



生物固锰除锰机理与工程技术

国际水协第五届世界水大会筹备委员会 组织编写
建设部科学技术司
张杰 李冬 杨宏 陈立学 高洁 著 戴镇生 审

中国建筑工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

生物固锰除锰机理与工程技术

国际水协第五届世界水大会筹备委员会 组织编写
建设部科学技术司

张杰 李冬 杨宏 陈立学 高洁 著

戴镇生 审



中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

生物固锰除锰机理与工程技术/国际水协第五届世界
水大会筹备委员会, 建设部科学技术司组织编写, 张杰
等著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2004

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

ISBN 7-112-07077-5

I. 生... II. ①国... ②建... ③张... III. 水处理
IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 133919 号

本书总结了作者 20 年来关于生物固锰除锰机理与工程技术的研究成果和工程实践。从生物固锰除锰理论的确立, 直至地下水生物除铁除锰水厂设计与运行管理的成套技术的提出, 展现了地下水除铁除锰的现代观。

本书共分 8 章。第 1 章绪论, 介绍地下水中铁、锰来源与变迁, 含铁、锰地下水的特性及对生活与生产的危害。第 2 章和第 3 章概要介绍了地下水传统除铁除锰理论与技术。第 4 章总结了近年来国内外对空气氧化除锰的探索。第 5 章至第 7 章阐明生物固锰除锰机理、生物除铁除锰技术的创建及铁、锰氧化细菌的微生物学研究。第 8 章介绍作者主持下的以生物除铁除锰技术建立的水厂实例。

责任编辑: 俞辉群

责任设计: 郑秋菊

责任校对: 李志瑛 刘玉英

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

生物固锰除锰机理与工程技术

国际水协第五届世界水大会筹备委员会 组织编写
建设部科学技术司

张杰 李冬 杨宏 陈立学 高洁 著
戴镇生 审

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

新华书店经销

北京市密东印刷有限公司印刷

*

开本: 880 × 1230 毫米 1/16 印张: 16 字数: 400 千字

2005 年 4 月第一版 2005 年 4 月第一次印刷

印数: 1—2000 册 定价: 45.00 元

ISBN 7-112-07077-5

TU · 6310 (13031)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

前 言

地下水澄清透明，清凉可口，不但是工业生产的可靠水源，更是人们首选的优质饮用水。从古至今一直是人类居住区的重要水源。我国年供水量中地下水约占 1/3，随着工业生产和城市化进程的加快，人类对于地下水的依赖程度还会不断地加大。然而，某些地区地下水在地下径流的过程中溶解了 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子，破坏了地下水的优良品质，因此而产生的异味、着色都使人难以忍受，甚至影响工业生产和危害人类健康。所以，地下水除铁除锰技术是水质工程界一个长期的科研课题。

19 世纪末，人们就发现含铁地下水经曝气后能将铁去除。一百多年来，尤其是近 30 年来，除铁机理和工程应用技术都得到了长足的发展，以接触氧化除铁为代表的多种除铁工艺在生产实际中得到了广泛应用。然而，地下水中 Mn^{2+} 离子的存在和危害却迟后到 20 世纪 50 年代才被学者所关注。除锰难的问题一直困扰着世界各国的水质工程师长达半个多世纪。这期间，几乎所有的研究都围绕强氧化剂氧化、碱化氧化、催化氧化等化学氧化机制，然而却得不到实用的技术和满意的除锰效果。

1985 年，中国市政工程东北设计研究院在沈阳市微污染地下水的净化实验中发现滤池中的铁细菌很发达，该滤池对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子都有良好的去除效果。因此，推测 Mn^{2+} 的去除与滤层内的生物氧化有关。此后，课题组经过 10 年的不懈努力，明晰了铁、锰在该滤层的去除机制，并于 1996 年在专业期刊——《给水排水》上发表了《生物固锰除锰技术的确立》等多篇论文，提出了生物固锰除锰机理及其工程应用技术。在该理论与技术的指导下，近年来我们成功地设计和运行了沈阳市经济开发区生物除铁除锰水厂 ($12 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$)，佳木斯生物除铁除锰水厂 ($20 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$)、黑龙江省兰西镇生物除铁除锰水厂 ($1.5 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$) 等多座示范工程。实际生产滤池出水中 Mn^{2+} 的含量为 0.05mg/L ，优于我国饮用水水质标准 (0.1mg/L)，同时对铁的去除比传统的接触氧化法更为有效。至此，从理论到实践彻底解决了地下水除锰的难题并在该领域占据了国际领先地位（“八五”攻关课题“生物固锰除锰技术”鉴定会结论）。

