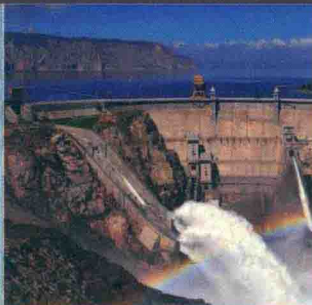




水电站坝址渗流水化学 及其监测导论

宋汉周 朱旭芬 著



科学出版社

水电站坝址渗流水化学 及其监测导论

宋汉周 朱旭芬 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以基础研究—分析方法—实际应用作为主线,分析了运行工况下水电站坝址渗流水化学以及渗水析出物的基本特征、形成机制及其影响因素,提出了开展坝址渗流水化学及渗水析出物的基本分析方法,揭示了渗流水化学以及渗水析出物在大坝安全定期检查工作中所具有的特定意义,阐述了水化学监测/检测的基本流程以及质量保证和质量控制的内涵。另外,基于工程实例,对坝址渗流物理化学作用下混凝土腐蚀综合测试与评价等问题进行了探讨。

本书可供水利水电、地质、环境等学科的科技人员以及工程师参考。

图书在版编目(CIP)数据

水电站坝址渗流水化学及其监测导论/宋汉周,朱旭芬著. —北京:科学出版社,2017.6

ISBN 978-7-03-052871-1

I. ①水… II. ①宋… ②朱… III. ①水力发电站-坝-渗流-水化学-水质监测 IV. ①TV64②X832

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 108918 号

责任编辑:周 炜 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2017年6月第一版 开本:720×1000 B5

2017年6月第一次印刷 印张:9 1/4

字数:183 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

蓄水条件下,水电站坝址区形成的渗流场和水化学场等多场之间相互作用、彼此影响,因而隐含着丰富的可以反映大坝运行是否存在安全隐患的信息。

已有的研究表明,坝址渗流场中地下水的微观要素(如水质及渗水析出物等)动态及其变化可以揭示坝踵帷幕体的防渗效果及其可能发生的衰减程度,同时也可以揭示坝基地质薄弱体(如软弱夹层、断裂破碎带等)的工程特性的变化情况。就某种意义而言,渗流动态的微观要素所隐含的信息要丰富于渗流动态的宏观要素。因此,定期地开展坝址渗流水化学的监测/检测工作,其成果有助于分析渗流系统的补、径、排条件,揭示渗流过程中水-岩-坝(包括帷幕体)之间发生的物理-化学作用,评价大坝基础帷幕体的防渗效果及其时效,从而提高大坝基础安全隐患检测及健康诊断的水平。

然而在实际工作中,由于某些原因,目前仅有部分水电站在大坝的日常运行安全监测中,含有坝址环境水(包括库水、绕坝岸坡及坝基地下水等)水质的定期检测项目,而相当部分的水电站则只是在需要开展大坝安全定期检查时才可能进行此项检测工作,缺少必要的水质资料积累,因而存在对于有限水质资料解释的不确定性,影响对所含信息的有效挖掘,甚至影响到对大坝基础可能潜在安全隐患的客观判断。

本书依据水文地球化学、地下水动力学以及材料学的基本原理,结合作者多年来的科研实践,对运行工况下形成的坝址渗流水化学场所具有的特性进行系统分析,同时对实际工作中如何有效地开展渗流水化学(还包括渗水析出物)的监测/检测工作进行多方面探讨,旨在为水电站运行管理、安全监测等部门开展对于坝址渗流水化学的有效监测/检测及其成果分析提供相关理论、技术和方法等方面的支持。

本书共6章。第1章主要介绍坝址渗流水化学的基本组成、综合指标及其分类方法。第2章针对渗流水化学的基本特征,探讨了区内水化学的形成及演变的机理以及主要的影响因素。第3章总结和归纳实际工作中常用的数种水化学资料分析方法,还对坝址渗流水作用下混凝土腐蚀综合测试与评价等问题进行探讨。第4章针对一定地质环境下坝址渗水析出物现象,从其基本特征、形成机理、检测方法以及对于大坝的长期安全运行可能潜在的不利影响等方面进行分析和评价。第5章围绕坝址渗流水化学监测的目的和任务,探讨水化学监测网的设

