。水样点分布于矩形区域从②→⑬→⑥, 从图 5 可以看出剖面 A—A', 从西向东水文地球化学空间上的演化趋势。从  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  型为主的低矿化补给水, 向 Na 型水演化; 水化学类型由西向东为:  $\text{Ca} \cdot \text{Mg} \text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型→ $\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg} \text{HCO}_3$  型→ $\text{Na} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型水。

在图 4 中取剖面 B—B', 沿剖面自南向北从冲洪积平原到冲湖积平原, 含水层主要为细砂、粉砂和含砾细砂组成, 水样点分布区域从⑮→⑥→⑦。从图 3 可以看出, 银川平原南端剖面 B—B' 从南到北水文地球化学空间上的演化。地下水由地下矿物简单的溶解或大气降水和灌溉水混合入渗的混合水化学类型<sup>[10-11]</sup>, 向由于离子的交换作用而形成以  $\text{Na}^+$  离子为主的水化学类型方向演化。

## 3 结语

(1) 推荐的矩形水化学图可以同 Piper 图和 Durov 图一起进行水化学分析研究。Piper 图的菱形区和 Durov 图的矩形区对水化学的分类具有很大的相似性。矩形图集了两者的优点, 并且在作水化学图时, 对软件的选择上比两者更加便利。Piper 图和 Durov 图的三角形区域详细分析不同离子阴阳离子的含量, 可作为矩形图的参照。

(2) 对银川平原不同区域的水化学分类和不同剖面水质空间上的演化分析, 可以看出矩形水化学图具有方便实用、并可以对水化学类型进行很好分类和实现水文地球化学演化规律的分析研究。

### 参考文献:

- [1] 史维浚. 编制水化学图的水化学分类方法及其应用效果[J]. 地质矿产部水文地质工程地质研究所. 水文地球化学理论与方法的研究. 北京: 地质出版社, 1985.
- [2] Hill R A. Geochemical Patterns in the Coachella Valley, California[J]. Trans Am Geophys Union, 1940, 21: 46-49.
- [3] Piper A M. A Graphic Procedure in Geochemical Interpretation of Water Analyses[J]. Trans Am Geophys Union, 1944, 25: 914-923.
- [4] Durov S A. Natural Waters and Graphic Representation of Their Compositions[J]. Dokl Akad Nauk SSSR, 1948, 59: 87-90.
- [5] Burlon D J, Mazloum S. Some Chemical Types of Groundwater from Syria[J]. Unesco Symp Tehran, 1958, 3: 73-90.
- [6] Lloyd J W. The Hydrochemistry of the Aquifers of North-eastern Jordan[J]. J Hydrol, 1965, 3: 319-330.
- [7] Chadha D K. A Proposed New Diagram for Geochemical Classification of Natural Waters and Interpretation of Chemical Data[J]. Hydrogeology Journal, 1999, 7: 431-439.
- [8] 张黎, 王利, 王红英, 等. 宁夏地下水资源[M]. 银川: 宁夏人民出版社, 2003.
- [9] Gabriela M. Geochemistry of Groundwater in the Alluvial Plain of Tucuman Province, Argentina[J]. Hydrogeology Journal, 2001, 9: 597-610.
- [10] 钱会, 王晓娟, 李便琴. 地下水系统平衡化学模型的研究现状及发展方向[J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(1): 59-64.
- [11] Mohammed T H. Hydrochemical Evaluation of Groundwater in the Blue Nile Basin, Eastern Sudan, Using Conventional and Multivariate Techniques[J]. Hydrogeology Journal, 2004, 12: 144-158.

## 《地球科学与环境学报》2006 年被多家国际文摘检索机构收录

据中国高校自然科学学报研究会对外联络部网站 2007 年 2 月 8 日消息, 2006 年本刊先后被美国《石油文摘》、美国《乌利希国际期刊指南》、美国《剑桥科学文摘: 自然科学》收录, 这表明《地球科学与环境学报》在国际地学界的影响力不断扩大, 也是广大作者、审稿专家与本刊编辑部共同努力的结果。

《地球科学与环境学报》编辑部