为将这一有完全自主知识产权的原创性研究成果和工程应用技术系统地介绍给从事给水排水、水资源及其相关专业的广大读者。特撰写一本专著《生物固锰除锰机理与工程技术》，全书共分 8 章。第 1 章绪论，介绍地下水中铁、锰来源与变迁，含铁、锰地下水的特性及对生活与生产的危害。第 2 章和第 3 章重点地总结了传统除铁除锰理论与技术。第 4 章总结了近年来国内外对空气氧化除锰的探索，其中包括哈尔滨工业大学李圭白先生和中国市政工程东北设计研究院卓有成效的工作。第 5 章阐明生物固锰除锰机理和生物除铁除锰技术的创建。以翔实的自然地下水除铁除锰试验数据和众多实际工程的生产实践，明确了在空气接触氧化滤层中， Mn^{2+} 的氧化是生物氧化。所谓除锰滤层的成熟是在滤料表面和滤层中，以铁、锰氧化细菌为主的微生物群系增殖并达到平衡的过程。 Mn^{2+} 氧化的催化剂不是铁的氧化物 ($\gamma\text{-FeOOH}$)，也不是锰的氧化物 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ 和 Mn_3O_4) 等化学接触触媒，而是铁、锰氧化细菌的胞外酶。锰首先黏附在细胞表面，然后在胞外酶的催化下氧化成 Mn^{4+} 并截留于滤层中。此前，国内外采用空气接触氧化除铁工艺的除铁除锰水厂之所以只能使滤后水总铁达到饮用水标准而对锰的去除几乎没有效果或效果不大，其根本原因就是误认为锰的氧化与铁的接触氧化一样是化学接触氧化，追求 DO 和 pH 等工艺条件，以促成除锰滤层的成熟，而没有进行滤层的生物接种和培养来促进生物滤层的成熟。在明确了除锰机理是生物固锰除锰机制后，空气接触氧化除锰的难题就迎刃而解了。第 6 章介绍铁、锰氧化细菌的分离，除锰菌的活性定位和习性。第 7 章详尽地介绍了生物除铁除锰工艺成套技术和以弱曝气生物滤池为主体的生物除铁除锰水厂的设计运行方案与参数。第 8 章介绍沈阳、佳木斯、兰西、东丰生物除铁除锰水厂的示范工程。生产运行的实绩表明，以生物固锰除锰理论指导的生物除铁除

锰工程技术具有优异的除铁除锰能力，一改除铁除锰水厂只能除铁不能除锰的困状，并以工程经济技术分析的手法评价生物除铁除锰流程较传统工艺流程节省基建费用 30%，运行费用 20%。

本书是中国市政工程东北设计研究院、东北各地除铁除锰水厂、哈尔滨工业大学、北京工业大学等单位产、学、研相结合的结果。是以张杰院士为首的“生物固锰除锰机理与工程技术研究”项目组多年成果的结晶。

本书第 1 章由李冬、高洁撰写，第 2 至第 4 章由张杰、李冬、高洁撰写，第 5 章由李冬、张杰撰写，第 6 章由李冬、杨宏、高洁撰写，第 7 章由李冬、张杰撰写，第 8 章由张杰、李冬、陈立学撰写。

在此书稿完成并将出版之际，向参加过生物固锰除锰实际试验的韩玉花、刘德明、卜恩云、徐爱军、杨维娟、陶子顺、赵丹丹、刘海臣等同志致谢；向大力支持过该项目的车书剑、聂梅生、林生、张守惠等领导致谢；向所有参加过生物除铁除锰水厂设计与运行的同志们致谢！

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 我国地下水资源与利用状况	1
1.1.1 我国的水资源	1
1.1.2 地下水资源的分布与开发	1
1.2 地下水的物理、化学特性	3
1.2.1 地下水的物理性质	4
1.2.2 地下水的化学性质	4
1.2.3 地下水环境背景值的形成	5
1.3 地下水污染	6
1.3.1 地下水污染的含义	6
1.3.2 地下水污染源及途径	7
1.3.3 地下水污染状况	7
1.3.4 地下水污染的特点	8
1.3.5 地下水系统中污染物的迁移、转化与自净	8
1.4 含铁、锰地下水的特性	10
1.4.1 自然界中铁、锰的存在及性质	10
1.4.2 铁、锰离子的水化学效应	11
1.4.3 微生物与铁、锰元素的循环	12
1.4.4 地下水中铁、锰的来源	14
1.4.5 含铁、锰地下水的分布	16
1.5 铁、锰与人类健康和工业生产	17
1.5.1 铁的生理功能	17
1.5.2 锰的生理功能	20
1.5.3 含铁、锰水对生活 and 工业生产的危害	22
1.5.4 生活饮用水与工业用水中铁、锰的浓度标准	24
1.6 地下水除铁除锰技术发展历程和趋势	25
1.6.1 地下水除铁技术发展历程	25
1.6.2 地下水除锰技术发展历程	26
1.6.3 国外除铁除锰技术的发展	27
1.6.4 除铁除锰技术的发展趋势	27
第2章 传统地下水除铁技术	29
2.1 空气氧化除铁法	29
2.1.1 空气氧化除铁法的基本流程	29
2.1.2 Fe^{2+} 的空气氧化速度	30
2.1.3 Fe^{2+} 氧化产物——氢氧化铁性状	34
2.1.4 空气氧化除铁流程的设计特点	37

