

地下水水质及其污染

李昌静 卫钟鼎 编著

371

中国建筑工业出版社

地下水水质及其污染

李昌静 卫钟鼎 编著

中国建筑工业出版社

本书分为两大部分。第一部分(1~3章)是论述地下水水质的形成及影响地下水化学成分形成的因素。第二部分(4~10章)系统地阐明了地下水污染的理论 and 调查研究的方法,包括地下水的污染物、污染源、污染途径,污染物在地下水中迁移的弥散理论,地下水污染的预测计算和实验研究方法,岩石的自净作用和预测,以及野外调查、监测方法和防治措施。书末附有主要参考文献,人名索引和专题名词索引。本书可供研究地下水水质和地下水污染有关的各专业人员(如水文地质,环境保护、城市供水勘察及水化学找矿等科技人员)参考。也可作为大专院校这些专业师生的参考书。

地下水水质及其污染

李昌静 卫钟鼎 编著

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
河北省大厂回族自治县印刷厂印刷

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 9⁷/₈ 字数: 256千字

1983年11月第一版 1983年11月第一次印刷

印数: 1-9,000册 定价: 1.20元

统一书号: 15040·4515

前 言

人类对地下水的要求愈来愈高，不仅是数量的增加，而且对水质也有不同要求。随着工农业的发展，环境的污染日趋严重，地下水也常受到污染。为了探寻优质地下水和防治地下水的污染，需要加强对地下水质的形成和污染的研究。七十年代，国外在这方面，特别是对地下水污染的研究进展很快，发表了不少文献资料。国内也取得了一些成绩，但还没有一本系统阐述这方面内容的著作。近几年来，编者注意收集和学习了国内外关于地下水水质和地下水污染方面的资料，结合教学中的体会，将其系统地整理出来编成本书贡献给读者。

本书是在河北地质学院“水文地球化学及环境水文地质学”讲义（1978年）的基础上，听取了多方面的意见后重新改编而成。提供宝贵意见的有：方鸿慈、王秉忱、乐美煜、张锡根、毛同夏、杨本津、王健民、哈承佑、王瑞久、姚雨凤、孙翠玉、尹宝瑞、钟左燊、赵俊义、李春明等同志，在此表示谢意。

在收集资料过程中，中国地质科学院水文地质工程地质研究所情报室和资料室，北京水文地质一大队资料室和环保室等单位及乐美煜、石振华同志给予了极大的帮助，我们还引用了某些同志们未公开发表的内部交流资料。这类资料未列入参考文献中，有的用脚注指出来源，有的是间接引用，查不清来源的，则未具体指出，我们对本书引用资料的所有作者、单位及有关人员在此一并致谢。

在整个书稿整理过程中，方鸿慈总工程师对书稿进行了详细审阅，提出了许多非常宝贵的意见，这些意见几乎全部为我们所采纳，在此对方鸿慈总工程师表示感谢。

本书第一章至第五章由李昌静执笔；第六章至第十章由卫钟

鼎执笔。

虽然我们希望能较全面的系统总结国内外有关地下水水质形成和地下水污染研究的资料，但由于时间仓促，有关资料甚多，难以消化，所以，挂一漏万，在所难免。另外，由于水平有限，认识不同，有不妥和错误的地方，希读者给予指正，不胜感谢!

编者 1982年2月

目 录

第一章 水作为溶剂的性质	1
第一节 水的成分	1
一、水的总同位素成分	1
二、氢的同位素成分	2
三、氧的同位素成分	6
第二节 水分子结构的特点	7
第三节 元素与溶解有关的性质	9
一、化学键类型及分子间力	9
二、离子价	13
三、离子势	14
第四节 溶解度	17
第五节 浓度与活度	18
第六节 水的酸碱性 (pH值)	24
第二章 地下水的化学成分及其分类	27
第一节 地下水中元素存在的形式	27
第二节 地下水中的常量成分	29
第三节 地下水中的微量组分	37
第四节 地下水中的气体成分	44
第五节 地下水中的有机成分	47
第六节 地下水化学成分的分类	49
一、C·A·舒卡列夫分类法	49
二、A·A·布罗德斯基分类法	51
三、O·A·阿列金-E·B·波索霍夫分类法	53
第三章 地下水化学成分的形成及影响因素	58
第一节 地下水化学成分形成的基本作用	58
一、溶滤作用	58
二、浓缩作用	65