计、部分水质项目的现场测定及其分析,以及水样采集和保存的技术要求等。第6章针对渗流水化学检测的质量保证及质量控制问题,分析水样采集与保存、水质化验与分析相关过程中可能出现的多源误差及其控制,以及水化学分析数据的可靠性等。

本书主要内容来自课题组近10年来完成的多项科研成果。本书第1~4章由宋汉周撰写,第5~6章由朱旭芬撰写。本书的出版得到了国家自然科学基金面上项目“水-岩-帷幕体相互作用过程中元素的迁移及其效应——以水电站坝址为例”(41272265)的资助,也得到了国家能源局大坝安全监察中心、华东勘测设计研究院、中南勘测设计研究院、贵阳勘测设计研究院、国网新源控股有限公司及黄河上游水电开发公司等单位的大力支持,霍吉祥博士研究生参与了其中部分工作,在此表示感谢。

坝址渗流水化学及其监测/检测涉及多个方面,尤其是在如何开展行之有效的监测方面还需要探索。

限于作者水平,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 渗流水化学基本组成、综合指标及其分类	1
1.1 水化学基本组成	1
1.2 水化学综合指标	8
1.3 水化学分类	12
第 2 章 渗流水化学的形成作用及其影响因素	14
2.1 水化学的形成作用	14
2.1.1 溶解作用	14
2.1.2 混合作用	17
2.1.3 氧化还原作用	19
2.1.4 其他作用	23
2.2 水化学的影响因素	23
2.2.1 水动力因素	24
2.2.2 微生物因素	24
2.2.3 人类活动因素	25
第 3 章 渗流水化学分析	28
3.1 水化学分析数据的列表方法	28
3.2 水化学分析数据的图示方法	29
3.2.1 单测点图示	29
3.2.2 多测点图示	32
3.2.3 变化趋势图示	37
3.2.4 特征值图示	40
3.3 水化学变量系列的分布特征及变换	43
3.3.1 系列的分布特征	43
3.3.2 变量的变换	47
3.4 水化学资料的多元统计分析	48
3.4.1 聚类分析	48
3.4.2 因子分析	50
3.4.3 对应分析	51
3.5 基于化学热力学原理的饱和指数模型及求解	53

3.5.1	若干基本概念	53
3.5.2	饱和指数模型	54
3.5.3	饱和指数模型的求解	57
3.6	水化学侵蚀作用分析与评价	63
3.6.1	侵蚀作用类型	63
3.6.2	幕后地下水析钙量估算	67
3.6.3	混凝土腐蚀综合测试与评价	68
3.6.4	混凝土腐蚀的影响因素分析	78
第4章	渗水析出物分析	81
4.1	析出物的基本特征	81
4.1.1	析出物的分布特征	81
4.1.2	析出物的物质组成	82
4.2	析出物的形成机理	85
4.3	析出物的检测方法	88
4.3.1	化学成分分析法	88
4.3.2	颗粒分析法	89
4.3.3	X射线衍射分析法	90
4.3.4	红外光谱分析法	91
4.3.5	扫描电镜分析法	92
4.3.6	其他分析法	92
4.4	析出物的潜在影响评价	93
4.4.1	坝基析出物对岩体渗透稳定性的影响	93
4.4.2	坝基析出物对基础帷幕体防渗效果的影响	98
4.4.3	坝体析出物对坝体结构耐久性的影响	99
4.4.4	析出物潜在影响综合评价流程	100
第5章	坝址渗流水化学监测	104
5.1	水化学监测网设计	104
5.1.1	关于水质取样点位	104
5.1.2	关于水质取样频度	106
5.1.3	关于水质化验指标	107
5.2	水化学部分水质指标的现场测量及要求	107
5.2.1	部分水质指标现场测量的必要性	107
5.2.2	部分水质指标的现场测量及相关要求	108
5.2.3	现场测量数据的初步分析	112
5.3	需要注意的几个问题	117