2.2 氯氧化除铁法	38
2.2.1 氯对 Fe^{2+} 的氧化	38
2.2.2 投氯量的确定	40
2.2.3 氯氧化除铁法的工艺流程	41
2.3 接触氧化除铁法	44
2.3.1 接触氧化除铁的基本概念	44
2.3.2 接触氧化除铁法的基本流程与特点	45
2.3.3 接触氧化除铁触媒	47
2.3.4 FeOOH 的结构形态	52
2.3.5 接触氧化除铁的机制	62
2.3.6 接触氧化除铁工艺的设计与运行要点	64
2.3.7 接触过滤法在除铁工艺技术中的位置	70
第3章 传统地下水除锰技术	72
3.1 氯接触氧化过滤除锰	73
3.1.1 锰的氧化去除机制	73
3.1.2 确定投氯量的模型实验	73
3.1.3 高 NH_4^+ -N 含铁、锰地下水投氯量实验	76
3.1.4 氯接触氧化过滤除锰生产装置在运行中应注意的问题	78
3.1.5 锰氧化触媒的形态	79
3.1.6 氯接触氧化过滤除锰的评价	80
3.2 碱化除锰	81
3.3 光化学氧化除锰	82
3.4 KMnO_4 氧化除锰	85
3.5 除铁与除锰流程组合	85
3.6 除铁除锰与氧化还原电位	87
3.6.1 氧化还原电位 (ORP)	87
3.6.2 与除铁除锰相关的氧化还原系	88
第4章 空气接触氧化除锰工艺的探求	94
4.1 空氧接触氧化除锰 (高井雄的研究成果)	94
4.1.1 实验装置和方法	94
4.1.2 实验结果	94
4.1.3 除锰机理的探求	97
4.1.4 小结	98
4.2 锰质活性滤膜理论 (哈尔滨工业大学李圭白先生研究成果)	99
4.2.1 哈尔滨平房区除铁设备	99
4.2.2 “锰质滤膜”理论	101
4.3 除铁除锰工艺的探索和工程实践 (中国市政工程东北设计研究院的研究成果)	103
4.3.1 沈阳市李官卜水源微污染地下水深度处理实验	103
4.3.2 鞍山大赵台水厂除铁除锰实验	107
4.4 地下水除铁除锰现代观	107

第 5 章 生物固锰除锰技术的理论研究	108
5.1 除锰滤池中生物量与 Mn^{2+} 的氧化去除效率的研究	108
5.1.1 模拟滤柱过滤实验	108
5.1.2 生产性实验	110
5.1.3 实验室的培养基实验	110
5.1.4 分析与讨论	111
5.2 滤层生物活性来源的验证实验	114
5.2.1 实验材料与方法	114
5.2.2 结果与讨论	115
5.3 生物滤层滤料的活性分析	117
5.3.1 实验材料	117
5.3.2 实验方法	117
5.3.3 结果和讨论	118
5.4 铁、锰在同一生物滤层中去除的实验研究	119
5.4.1 鞍山大赵台水厂滤柱实验	120
5.4.2 抚顺开发区除铁除锰水厂生产运行实验	124
5.4.3 长春市双阳区水厂成熟滤柱实验	125
5.5 生物滤层铁、锰同时去除的规律探讨	126
5.5.1 实验材料与方法	126
5.5.2 结果与分析	127
5.6 滤层中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子氧化还原的动态研究	129
5.6.1 无 Fe^{2+} 含锰地下水成熟生物滤层过滤实验	129
5.6.2 无 Fe^{2+} 水的生物滤层培养实验	130
5.6.3 自然地下水培养实验	132
5.7 生物滤层与无菌滤层的除铁差异实验研究	133
5.7.1 生物滤层与无菌滤层的除铁效果实验	133
5.7.2 铁的生物氧化和非生物氧化所产生的铁泥的性状	134
5.8 生物固锰除锰理论的确立	136
第 6 章 生物除铁除锰工艺的微生物学研究	137
6.1 自然界的铁、锰氧化、还原细菌	137
6.2 自然界中的铁、锰氧化和还原	137
6.3 铁、锰氧化还原细菌的分类	139
6.4 铁、锰氧化还原细菌的生理学	145
6.4.1 代表性的铁、锰氧化细菌 (属)	145
6.4.2 从水厂分离到的铁、锰氧化细菌	146
6.5 细菌氧化铁、锰的机理	150
6.5.1 生物氧化的类型	150
6.5.2 细菌氧化 Fe^{2+} 的机理	151
6.5.3 细菌氧化 Mn^{2+} 的机理	152
6.6 铁、锰氧化细菌的酶学研究	153
6.6.1 细菌的生物催化剂——酶	153
6.6.2 铁、锰氧化还原酶 (系)	155

6.7 生物除铁除锰滤池	156
6.7.1 滤料缝隙中的铁泥及其作用	157
6.7.2 滤料上的生物膜及其特点	157
6.7.3 滤层中生物量及其分布规律	162
6.7.4 滤层中生物活性的变化规律	164
6.7.5 滤层内的菌群形态	166
6.7.6 铁、锰离子对亚硝化和硝化反应的不同效应	167
6.8 生物滤层中锰去除反应动力学研究	169
6.8.1 生物除铁除锰动力学基础	169
6.8.2 滤层内锰去除反应动力学分析	170
6.8.3 滤层内锰去除反应动力学模型假设	171
6.8.4 实验验证	172
6.9 微生物固定化技术	175
6.9.1 微生物固定化过程	175
6.9.2 影响微生物固定的重要因素	177
6.9.3 生物除铁除锰滤池中的微生物固定技术	177
第7章 生物固锰除锰理论工程应用技术研究	179
7.1 曝气溶氧的实验研究	179
7.1.1 生物氧化除铁、除锰的需氧量	179
7.1.2 生物除铁除锰滤层需氧量的测定	180
7.1.3 曝气装置	182
7.1.4 工程应用	185
7.2 生物除铁除锰滤池不同过滤方式的实验研究	185
7.2.1 实验材料	186
7.2.2 实验方法与结果	186
7.3 生物滤层结构	188
7.3.1 均质滤料和级配滤料	188
7.3.2 不同材质滤料生物滤层除铁除锰效能比较	190
7.3.3 软质滤料	192
7.3.4 天然轻质页岩	193
7.3.5 双层滤料	193
7.4 除铁、除锰生物滤层的建立	194
7.4.1 贫营养微生物的生态特性	194
7.4.2 细菌的选择和接种	195
7.4.3 培养过程的调控	195
7.4.4 其他参数的调控	197
7.4.5 生物除铁除锰滤层培养范例	198
7.4.6 建立生物除铁除锰滤层的总结	201
7.5 生物除铁除锰水厂的设计与运行	202
7.5.1 含铁含锰地下水供水系统的总体布局	202
7.5.2 生物除铁除锰水厂标准流程	203
7.5.3 单体构筑物设计参数	203