三、混合作用	65
四、阳离子交替吸附作用	68
五、脱碳酸作用	73
六、生物化学作用	73
第二节 影响地下水化学成分形成的主要因素	75
一、自然地理因素	76
二、地质因素	80
三、水文地质因素	84
四、物理化学因素	86
五、物理因素	93
六、生物因素	98
七、人为因素	98
第四章 地下水污染与人体健康	99
第一节 环境污染	99
第二节 地下水污染的概念及情况	101
第三节 地下水中污染物对人体健康的危害	104
一、金属(包括类金属砷、硒)污染物	106
二、呈酸根形式的阴离子污染物	109
三、有机化合物污染物	111
四、放射性污染物	112
五、微生物污染物	118
第五章 地下水的污染源及途径	119
第一节 地下水的污染源	119
一、工业“三废”	120
二、农业活动	124
三、城镇其它污水	126
四、采矿活动	126
五、石油污染源	127
六、海水入侵	128
第二节 地下水的污染途径及污染条件分类	128
一、通过包气带连续渗人	129
二、通过包气带断续渗人	130
三、由井、孔、坑道、岩溶通道等直接注入	130

四、由地表水体侧向渗入	131
五、含水层之间的垂向越流	133
第六章 污染物在地下水中迁移的基本理论——弥散理论	138
第一节 物质在地下水中的弥散机制	138
一、弥散的概念	138
二、分子扩散	139
三、渗透分散	141
四、液体的密度和粘度对弥散的影响	146
第二节 污染物在地下水中迁移的数学模型	148
一、污染物在地下水中迁移的确定性数学模型	148
二、污染物在地下水中迁移的随机模型	152
三、污染物在地下水中迁移的黑箱模型	154
第三节 弥散方程的解析解	156
一、一维弥散方程的解析解	156
二、二维弥散方程的解析解	163
三、考虑源汇项时弥散方程的解析解	168
第七章 污染水运移的实验室研究及参数的测定	174
第一节 污染水运移的实验室研究	174
一、查明污水与地下水及岩石之间相互作用的实验室试验	174
二、研究弥散带演化的模拟试验	176
第二节 测定有关参数的实验室方法	182
一、分子扩散系数的测定	82
二、弥散系数的测定	185
三、吸收参数的测定	188
四、溶解参数的测定	191
第三节 测定有关参数的野外试验方法	193
一、单井脉冲法	193
二、多井法	198
三、单井地球物理法	204
第八章 污染地下水的水文地质计算	208
第一节 计算的主要内容和基本方法	208
第二节 污染地下水运移的近似解析法	209
第三节 地下水水源地水质污染预测的近似解析法	213

一、确定污染水从污染中心流入水源地的可能性	214
二、确定开采水中污染物的可能最大浓度	216
三、确定首批污染水流入水源地的时间	217
四、确定开采水中污染物浓度的变化	218
第四节 水质污染预测的数值解法	221
第五节 水质污染预测的水动力渗流网法	226
第六节 水质污染预测精度的评价	229
第九章 污染地下水的自净	234
第一节 自净作用	235
一、微生物被吸附和衰亡作用	235
二、微生物分解作用	237
三、化学沉淀作用	239
四、物理化学吸附作用	244
五、其他作用	250
第二节 污染水沉淀的预测	251
一、定性地确定沉淀物的成分及其形成的可能性	252
二、预测组分浓度的变化	252
三、确定沉淀带最大和最小可能饱和浓度	254
第三节 污染组分被吸附的预测	260
一、评价吸附作用对该组分迁移的意义	261
二、预测组分浓度的变化	262
三、计算组分迁移的距离	265
第十章 地下水污染的调查、监测及防治	266
第一节 地下水污染调查总述	266
第二节 地面调查	267
一、污染源及污染途径的调查	267
二、一般水文地质条件的调查	269
三、水化学调查	270
第三节 勘探试验工作	272
一、物探及遥感技术的应用	272
二、勘探工作的特点	272
三、野外试验工作	273
四、室内试验工作	275

第四节 资料综合整理	275
一、地下水化学污染综合分类的点群分析法	276
二、地下水污染程度评价	280
三、图件的编制	283
四、报告书的编写	285
第五节 地下水的水质监测	286
一、监测点网的布置原则	286
二、监测内容及采样要求	288
三、监测资料整理	289
第六节 地下水污染的防治	289
一、一般性预防措施	289
二、治理措施	292
三、建立水源地卫生防护带制度	293
主要参考文献	297
人名索引	300
专题名词索引	302