5.3.1 关于库水取样	117
5.3.2 关于水-岩作用效应	117
5.3.3 关于水质评价	118
第6章 渗流水化学监测的质量保证及质量控制	119
6.1 水样采集与保存的质量保证与质量控制	119
6.1.1 水样采集及要求	119
6.1.2 水样保存及要求	120
6.2 水质监测的实验室质量保证及质量控制	123
6.2.1 水质分析方法概述	123
6.2.2 分析误差及控制	126
6.3 水质监测数据的可靠性检查	128
6.3.1 阴、阳离子平衡检查	128
6.3.2 部分水质指标检查	129
6.3.3 碳酸平衡关系检查	130
参考文献	132
附录	134

第 1 章 渗流水化学基本组成、综合指标及其分类

坝址渗流水不是化学意义上的纯水,而是一种复杂的溶液,含有大量的作用剂和各种电解质盐类。因此,坝址渗流水自补给区向排泄区或排泄点(如幕后排水孔)的运移过程中,一方面不断地同与之相接触的固相介质(包括岩体及帷幕体等)发生物理化学反应;另一方面也不断地与环境之间发生物质与能量的交换,结果形成了坝址渗流特有的水化学特征,并具有显著的时效性。

本章主要介绍运行工况下坝址渗流水化学基本组成、若干反映水化学重要特性的综合指标以及数种在实际工作中常用的水化学分类方法。

1.1 水化学基本组成

水化学基本组成包括多个方面,即由水溶液中以离子态或以分子态形式存在的各种元素、溶解状气体成分、无机及有机络合物、微生物、胶体、稳定性及放射性同位素等组成。

水溶液中以离子态或以分子态形式存在的各种元素及其含量的变化,集中反映了水的矿化程度及导电性;溶解状气体的出现及其含量变化,综合揭示了水体所处的地球化学环境特征;稳定性及放射性同位素的出现及其衰减,示踪了水体的补给源以及水体的年龄;络合物是溶解状组分的一种存在形式,由一中心离子(一般是金属阳离子)和其周围的配位体(一般是阴离子或中性成分)以配位键的方式结合在一起的复杂缔合物(也称离子对),其存在形式及含量既与水溶液的浓度有关,也随水的 pH 而变化;微生物的存在形式及含量也从一个侧面反映了水体的地球化学环境以及受到污染的程度;而胶体是一种即使在显微镜下也观察不到的微小颗粒,但含有此类物质的水体具有 Tyndall 效应,当某元素以此类形式出现于水体中时,可使其含量显著增大。

水溶液中以上述不同形式存在的多元素及其组合,可伴随水流或不同部位间的浓度差发生空间位移。这样的过程称为元素的水文地球化学迁移,包含了水-岩(包括工程材料等)作用体系的物理化学条件和水介质的动态变化过程。水流系统中元素迁移的实际过程是难以直接观察的,但只要从研究区具体的地质及水文地质条件出发,综合分析各类实际资料,如岩性资料、水化学资料以及水的宏观动态(包括水位、流量等)资料等,就可以推断区内水溶液中不同元素的组合、成因及其迁移规律。

可见,渗流水的化学组成是复杂的,其形成及演变隐含着极为丰富的环境(如水环境、地质环境以及工程环境)信息。

1. 基本元素

应该说,某元素在水溶液中的含量,一方面与该元素在地壳中的平均含量(即丰度)有关;另一方面也与该元素所具有的化学性质有关,如易溶性、难溶性(可用水-岩分配系数表示)等。按照相对含量,可以把出现在渗流水溶液中的不同元素分为如下三类。

1) 宏量元素

宏量元素也称为常量元素,在地下水中分布最广、含量较高,一般在 10mg/L 以上。有关离子分别为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 。它们的摩尔质量和相应的电导率见表 1.1。可以把构成这些离子的元素分为两类:一类在地壳中含量较高且较易溶于水,如 Ca、Mg、Na、K;另一类在地壳中含量不高、但极易溶于水,如 Cl、S。