7.5.4 生物除铁除锰水厂的维护和管理	206
7.6 生物除铁除锰工艺与锰质滤膜接触氧化除锰工艺的比较	206
7.6.1 工艺流程的比较	206
7.6.2 铁、锰氧化机制的比较	207
7.6.3 去除效果的比较	207
7.6.4 对微污染地下水的适应性	208
7.6.5 经济性	208
第8章 生物固锰除锰机理在工程中的应用	209
8.1 沈阳经济开发区生物除铁除锰水厂的设计	209
8.1.1 供水水源与原水水质	209
8.1.2 生物除铁除锰水厂的工艺设计	209
8.1.3 生物除铁除锰滤池的接种培养与成熟	213
8.1.4 生物除铁除锰滤池的正常运行	214
8.1.5 讨论	215
8.1.6 结论	216
8.2 兰西镇生物除铁除锰水厂	216
8.2.1 水厂设计规模与供水水源	216
8.2.2 取水形式与净水厂位置	217
8.2.3 除铁除锰工艺方案的选择	217
8.2.4 净水厂设计	218
8.2.5 滤池接种、培养与运行	221
8.2.6 讨论与分析	222
8.3 佳木斯江北大型地下水生物除铁除锰工程	223
8.3.1 城市概况	223
8.3.2 水源的选择	223
8.3.3 净水厂设计	225
8.4 东丰县第二水厂	228
8.4.1 东丰县城市与水资源概况	228
8.4.2 第二水厂扩建工程	228
8.5 生物除铁除锰技术工程应用的总结	231
8.5.1 原水水质与滤池的成熟期	231
8.5.2 净化工艺流程	233
8.6 生物除铁除锰技术展望	234
主题词索引	235
主要参考文献	239

第 1 章 绪 论

1.1 我国地下水资源与利用状况

1.1.1 我国的水资源

从太空上看,我们所居住的地球是一个极为秀丽的蔚蓝色大水球。水覆盖了地球表面的 70%。全球拥有 $14 \times 10^8 \text{ km}^3$ 的水量,其中海水占 97%,淡水仅占 3%。在淡水贮量中两极冰雪、深层地下水占绝大部分,所以能为人类活动所利用、参与河川和地下径流循环的淡水不足淡水总量的 0.1%,大约只有 40 多万亿立方米。我国幅员辽阔,水资源比较丰富,其总量为 2.8 万亿立方米,位居世界的第 4 位,但由于人口众多,人均水资源拥有量仅为 $2220 \text{ m}^3/\text{a}$,占世界人均占有量的 31%,位居世界第 88 位。如果按耕地平均拥有的水资源量计算,我国更属于水资源贫乏的国家,已被列为世界 12 个贫水国家之一。同时,我国的年平均降水量明显低于世界和亚洲的年平均值。我国大陆年平均降水深 648mm,而全球陆地平均降水深为 834mm,亚洲为 740mm。另外,我国的水资源分布极不均匀,与人口、耕地、矿产资源的分布不相匹配。据报道我国 660 个建制市中有 400 个城市缺水,其中严重缺水城市有 108 个。尤其是我国北方地区,缺水问题一直制约着地区经济的快速发展。

除上述水资源本身量少、分布不均以外,由于工业发展所带来的环境污染并由此而引发的水污染现象,也使我国的水资源短缺问题雪上加霜。工业革命以来的 200 年间,特别是近几十年来,科学技术的飞速发展在给人类创造巨大物质财富的同时,对地球环境也产生了前所未有的影响。人类对自然资源的开发强度随着科学技术的发展、人口的剧增而迅速增大。矿产资源枯竭、生物多样性丧失、地区性环境污染和全球性污染物扩散等给人类生存的地球环境蒙上了层层阴影。对我国饮用水水质普查结果表明,仅有 30% 的饮用水水质符合卫生标准,有 65% 以上的人的饮用水源受到污染。在我国的主要江、河、湖等水域,如长江、黄河、淮河、海河、辽河、松花江、黄浦江、沱江、巢湖、滇池和太湖等已检出数百种有机物或被报道已经受到严重的有机污染,其中有些是致癌、致畸和致突变的有机污染物。

此外,水资源的浪费现象及利用率不高也极为严重。仅以农业为例,我国农业灌溉大多采用漫灌的形式,多数地区保持传统的灌溉方式,灌溉定额居高不下,华北还有许多地区毛灌溉定额维持在 $400 \sim 600 \text{ m}^3/(\text{亩} \cdot \text{a})$,西北内陆盆地甚至高达 $700 \sim 1000 \text{ m}^3/(\text{亩} \cdot \text{a})$,大水漫灌,有效利用率平均只有 30% ~ 40%,远远低于发达国家(70% 以上)的水平。