第一章 水作为溶剂的性质

第一节 水的成分

水是由氢和氧组成的。当氢和氧化合成水或水分解成氢和氧时，氢和氧的体积比都是2:1。水的重量组成是氢占11.11%和氧占88.89%。

过去认为纯水的化学成分是简单的，其化学式为 H_2O ，分子量为18。据近代对水的研究表明，水分子的分子量除了大部分为18的普通水分子而外，常常还有分子量为19、20、21甚至22的水分子。分子量大于18的水分子，不是由原子量为16和1的氧原子和氢原子所组成，而是由更重一些的原子组成（氢、氧二者或二者之一的重同位素组成水分子），即重水。重水分子在水中所占的比例虽不大，但具有重要的实际意义。所以研究水的成分必须研究水的同位素成分。

一、水的总同位素成分

水的总同位素成分是指氢、氧二者的同位素，例如重水可以由氢或氧的同位素形成的，也可以是由氢和氧两者的同位素形成。

目前研究水总同位素的方法，主要是利用密度法。这种方法的实质是：把不同种类的天然水首先经过脱盐处理，然后将水缩减到一定的密度，再与标准的淡水（定为1—苏联以莫斯科自来水，我国有人取北京大学自来水作为基准）相比来衡量，单位用 γ 来表示（ 1γ 即水的密度的百万分之一，也相当于重氢的 9.3×10^{-4} 分子百分数）。当研究水重于标准的水规定为正，如轻于标准水则为负。〔国际上通用标准是标准平均海洋水，记为SMOW，

它是根据NBS-1(一种蒸馏水样品)确定的, $D/H(SMOW)=1.050(NBS-1)$, $O^{18}/O^{16}(SOMW)=1.008O^{18}/O^{16}(NBS-1)$ [克雷格(H.Craig), 1961年]^[7]。

尽管用密度法研究水总同位素时, 由于多级脱盐有可能分离掉一部分同位素, 而使结果精度受到影响。但目前仍可根据水总同位素成分将天然水分成以下类型: 1) 轻水——雪水和冰水(-3γ , -23γ); 2) 零水——河水($\pm 0\gamma$); 3) 重水——湖水和海水($+2\gamma$, $+3\gamma$); 4) 真重水——油田水($+3\gamma$, $+16\gamma$ 或更高); 5) 复杂成因的混合水(0γ , $\pm 1\gamma$, $+2\gamma$)。

引起同位素分离的因素有: 溶解与结晶; 蒸发与凝结; 吸附与解吸等各种物理-化学反应; 同位素交换反应, 以及动力效应等。虽然使天然水密度发生变化(同位素的分离)的作用很多, 但起主导作用的是蒸发。蒸发可使天然水的密度增加(当水蒸发时, 随着重氢的聚积, 也进行重氧的聚积), 所以在水总的重同位素的聚积过程中, 蒸发起到很重要的作用, 其他因素处于次要的地位。

目前对上述蒸发作用引起重同位素的聚积认识还很不一致, 有的认为: 物质在不断的循环过程中, 同时发生凝结作用, 使同位素成分保持平衡。例如, 当从水中蒸发水汽时, 水中逐渐增加重水成分, 由于凝结又增加了较大挥发的轻水成分, 因而使增加的重水成分又全部或部分在凝结中抵消了。这样对形成重水就不太可能了。

从上可见, 自然界形成的不同密度的水尽管有上述解释, 但到目前为止, 仍然研究不够, 有待今后继续进行工作。

二、氢的同位素成分

氢的同位素成分为: 氕(H^1), 氘(H^2 或D), 氚(H^3 或T)。其中以 H^1 和 H^2 为两个稳定的同位素, 它们的平均丰度差别很大: H^1 平均占99.9844%, H^2 仅仅占0.0156%。在近代特别注意研究氢的同位素成分, 因为利用它可以解决水文地质中某些理

论和实际问题。氢同位素测定结果的表示方法有：重水（ D_2O ）分子百分数法（分子%），重氢（ D ）原子百分数法（原子%）、伽马法（1伽马相当于0.000927重氢原子%）及相对数值法。后者即采用某一淡水（苏联以莫斯科自来水——它的重水绝对浓度为 0.0147 ± 0.0005 分子%）作为标准定为1，其它研究的水与它比较而得出相对数值。

氢的同位素在地球表层水的自然循环中，其分离过程是很复杂的。在地壳表面的水（海洋、湖泊、河流）中， H^1/D 的比值一般变化在5960~6970的范围内。而不同成因的水中，氢同位素组成有明显的变化，大大超过了象碳、氧、硫等这些元素的同位素比值的变化。 H^1/D 的比值变化最大的是热液和火山气体中^[8]，如表1-1。