表 1.1 水溶液中宏量元素的摩尔质量和电导率

序号	组分	摩尔质量/(mg/mmol)	单位浓度/(mg/L) 电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	CO_3^{2-}	60.0094	2.82
2	HCO_3^-	61.0171	0.72
3	OH^-	17.0073	5.56
4	SO_4^{2-}	96.0636	1.54
5	Cl^-	35.4527	2.14
6	Ca^{2+}	40.0780	2.60
7	Mg^{2+}	24.3050	3.82
8	Na^+	22.9898	2.13
9	K^+	39.0983	1.84
10	CaCO_3	100.0874	—

另外需要指出,由于运行工况下坝址渗流场中地下水 pH 的变化显著区别于纯天然条件下的地下水,故前者中通常还含有一定量的可溶性 SiO_2 [也可写作 H_4SiO_4 或 $\text{Si}(\text{OH})_4$]。尽管 Si 元素在地壳中的含量很高,但在普遍呈弱酸性、中性至弱碱性的天然地下水中因其难溶于水而含量较低;然而在呈显著碱性化的坝基幕后地下水中因其溶解度的增大而使含量有所增大。

2) 微量元素

微量元素在地下水中分布较广,但含量不高,一般在 1~10mg/L。有关离子

有铁离子($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)、锰离子($\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$)、 NO_3^- 及 NH_4^+ 等。

3) 痕量元素

痕量元素在渗流水中分布不普遍且含量很低,一般低于 1mg/L 。有关离子有 F^- 、 Sr^{2+} 、 Br^- 等。

在日常的渗流水化学监测工作中,对于上述宏量元素、微量元素应进行检测,而对于痕量元素,除特殊要求之外,可不必进行化验。

2. 溶解状气体

天然条件下地下水中常见的气体成分包括 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4 以及 H_2S 气体等。坝址地下水中一般含有少量的 O_2 (包括 N_2)、 CO_2 和 H_2S 这三种溶解状气体。此类溶解状气体的存在,一方面可反映水体所处的地球化学环境;另一方面,对于某些化学反应具有促进作用,如含有一定量溶解状 CO_2 的水体对于碳酸盐类矿物的溶解能力以及表生环境下对于各类岩体的风化能力就会显著提高。

地下水中的溶解氧(dissolved oxygen, DO)多源于大气降水。DO 含量高,说明水体所处的环境有利于氧化作用的进行。

地下水中 CO_2 的来源:一是坝前库水,尤其是库底水,对于大中型水库,库底水多处于低温、高压状态,以致 CO_2 含量高于表层及浅层水,而库底水往往是坝基地下水最直接的补给源;二是大坝两岸非饱和带中有机质残骸的发酵作用以及植物的呼吸作用,不断产生 CO_2 并溶入流经此带的地下水中。另外,一定条件下区内地质体中有机质(如碳质页岩)的氧化也会产生此类溶解状气体。

地下水中若出现一定量的 H_2S 气体(伴随有臭鸡蛋味),其意义与 DO 相反,说明水体所处的环境有利于还原作用的进行。事实上, H_2S 正是一定条件下(如脱硫细菌的参与)多由 SO_4^{2-} 还原的产物,即由脱硫酸作用所致。

3. 络合物

已有的研究表明,地下水中的溶解状组分由游离离子(包括单一离子及络阴离子两部分)和络合物组成;通常的水化学分析结果只能得到某元素的分析浓度,而相关的游离离子及络合物的浓度是未知的。根据水化学分析结果,一般可采用基于化学热力学原理建立的平衡常数法进行求解。定量反映地下水中络合物的存在形式及相对含量,有助于解析水溶液与某些特定矿物(如碳酸盐类矿物)间的反应状态,如溶解-沉淀作用状态。

天然地下水中可存在数十种络合物^[1],见表 1.2。事实上,其中有一些并不非常见,而与上述宏量元素有关的络合物仅为 10 种左右,如 CaSO_4^0 、 MgSO_4^0 、 NaSO_4^- 、 KSO_4^- 、 CaHCO_3^+ 、 MgHCO_3^+ 、 NaHCO_3^0 、 CaCO_3^0 、 MgCO_3^0 、 NaCO_3^- 等。此类溶解状组分在水溶液中发生的化学反应可用质量作用定律描述。