水资源是地球上惟一可更新的资源,是人类赖以生存的最重要的自然资源之一,也是国民经济发展所不可替代的战略资源。我国水资源短缺、污染、浪费等状况若得不到很好地解决,水资源必将成为制约我国经济发展的瓶颈。

1.1.2 地下水资源的分布与开发

地下水是水资源的重要组成部分,是指贮存于地下含水层中的水体。主要由大气降水和河流下渗补给。世界人口的 1/3 (约有 20 亿人) 依赖地下水的供给:美国有 40% ~ 50% 的人口以地下水为主要的饮用水源;在非洲的一些国家,如毛里塔尼亚,80% 的用水需要依赖于地下水;有些地区的居民用水(尤其是欧洲)甚至完全依赖于地下水。

在我国的水资源中，地下水资源占有举足轻重的地位，由于其分布广、水质好、不易被污染，调蓄能力强、供水保证程度高，正被越来越广泛地开发和利用，如图 1-1 和图 1-2。



图 1-1 我国地下水水资源分布图



图 1-2 我国地下水开采情况图

图 1-1, 1-2 选自中国地质环境监测院的中国地质环境监测信息 (2002 年)

尤其在我国北方干旱、半干旱地区的许多城市和山区,地下水正逐日发展成为重要的甚至是惟一的供水水源。据中国水资源公报(2002)统计,我国可更新地下淡水资源量为 $8700 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 微咸水 $200 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$; 地下淡水可开采资源量为 $2900 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 微咸水可开采资源量为 $130 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 占我国水资源总量的 31%。目前我国所开发利用的地下水主要是以孔隙水、岩溶水、裂隙水为主。我国自然条件的地区差异导致地下水资源分布的地区差异。地下水资源分布与降水的区域变化规律一致, 即南方水资源丰富, 北方水资源贫乏。约占全国总面积 60% 的北方 15 个省、自治区、直辖市的地下水补给资源约为 $2600 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 仅占全国的 30%。而占全国面积 40% 的南方地区地下水补给资源量为 $6100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 约占全国的 70%。特别是约占全国面积 1/3 的西北地区的地下水补给资源和可开采资源分别为 $1125 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 、 $430 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 各占全国地下水补给资源量和可开采资源量的 13%。东南及中南地区面积仅占全国的 13%, 而地下水补给资源量却为 $2600 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 占全国的 30%。受我国水资源及人口分布、经济发达程度、开采条件等诸多因素的影响, 各地的人均、亩均地下水资源占有量存在较大差异。其中华北、东北占有量最小, 人均地下水天然资源占有量分别为 351 m^3 和 545 m^3 , 亩均地下水资源量分别为 228 m^3 和 219 m^3 。东南和中南地下水占有量仅高于华北和东北。地下水资源占有量最高的是西南和西北, 西南人均地下水资源占有量为全国平均水平的 2 倍, 亩均地下水天然资源占有量为全国平均水平的 2.7 倍。人均、亩均地下水资源平均占有量的差异对各地经济发展有着至关重要的制约作用。

我国城市特别是北方城市地下水资源供需矛盾尤为突出。目前, 全国有近 400 个城市开采地下水作为城市供水水源。据不完全统计, 其中以地下水水源作为主要供水水源的城市超过 60 个, 如石家庄、太原、沈阳、济南、海口、西安、西宁、银川、乌鲁木齐、拉萨等, 其中呼和浩特市地下水是城市的惟一供水水源, 而铁岭、锦州等城市的地下水的供水比例也均超过 80%。地下水是北方地区的重要供水水源, 在城市生活和工业用水中地下水占 80%~90%。农业用水中地下水平均占 38% 左右, 其中河北省占 75%, 陕西和河南都在 50% 以上。甘肃全省有 84.1% 的县城供水水源为地下水。山东省城镇工业及生活用水中地下水供水比例高达 95% 以上。在河南省 17 个省辖市中有 14 个城市地下水的供水比例超过 50%。由于西北地区降水量普遍较小, 地表水系极不发达, 所以工业和生活用水绝大部分取自地下水。北方地区的城市地下水开采强度普遍偏高, 河北省高达 126%, 北京 109.38%, 其他省(区、市)都在 70% 以上。部分城市由于缺乏科学合理的开采布局和调蓄, 各地区开采程度很不平衡, 使得有限的地下水资源无法得到充分的开发利用, 造成有些地区严重超采, 引起水位下降与地面沉降、地面坍塌、海水入侵、湿地破坏、水质污染等一系列严重后果。而有些地区地下水资源尚未得到合理的开发和利用, 如广西的安宁、玉林等城市, 地下水开采量仅占其可采量的 15% 左右; 长沙、岳阳、昆明、南宁等地地下水供水比例均在 20% 以下; 而珠江三角洲和闽南三角洲, 由于地表水资源丰富, 地下水作为辅助供水水源, 供水量仅占总供水量的 3%。

随着我国经济的迅速发展及人民生活水平的不断提高, 工农业及生活用水的需求量将逐年增加, 这对我国部分地区特别是北方地区的大中城市本已十分严峻的水资源供需形势将会带来更大的压力。水资源已经成为影响当地经济发展的一个主要制约因素。地下水越来越引起人们的关注, 到目前为止, 我国已在多处缺水地区找到了地下水。如中国地质大学核磁共振找水科研组, 利用核磁共振技术, 已在湖北等 9 省(区)的缺水地区找到了地下水; 1999 年在内蒙古的沙漠花岗岩的裂隙中找到了地下水; 2001 年在淡水奇缺的塔里木地区也探测到了大量的地下淡水。