根据苏联目前的资料，在温带的河水中重氢的含量大体相近，接近于1（相对含量）。而西伯利亚较寒冷地区地表水的重氢含量较少为0.93~0.96。在干旱区闭塞湖水中重氢的浓度则大于1，海水中重氢的浓度为1.10左右（1.08~1.13）。

地下水中重氢含量的变化范围大体与地表水相似。其含量变化的原因目前还研究得不十分清楚，许多还停留在推测阶段。

从一些裂隙水的重氢成分的研究材料来看，重氢含量变化范围较大（从0.8~1.18）。出现含量高或低的主要原因与含水岩石的性质有关，如重氢的含量可高达1.08~1.18（0.0153~0.017分子%），这可能是由于岩石中有机物含量很高的影响所致。埋藏在放射性元素浓度很高的岩石中的地下水，出现重氢含量异常低的值（相对含量为0.90~0.80，重水绝对含量为0.013~0.0118分子%）。

从一些沉积平原的地下水中重氢的资料来看，重氢的含量与地下水的埋藏深度、水文地球化学环境和矿化度的大小有关。例如苏联西西伯利亚低平原的地下水中，在上部含水层中（深度到50米）重氢的含量低，从0.9（-0.9 γ ）~1.0（+0.9 γ ）。该水的矿化度为0.3~0.4克/升，属重碳酸-钙-镁水， $pH=6.2\sim 7.2$ ，

氦在天然水中的分布

表1-1

H ₂ /D D(原) ‰	12500	11100	10000	9010	8330	7690	7140	6670	相对于最 小值的分 散值以% 表示
	0.0080	0.0090	0.0100	0.0110	0.0120	0.0130	0.0140	0.0150	
水的类型									
大气降水 (雨、雪)(1*)									9.6
冰川冰 (3)									4.9
淡水湖水 (16)									10.4
河水 (23)									12.8
盐湖 (3)									4.9
海水 (40)									10
温泉和火 出气体 (12)									86.1

(注: * 分析数; U—温泉; B—火山气体; H—H₂; D—据中科院贵阳地化所编译; 高明地球化学手册)^[8]

为氧化环境。在深部水中重氢的含量高达 $1.08(+2.2\gamma)$ ，接近海水。这里水的矿化度达40克/升，pH值为8.9，且处于还原环境。但这一规律也有例外的，如在某些石油矿床中发现在200米左右深处的地下水中重氢的含量很低（只有 -1.9γ ）。有人推测这原因可能是由于水与碳氢气体之间同位素交换的结果。

再从各种自流盆地地下水中重氢的资料来分析，在不同的地质构造的自流盆地中和不同时代含水层的地下水中重氢成分含量是不同的，但其变化范围不超过地表水中重氢的变化范围。发现其含量的变化主要与盆地中地下水的补给来源和原始成因有关。受高山融雪水补给的自流盆地地下水的重氢含量相对低。而接受重氢含量较高的水补给的自流盆地地下水则其重氢含量就较高。还发现自流盆地地下水重氢的含量与水动力带有关。例如在苏联亚速——库班自流盆地中，在自由水交替带埋藏有低矿化度的水，重氢含量为 $0.99\sim 1.00$ 。在水交替困难带含有较高矿化度的水，重氢浓度较高，平均等于1.03。在深部水交替停滞带普遍分布最高矿化度的氯-钙型水，重氢成分的含量高，从 $1.05\sim 1.09$ ，平均值为1.07。从这个现象不要得到好象地下水在地壳内停留时间愈长则重氢含量就愈高的错误结论。因为在这里根本的原因不是水交替程度，而是地下水的成因。在埋藏较深封闭较好的岩石中，通常含有海相成因的沉积水，则重氢的含量较高，水交替愈迟缓则海水保存愈多，重氢的含量也就愈高。反之，重氢的含量也就低。

从以上的讨论我们可以看出，地下水中重氢含量的多少与许多因素有关，究竟哪些因素是主要的，至今还研究得不十分清楚。初步认为地下水中重氢的含量主要决定于地下水的成因和补给来源。例如，地下水由沉积水形成的则重氢含量较高，由渗入水形成的则重氢含量较低，由冰川融雪水补给的地下水则重氢含量低。其次，岩石性质对水中重氢的含量也有影响，特别是岩石中含放射性物质和有机质时，对重氢的含量影响较大。而其他因素可能都是次要的或间接的。根据苏联南部西伯利亚陆台的氡水