地下水中络合物的存在形式及含量,既与水的化学组成及浓度有关,又与水的 pH 有关。如水的 $\text{pH} < 8.3$,表 1.2 中系列 3 所示的一类络合物可忽略不计;如 $\text{pH} > 10.3$,表 1.2 中系列 2 所示的一类络合物可忽略不计;而如果 $\text{pH} < 7.0$,则表 1.2 中系列 4 所示的一类络合物可忽略不计。

表 1.2 地下水中的络合物存在形式统计

系列编号	阴离子	络合物
1	SO_4^{2-}	CaSO_4^0 、 MgSO_4^0 、 NaSO_4^- 、 KSO_4^- 、 FeSO_4^0 、 AlSO_4^+ 、 $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 LiSO_4^- 、 NH_4SO_4^- 、 FeSO_4^+
2	HCO_3^-	CaHCO_3^+ 、 MgHCO_3^+ 、 NaHCO_3^0
3	CO_3^{2-}	CaCO_3^0 、 MgCO_3^0 、 NaCO_3^- 、 Na_2CO_3^0
4	OH^-	CaOH^+ 、 MgOH^+ 、 FeOH^+ 、 FeOH^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ 、 LiOH^0 、 SrOH^+ 、 BaOH^+ 、 AlOH^{2+} 、 AlOH^+ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
5	F^-	AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3^0 、 AlF_4^- 、 MgF^+
6	Cl^-	FeCl^{2+} 、 FeCl^+ 、 FeCl_3^0 、 NaCl^0 、 KCl^0
7	PO_4^{3-}	CaPO_4^0 、 CaHPO_4^0 、 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ 、 MgPO_4^- 、 $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$

4. 微生物

研究表明,一定环境下地下水系统中发生的氧化还原反应,有微生物的参与并起着催化的作用。尽管此类作用并不影响反应方向,但会显著地影响反应速率。例如,自然界中硫化物类矿物的氧化过程可以在没有任何微生物的参与下发生,但其氧化反应速率相当缓慢,此类反应属于纯化学氧化过程;但在微生物的参与下发生反应的速率则显著加快,此类反应属于生物氧化过程。

在上述反应中起着催化作用的微生物主要是细菌。按照需氧量,可把细菌分为:好氧菌,也称好气菌,在氧化环境下生存并繁殖;厌氧菌,也称厌气菌,在还原环境下生存并繁殖;兼性菌,对于环境的变化不敏感,即在氧化及还原的环境下均能生存并繁殖。按照所需的能源(营养物)种类,可把细菌分为:自养型菌,以无机碳(CO_2 及 HCO_3^-)作为繁殖所需的碳源;异养型菌,以有机质中的有机碳作为繁殖所需的碳源。地下水系统中存在的大多数细菌属于异养型菌,如反硝化菌、硫酸还原菌等。

细菌对于地下水系统中变价元素的地球化学行为也有着重要影响。铁细菌具有好气性,可利用水中亚铁而繁殖,在近中性水中发育;结果可把低价的铁、锰元素氧化成高价铁、锰化合物。地下水中溶解的铁主要以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的形式存在,此类化合物一般并不能直接被氧化,而是先经水解成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,再被氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。在此反应过程中,铁细菌起到催化的作用。

5. 胶体

凡颗粒半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 者称为胶体。它比离子和分子大,但比悬浮体小,总体上呈球形。水体中若含有此类物质则具有 Tyndall 效应,即存在光的散射现象。

归纳起来,胶体具有如下特性^[2]:①是物质以一定分散程度而存在的某一种状态,而不是一种特殊的物质。②存在两种特殊的形态,一种为憎水溶胶,另一种则为大分子溶液;在热力学上,前者通常不稳定,后者则相对稳定。③其结构由胶粒和胶团构成,而胶粒则由胶核和吸附层组成;由此决定了此类物质特有的分散度、不均匀性(多相)和聚集不稳定性。