1.2 地下水的物理、化学特性

地下水包括埋藏于地壳、岩石及土壤中的吸着水、薄膜水、毛细管水或潜流等。地下水活动是地球化学作用的动力, 反之, 地下水化学成分的形成也取决于地球化学的基本作用。这些作用包括溶滤作用、浓缩作用、混合作用、阳离子交替吸附作用和生物化学作用等。

1.2.1 地下水的物理性质

地下水的物理性质一般是指温度、颜色、透明度、嗅、味、比重、导电性、放射性等。

1. 温度

地下水的温度变化主要是受气温和地温的影响，尤其是地温。由于气温和地温差异使各地区的地下水温相差很大，在寒带和终年积雪的高山地带（冻土地区），浅层地下水的温度最低可达-5℃，北京的浅层地下水的温度在12~16℃，上海第二、三承压含水层的水温为20℃左右，而在新火山活动的局部地区地下水水温则很高，甚至可以超过100℃。按照地下水的水温可以将地下水分为以下各类，见表1-1。冷水很适于作冷却机器和空调降温的水源；而热水则是廉价的能源，可用于取暖、发电和医疗。

地下水按水温分类表					表 1-1
地下水类型	过冷水	冷水	温水	热水	过热水
水温（℃）	<0	0~20	20~42	42~100	>100

2. 颜色

地下水一般是无色的，当含有过量的某些离子成分、悬浮物和胶体物质时，就会出现各种颜色。如含有机质过多时呈黄色；含硫化氢的水微带翠绿色；含氧化铁的水呈浅红色；含氧化亚铁的水呈浅蓝绿色；硬度大（钙镁离子多）的水为浅蓝色；含悬浮物较多的水，其颜色与其所含的悬浮物的颜色相同。

3. 透明度

地下水一般是透明的，当含有大量有机物、固体矿物质及胶体悬浮物时，才有浑浊现象。按透明度可以将地下水分为4级：透明的；半透明的（微浑浊的）；微透明的（浑浊的）；不透明的（极浑浊的）。

4. 味

纯水是无味的，水味来源于其中的盐分和气体。如地下水含有重碳酸钙、重碳酸镁及碳酸时，水味便爽快、适口，人们称这种水为“甜水”；如含氯化物会使水有咸味；含硫酸钠、硫酸镁使水变苦，而且常引起饮用者呕吐、腹痛和腹泻；含盐分过多时水味发涩；大量的有机物能使水产生甜味，但不宜饮用；含Fe₂O₃的水具有锈味。

5. 嗅味（气味）

地下水一般无嗅。当含有硫化氢时会有臭鸡蛋气味；含有氧化亚铁时有铁腥味；含腐殖质时有鱼腥气味。一般低温下气味不易辨别，而在40℃左右时气味最显著。

6. 导电性

地下水导电能力的大小取决于水中所含有的电解质的数量与性质（各种离子的含量与离子价）。离子含量越多，离子价越高，则水的导电性越强。

7. 放射性

地下水的放射性强弱决定于其中所含放射性元素的数量。一般地下水的放射性极微弱，在与放射性矿床有关时，放射性强度相应增强。

1.2.2 地下水的化学性质

地下水的化学性质主要是指地下水的酸碱条件和氧化还原条件，它们是地下水化学成分形成的重要的地球化学因素。两者的变化方向往往影响水文地球作用的强度与方向，决定着地下水的化学性质。

1. pH 值

地下水酸性和碱性的程度取决于水中的氢离子浓度。纯水中的氢离子是由水分子离解产生的。但水的离解度很小，当水温为22℃时，1000万个水分子中仅有一个水分子离解成氢和氢氧根离子，水溶液中的离子溶度积为10⁻¹⁴。在纯水中氢离子与氢氧根离子的浓度是相等的，均为10⁻⁷，故水呈中性。当

水中溶有盐类时, 氢离子的浓度将改变, 当氢离子的浓度大于 10^{-7} 时, 水显酸性; 当氢离子的浓度小于 10^{-7} 时, 水显碱性。

大多数地下水的 pH 值在 6.5 ~ 8.5 之间, 北方地区多为 pH 值 7 ~ 8 的弱碱性水。pH 具有重要的水文地球化学意义, 对元素的迁移、转化影响很显著, 大多数元素的溶解度及其化合物的稳定性, 对水介质的 pH 值极其敏感。

2. 氧化还原电位 (ORP)

地下水环境对某种元素的氧化还原能力常常用地下水的氧化还原电位来衡量, 而地下水的氧化还原电位主要取决于地下水中氧化物质或还原物质的相对浓度。但地下水中的化学体系十分复杂, 加之氧化还原电位的测定又受到多种因素的干扰, 测定值往往包括多种随机误差。因此, 在实际中常常参考地下水中的溶解氧、化学耗氧量和铁、锰、铜的价态来判定各环境单元的氧化还原特征。

3. 溶解氧 (DO)

影响地下水溶解氧的主要因素是: 地下水的埋藏条件、径流条件、包气带的岩性及通气状况。此外, 包气带及含水层中有机质含量会降低地下水中的溶解氧含量。在一些山区或山前地带, 一般水文交替较强烈, 有机质含量不高, 包气带岩性的透气性较好, 虽然埋深可能稍大一些, 但地下水中的溶解氧含量往往相对较高。相反, 在一些山间谷地或平原地区, 由于地下水径流条件滞缓, 含有机质也相对较高, 包气带也常由透气性较差的黏性土形成, 故虽然埋藏深度不太大, 但地下水中的溶解氧往往比山前地区低, 局部还可以形成还原型水质。