型地下水中的同位素资料来看，在整个剖面上重氢的含量都非常低，从0.93~0.97。不仅如此，而其含量与该区地表水的重氢的含量很相近，据此有人认为该区的盐水不是海水成因的，而是由于当地地表水形成的。

因此，在了解不同类型地表水中重氢含量以后就可以利用来查明不同类型地下水的成因。尽管在研究重氢上取得了一些成绩，但还应看到目前对它的研究还是非常不够的。

另外1972年R·M·布朗（Brown）曾指出，可利用氢的另一个同位素氚（ H^3-T ）来确定地下水的年龄。因为北半球大规模核试验，使氚的浓度增高10000个氚单位（一个氚单位相当于每 10^{18} 个氢原子中有一个氚原子的浓度，即相当于1升水中一秒钟内衰变3.2的微微居里）。这样就可根据地下水中氚浓度的大小来判断地下水的年龄。

三、氧的同位素成分

氧是非常活泼的化学元素，在地球化学中它起着特别突出的作用。根据A·尼尔（Nier，1950年）测定，蒸馏水中氧的同位素组成为下列值： O^{16} ——99.759%， O^{17} ——0.0374%， O^{18} ——0.2039%。由于 O^{17} 丰度低，故在水文地球化学中就把它忽略了。氧的同位素成分测定主要就是确定 $O^{16}:O^{18}$ 比值。

近年来由于测定同位素 O^{18} 含量的精度提高，这就可将天然水中氧的同位素成分区分开来。当水蒸发时 O^{18} 与重氢一样，浓缩在剩余的残液中。据目前研究，淡水中氧的同位素成分变动大，而海水变化小。例如，从热带到极地选取河水、大气降水和雪水进行一系列的水样分析，并将分析结果按气候带系统化整理，得到的资料证实，从热带向温带、极地气候过渡时，在淡水中的 O^{18} 浓度降低幅度很大。温带气候河水中氧的同位素成分具有最大的稳定性（ 0.1970 ± 0.0003 原子% O^{18} ）。而海洋水中氧的同位素成分是较稳定的，其中 O^{18} 的浓度等于0.1991原子%，也就是说它比空气中氧低，而比河水中氧高。但应注意海水 O^{18} 同

位素的浓度也有分带性。

作为水文地球化学研究氧同位素的意义，在于解决地下水的成因。它可用来解决热水的形成问题，例如美国瓦特（Watt）研究活火山区域热水与该区降水、地表水各具有自己特有的氧同位素的比例 O^{16}/O^{18} 。但从不同区域来看从一个区到另一个区这个比例关系的变化趋势对热水和降水来说是一致的，也就是说重氧的同位素对热水和降水来说是相等的。另外从时间来看也具有相似的变化趋势。例如雨水的氧同位素成分具有周期性与季节性变化，它同热水的氧同位素成分变化的周期性很吻合。据此可得出这样的结论：活火山和近期休眠火山地区地下热水，具有大气降水补给的起源。即使有初生水的混合也不过是百分之几。

另外有些资料说明，不论热水的化学类型如何，其同位素成分彼此是接近的。

第二节 水分子结构的特点

化学元素大多数是在含水介质中发生迁移，水本身对元素的迁移起着巨大作用，这和水的一系列特性有关。因此，研究地下水中元素的迁移与富集时，首先对水的性质应有足够的了解。

水具有许多异常的特性，说明水分子内部结构复杂。水分子结构特点是：氢有一个 S 电子，氧的 $2p$ 亚能级上有一对独对电子和两个未成对价电子。因此，通过未成对价电子间的互相作用，一个氧与两个氢形成两个共价键（由氢 S 电子和氧 p 电子配对而组成的键）。 S 电子云是球形对称的，而 p 电子云在空间互成 90° 角，相应于三个 p “轨道”（ p_x 、 p_y 、 p_z ）。水分子中氧的一个 p “轨道”（ p_z ）已为独对电子所占用，那末球形的氢原子的 S 电子云只有从 p_x 、 p_y 的方向进行重叠，才能达到最大限度，从而形成稳定的共价键。图1-1a是形成水分子的示意图。据此，键角似乎应当是 90° ，但是由于 $O-H$ 键的极性，使两个氢原子部分地带正电，同电相斥使键角变大，如图1-1b所示，其 $H-O-H$