地下水溶液中的胶体大多数带电。其中,带正电的胶体称为正胶体,如氢氧化物胶体等;而带负电的胶体则称为负胶体,如氧化物、硫化物、腐殖质胶体等(表 1.3)。

表 1.3 地下水溶液中常见的正负胶体

正胶体	负胶体	正胶体	负胶体
Fe(OH) ₃	SiO ₂	Ca(OH) ₂	硫化物
Al(OH) ₃	MnO ₂	CaCO ₃	黏土质
Ti(OH) ₄	有机酸	MgCO ₃	腐殖质

地下水溶液中胶体稳定与否的状态,既与聚集的稳定性程度有关,又与动力学有关。当胶体颗粒之间的间距比较大,以致双电层之间尚未重叠时,胶粒之间的排斥力几乎不发生作用,彼此之间以吸引为主;而当两个带电荷的胶粒相互靠近以致双电层部分重叠时,则在重叠部位溶质(离子)的浓度显著地增加,过剩的溶质具有的渗透压与胶粒间的静电斥力将阻止胶粒间的靠近,因此产生排斥作用。而当胶粒间相互凝聚时,必须克服一定的势垒,这是胶体能保持相对稳定的重要原因。但如果胶粒间的吸引效应足够抵消排斥而产生碰撞,将导致胶粒间发生聚合,并最终发生沉淀而析出。

影响胶体发生聚沉的因素包括:电解质的作用、胶体之间的作用、溶胶的浓度、溶液的 pH 和 Eh 以及环境因素(如温度和压力的变化)等。

6. 同位素

由定义可知,同位素指同一元素中质量数不同的各种原子,即原子序数相同、而质量数不同的各种原子。它们的化学性质几乎相同,在周期表中占据同一位置。自然界中的大多数元素都有同位素。同位素可分为两类:一类是稳定同位素,如 H、C、N、O、S 及 Si 等;另一类是放射性同位素,其核素的衰变主要包括三个

系列:U-系、U-Th 系与 Ac-系,它们的原始母核分别是 U-238、Th-232 和 U-235。

这里,仅讨论稳定同位素,且仅探讨 O、H 这两种同位素。因为这两种同位素是坝址渗流水化学相对重要的组成部分,尽管有关的分析数据还少有报道。

氧在自然界有三个同位素,即 ^{16}O 、 ^{17}O 及 ^{18}O ,其中 ^{16}O 与 ^{18}O 占整个氧相对丰度的 99.9%以上(表 1.4)。与坝址渗流水化学相关的自然界中氧同位素的分布特点见表 1.5。

表 1.4 自然界中氧同位素的相对丰度

同位素	原子量	相对丰度/%
^{16}O	15.9994	99.756
^{17}O	16.9991	0.039
^{18}O	17.9992	0.205

表 1.5 自然界中氧同位素的分布特征

物质	成分	氧同位素组成 $[\delta(^{18}\text{O})]/\text{‰}$
雨水	H_2O	-15~0
河、湖水	H_2O	-20~0
海水	H_2O	-1~1
沉积物	CaCO_3	20~30
	SiO_2	40~50
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等	10~20

关于水体中 ^{18}O 和 ^2H 这两种稳定同位素的含量,可以将平均海洋水标准(standard mean ocean water, SMOW)作为参照的标准。该标准提供了大气降水的合适标准,因为海洋是自然界中水文循环的归宿。Craig^[3]将其定义为

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW}} &= (1993.4 \pm 2.5) \times 10^{-6} \\ \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{SMOW}} &= (158 \pm 2) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (1.1)$$

随后,国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)准备了一个用做同位素标准的水样,称之为维也纳标准平均海水(Vienna standard mean ocean water, VSMOW),具有如下定义^[4]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{VSMOW}} &= (2005.2 \pm 0.45) \times 10^{-6} \\ \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}} &= (155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (1.2)$$