4. 化学耗氧量 (COD)

化学耗氧量的大小表征了地下水中还原剂的总量, 也反映了地下水中有有机物含量的状况。因此, 地下水的化学耗氧量与溶解氧呈负相关关系。地下水的化学耗氧量则是由山地或山前向平原呈现逐渐增高的变化趋势。地下水化学耗氧量的大小, 在一定程度上反映了地下水的氧化还原特征。

5. 硬度

地下水的硬度是表示地下水含钙、镁的量。硬度可分为以下 3 种:

总硬度: 地下水中的所有钙、镁离子的总含量。

暂时硬度: 指将水加热至沸腾后, 由于形成碳酸盐沉淀而失去的那一部分钙、镁的量。

永久硬度: 指水沸腾后仍留在水中的钙、镁的量, 永久硬度等于总硬度与暂时硬度之差。

硬度的大小常用度数表示, 我国目前广泛采用德国制硬度, 以符号 H° 表示。每个德国度相当于 1L 水中含有 10mg 的氧化钙或 7.2mg 的氧化镁。由于化学分析的结果常以钙、镁离子的 mg/L 或 meq/L 来表示。因此, 若要进行换算, 一个德国度就相当于 1L 水中含有 7.1mg 的 Ca^{2+} 或 4.3mg 的 Mg^{2+} 。根据总硬度可将地下水分为 5 类, 见表 1-2。

在人类活动的地区, 地下水的硬度增高往往是地下水遭受污染的重要标志之一, 而在原始的自然环境里, 地下水的硬度大体上是由山地向山间谷地、由山前向平原逐渐增高的变化趋势。

地下水按硬度的分类

表 1-2

类别		极软水	软水	弱硬水	硬水	极硬水
硬度	$(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ meq/L	<1.5	1.5 ~ 3.0	3.0 ~ 6.0	6.0 ~ 9.0	>9.0
	德国度 (H°)	<4.2	4.2 ~ 8.4	8.4 ~ 16.8	16.8 ~ 25.2	>25.2

1.2.3 地下水环境背景值的形成

目前在地下水中已经发现有 60 多种元素的存在, 各种元素在地下水中的含量取决于它们在地壳中的含量及其溶解度。如氧、钙、钾、钠、镁、铁、锰等元素在地壳中分布甚广, 在地下水中也常见, 而且含量也最多。有些元素如硅等在地壳中虽然分布广, 但由于其溶解度小, 所以在地下水中含量并不

多。相反,另有一些元素如氯等,在地壳中虽然含量少,但因溶解度较大,所以在地下水中大量存在。地下水中的化学元素一般以离子、分子或气体状态存在,但以离子状态为主。在许多文献中都将地下水中最常见的、含量较多的阴离子,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ,以及阳离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,称为宏量组分,而将一些不常见的、含量较少的元素称为微量元素。下面对地下水中的气体成分与宏量组分作一简单介绍。

1. 地下水中的气体成分

地下水中溶解的气体有 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2S 和 CH_4 等,有时还含有 Rn 等稀有元素的气体。这些气体只有在温度较低、压力较大或特殊的地质条件下才能较多地溶解于水中。当压力变小时,溶解状态的气体就会转向游离状态,甚至从地下水中逸出。地下水的气体成分不仅影响着地下水的化学成分,而且反映了地下水所处的地球化学环境的特征。若地下水中含有一定量的 O_2 和 H_2 ,就表明这种水是以大气降雨渗入补给为主的;若地下水含有较多量的 CH_4 ,则表明这种水是封闭构造的深层油田水;若地下水含有 H_2S ,则表明这种水是来源于深层,而且是缺氧的还原环境中;若有 CO_2 的大量存在,就表明这种水来自于碳酸盐岩类的地区。

2. 地下水的宏量组分

氯离子几乎存在于所有的地下水中,而且含量一般较大,从数 mg/L 到几百 mg/L 不等。在含盐量较多的地下水中,氯离子含量常常占优势,因此氯离子常常是水中含盐量多少的标志,即以氯离子为主要成分的水含盐量必然较大,反之含盐量必然较小。氯离子的主要来源是地下水溶解盐及含氯化物的其他矿物。

硫酸根离子是总含量仅次于氯离子的阴离子。但地下水中的钙离子的广泛存在限制了硫酸根离子含量的进一步增加,因为两者可以形成难溶解的硫酸钙沉淀析出。因此,只有在钙离子的含量很少时,硫酸根的含量才会超过 3000~4000mg/L。一般含盐量不大的地下水中硫酸根的含量由数 mg/L 到几百 mg/L。硫酸根的主要来源是地下水溶解石膏及其他硫酸盐类沉积物或含硫矿物。

重碳酸根离子也是地下水中广泛存在的阴离子,但其含量一般不超过 1000mg/L。因为其主要来源于碳酸盐类岩石,而碳酸盐类岩石的溶解度很小,只有当地下水中存在二氧化碳时才较容易溶于水中。通常以重碳酸根离子为主要成分的地下水含盐量均较少,而且一般均为淡水。