某水样中, ^{18}O 和 ^2H 一类稳定同位素的组成可用 $\delta(\text{‰})$ 表示,即

$$\delta(^{18}\text{O}) = \left[\frac{N(^{18}\text{O})/N(^{16}\text{O})_{\text{样品}}}{N(^{18}\text{O})/N(^{16}\text{O})_{\text{样品}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1.3)$$

$$\delta(^2\text{H}) = \left[\frac{N(^2\text{H})/N(^1\text{H})_{\text{样品}}}{N(^2\text{H})/N(^1\text{H})_{\text{样品}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1.4)$$

将陆地上降水中的 $\delta(^{18}\text{O})$ 和 $\delta(^2\text{H})$ 的关系表示在坐标系中,可得到它们之间具有如下线性关系:

$$\delta(^2\text{H}) = 8\delta(^{18}\text{O}) + 10 \quad (1.5)$$

式(1.5)即为著名的降水线。

在实际工作中,可用同位素质谱仪对样品中的上述稳定同位素加以测定。在进行水样中 ^{18}O 的测定时,首先使水与 CO_2 之间达到平衡态,然后分析 CO_2 。为保证水与 CO_2 之间的快速交换,应使水的 $\text{pH} < 4.5$ 。此时,可用与水处于平衡状态的 CO_2 的值求得水样中 $\delta(^{18}\text{O})$ 的值。已有的研究表明,与水保持平衡状态的 CO_2 富集了大约41.2‰的 ^{18}O , CO_2 与 H_2O 之间的分馏系数为1.0412(平均值)。在进行水样中 ^2H 测定时,作为传统方法,先用锌将水还原为氢元素,然后进行水中 ^2H 的测定。目前,已出现了一种新方法,即利用铂粉做催化剂进行 H_2 和 H_2O 之间的交换。由于采用此方法可将所有的水还原且所有的氢均转化为氢气,故没有发生同位素的分馏。因此,用此新方法测定的 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 之值,无需备样做技术校正。

需要指出,氢氧化物与水之间的 ^{18}O 和 ^2H 同位素分馏是很显著的,但由于大部分氢氧化物与水之间的反应只是发生在高 pH 的条件下,因此很难进行观测。然而,由于受到大坝及基础帷幕工程的影响,坝址渗流场内地下水普遍呈碱性化(同补给源相比较),甚至局部呈强碱性,如坝基帷幕体后。形成基础帷幕体的普通水泥材料中, CaO 和 SiO_2 是其主要成分,与水化合后可形成一系列的 Ca-Si 的氢氧化物。而此类氢氧化物均具有一定的溶解性,其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解性更好一些。由此,可在一定范围(如幕后)内形成高 pH 的地下水。

根据已有的研究, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的离解常数为 $10^{-5.02}$,当其与水溶液处于饱和状态时,有 $\text{pH} = 12.52$ 。在这样的水溶液中,很可能在相对丰富的 OH^- 和 H_2O 之间发生比较强烈的同位素分馏,从而影响该部位地下水的同位素组成。可见,在诸如坝基幕后局部呈强碱性的地下水中的 ^{18}O 含量可能要相对丰富于纯天然条件下的地下水。

研究坝址地下水中诸如 ^{18}O 和 ^2H 一类同位素的分布特征至少具有如下两个方面的意义:一是有助于探讨区内地下水的补给源以及所具有的水动力特征;二是有助于揭示水-岩系列(包括工程材料)间相互作用过程中元素的交换。

综上所述表明,运行工况下水-岩-坝(还包括基础帷幕体)三者之间的相互作用不仅改变了区内地下水的常规水化学特征,而且也具有复杂的同位素效应。

1.2 水化学综合指标

1. pH

天然水体中一定比例的水分子(H_2O)可发生如下离解反应:



实际上,水中的 H^+ 具有多种存在形式,如 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 等,其浓度 m_{H^+} 或活度 $[\text{H}^+]$ 代表了上述类型离子的总和。其平衡表达式为

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1.7)$$

式中: K_w 为水的离解平衡常数,随温度和压力而变化,见表 1.6。可见, K_w 的变化与温度更密切些。

表 1.6 水的离解平衡常数统计

温度 $T/^\circ\text{C}$	压力 P/bar	$\lg K_w$
0	1	-14.93
10	1	-14.53
20	1	-14.17
25	1	-14.00
25	200	-13.92
25	400	-13.84
30	1	-13.83
50	1	-13.26

注:1bar=10⁵Pa。

水的 pH 可定义为

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (1.8)$$

在标准状态下(即 25 $^\circ\text{C}$, 1bar)中性水中 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 之间具有如下平衡关系:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} \quad (1.9)$$

即在标准状态下,中性水具有: $K_w = 10^{-14}$ 、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ 以及 $\text{pH} = 7$ 。显然,若有 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ [$\text{pH} < -\lg(K_w)/2$], 称水溶液呈酸性;反之,若有 $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ [$\text{pH} > -\lg(K_w)/2$], 则称水溶液呈碱性。在实际工作中可根据水的 pH 大小进行分类。

水的 pH 不仅反映水溶液的酸碱性,也在一定程度上反映化学元素在水溶液中的存在形式以及受到迁移的难易程度。水的 pH 变化受多因素的影响,尤其是

对水环境的变化有着敏感的反应,如温度、压力(特别是 CO_2 等气体的分压)等,因此宜在现场进行原位测量。

需要指出的是,自然界中由于对水的 pH 变化具有缓冲作用(buffering)的碳酸类物质广泛存在,水体的 pH 多在 6.0~8.0。然而,由于受到某种因素的影响,局部水体的 pH 可能呈现异常变化。即当碱化作用强度大于酸化作用强度时,水的 pH 可能大于 8.0,甚至达到 10.0 或以上;反之,当酸化作用强度大于碱化作用强度时,水的 pH 可能小于 6.0,甚至更低。总之,天然水溶液的 pH 是由水中溶解的酸性物质(如 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 和 HCl 等)和碱性物质(如 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O 等)的酸碱度及有效离子浓度(活度)控制的。

运行工况下,坝址局部渗漏水呈碱化,多与大坝工程有关。例如,坝踵帷幕体后渗漏水多呈碱化,即与上游侧帷幕体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一类水泥水化产物的溶出有关,而幕后滞缓的水动力特征亦有利于幕后渗透水的碱化。

运行工况下,坝址局部渗漏水也可能呈酸化,多与地质条件有关。例如,浙江湖南镇大坝左岸观 16 孔位地下水多年来呈现明显的酸性, $\text{pH}=3.46\sim 4.28$ (1992~1999 年);对区内的岩性鉴定,得出流纹斑岩体中含有呈零星分布的黄铁矿晶体。又如,福建街面水电站大坝坝后流经量水堰的渗漏水也呈酸性, $\text{pH}=3.3\sim 3.5$ (2008~2015 年),而位于该坝址右岸下游侧的尾水支洞渗透水的 pH 更低一些,在 2.7~3.0;经对区内的岩性鉴定,得出区内石英砂岩中也含有呈零星分布的黄铁矿晶体。显然,上述两个水电站坝址局部渗透水的显著酸化与区内地质体中所含的硫化物于表生环境下的风化溶解作用有关。

作为硫化物系列之一,黄铁矿多以肉眼不易察觉的细分散颗粒赋存于岩体中,呈细小球粒状晶体,如图 1.1 所示。在表生环境下,此类矿物是不稳定的,易发生风化溶解作用,从而导致区内水体的酸化。有关化学反应包括如下三个步骤:

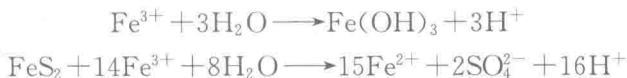
(1) 黄铁矿氧化的产酸过程。



(2) 低价铁的氧化过程。



(3) 高价铁的水解过程。



由上述最后一反应式可知,在 Fe^{3+} 作为氧化剂的参与下,1mol FeS_2 的氧化,在水中可分别产生 2mol SO_4^{2-} 和 16mol H^+ ,从而使水变为 SO_4^{2-} 含量高的酸性