钠离子是地下水中最广泛分布的阳离子,含量随着水中的含盐量而变,可由每升数毫克急剧增加到数十克,钠离子是地下水溶解盐岩及含钠岩石的结果。

钾离子的来源与钠离子大致相同。钾盐的溶解度也很大,但钾盐容易被植物所吸收,也容易形成难溶于水的水云母等矿物,而且常被黏土、胶体所吸附,所以地下水中钾离子一般含量不大。

钙离子在地下水中分布很广,但含量不高,很少超过 1000mg/L,因为钙离子主要是地下水中溶解碳酸盐类岩石(石灰岩、大理岩、白云岩)的结果,但这类岩石的溶解度很低,所以钙离子只是低盐量地下水的主要阳离子,随着含盐量的增大,钙离子的相对含量很快减少。它主要与重碳酸根离子和硫酸根离子共存。

镁离子主要是地下水对白云岩及泥灰岩溶解的结果,分布也很广泛。镁盐的溶解度虽然比钙盐略大,但因为镁离子容易被植物吸收,所以在地下水中镁离子的含量一般比钙离子小。镁离子一般与重碳酸根离子共存。

1.3 地下水污染

1.3.1 地下水污染的含义

地下水污染是环境污染的重要组成部分,目前对地下水污染的含义,国内外尚无统一的定义,现有

的文献中对地下水污染的理解也不完全一致。联邦德国马修斯 (Matthews) 教授提出如下的定义: “受人类活动污染的地下水是由人类活动直接或间接引起总溶解固体及总悬浮固体含量超过国内或国际上制定的饮用水和工业用水标准的最大允许浓度的地下水, 不受人类活动影响的天然地下水, 也可能会有超过标准的组分, 在这种情况下, 也可根据其某些组分超过天然变化值的现象而定为污染”。法国弗里德 (Frieden) 教授认为: “污染是水的物理、化学和生物特性的改变, 这种改变通常会限制或阻碍地下水在各方面的使用。”美国学者米勒 (Miller) 在其论文中谈到: 污染是由于人类活动的结果使天然水质恶化, 使其使用性遭到破坏。地下水通过含水层运动的天然结果, 也会使一种或多种组分的浓度增加, 这种现象称为“矿化”。弗里基 (Freeze, R. A) 在《地下水》一书中谈到: “凡是由于人类活动而导致进入环境的溶质, 不论其浓度是否已达到使水质显著恶化的程度都称为污染。”很显然, 在上述各种论述中, 尽管存在着一些相互矛盾或不确定的观点, 但是都指出污染是由人类活动而引起的地下水水质变化的结果。因此我国学者认为, 地下水污染是指由于人类活动而使水的物理、化学和生物性质的改变, 因而阻碍或限制地下水在各方面的应用。

1.3.2 地下水污染源及途径

向地下水排入或释放污染物的场所称为地下水污染源。污染源类型很多, 从不同角度可以将地下水污染源分为各种不同类型。按照引起地下水污染的自然属性可将污染源分为: 天然污染源 (如地表污水体、地下高矿化水及劣质水体、含水层或包气带所含有的矿物质等) 和人为污染源。人为污染源根据产生污染物的不同部门或活动可分为: 工业污染源、农业污染源、生活污染源、矿业污染源、石油污染源等。

按照污染物排入地下水前所在的具体地点、场所、建筑物可将其分为以下类型: 生产或生活废水贮存地段 (氧化塘、污水贮池、污灌田); 生产或生活固体废物堆放地段 (垃圾堆、化肥池、盐场); 生产污秽地区诸如: 损坏的排水系统及个别工艺过程中使用液体的车间场地, 施用有毒农药的耕地和用污水灌溉的耕地, 石油产品、化工原料及其产品堆放地段, 排泄污水的钻孔或水井, 与开采层有水力联系的高矿化含水层, 与含水层有水力联系的地表污秽水体。

按照污染源的几何形状特征可以分为点污染源 (如生活污水排放口、工矿企业污水排放口)、线污染源 (如污染的河流)、面污染源 (如污水灌溉的耕地)。按照污染源的移动特性分为固定源和移动源。按照污染物排入时间分为连续排放源、间断排放源和瞬时排放源。

应特别提及的是城市垃圾对地下水的污染。我国城市生活垃圾的无害化处理率仅为 2% ~ 5%, 其余未经任何处理就直接露天堆放, 这就直接导致了地下水硬度的提高和硝酸根含量的增加。垃圾堆放场可改变水-土系统的氧化还原条件, 导致地下水有害离子浓度的增高; 而且垃圾堆放场是一个适宜各种微生物繁殖的环境, 这些微生物对氮化物及铁、锰、铜、铅、锌、镉、铬等无机元素和有机物的迁移、富集有着至关重要的作用。

地下水污染途径是指污染物从污染源地 (污染物在进入地下水前的聚集堆放地) 进入地下水中所经历的路径。除少部分气体或液体可直接从岩石空隙进入地下水中外, 大多数污染物随地下水的补给水源进入地下水中。所以地下水污染途径与补给水源有密切联系。地下水污染途径有以下 4 种: 由包气带渗入; 由集中通道直接注入; 由地表水体侧向渗入; 含水层之间的垂直越流。

1.3.3 地下水污染状况

地下水作为人类生存资源的重要组成部分为人类提供了天然的优质淡水资源, 但是, 随着我国环境污染日趋严重, 人类活动所导致的地下水污染已从点状污染逐渐扩展到面状污染, 除地下水自身受污染外, 又成为土地污染的重要媒介。