

# 环境水文地质学

蒋辉 编著

中国环境科学出版社

# 环境水文地质学

蒋經 编著

中国环境科学出版社

1993

(京)新登字089号

### 内 容 简 介

本书共分三篇十二章，主要论述了水文地质环境与各种地方病的关系；地下水污染的概念，地下水系统的污染及污染机理，污染物在地下水中的运移、数学模型及地下水水质污染的预测；环境水文地质勘查、地下水环境质量评价，地下水环境的保护与管理等问题。书末附有有关计算程序。

本书为地质院校水文地质、工程地质专业及有关专业的选修课教材，也可供有关科研人员、工程技术人员和生产人员参考。

## 环 境 水 文 地 质 学

蒋 辉 编著

责任编辑 牛 汀

\*

中国环境科学出版社出版

(北京崇文区北岗子街8号)

河南省地质矿产厅印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

\*

1993年8月第一版 开本：787×1092 1/16

1993年8月第一次印刷 印张：12

印数：1—1300册 字数：292千字

ISBN 7-80093-402-0/X·734

定价：9.00元

## 前　　言

70年代以来，我国广泛开展了环境水文地质工作，其基础理论和技术方法逐渐成熟，并在水文地质科学和环境科学的基础上逐渐形成一个新兴边缘学科——环境水文地质学。它也是环境地学中一个新的学科分支。为适应科学发展和环境地质工作的需要，地质院校水文地质工程地质专业已开设环境水文地质课程，为满足教学之需，作者在多年讲授环境水文地质学讲义的基础上，结合目前我国环境水文地质工作发展现状，吸取国内外有关此领域的最新研究资料和成果，写成了这本《环境水文地质学》，该书同样可供有关科研、工程技术人员及生产人员自学之用和参考。

环境水文地质学是综合性、实用性较强的学科，作者在编著本书时注意做到：基础理论与应用方法并重，加强基础，突出重点，深入浅出，简明易懂，便于学习。并注意基本概念、基本理论、基本技术方法的系统性和内容的起点、深度以及与相关学科的衔接与联系。其内容按三篇编排。第一篇为原生环境水文地质，第二篇为人为环境水文地质，第三篇为环境水文地质研究方法。这三部分内容既有一定的独立性，又相互联系。

本书是在作者1992年编写的环境水文地质学讲义的基础上修改、补充而成。中国地质大学（北京）钟佐燊教授，汪民博士后对本书初稿提出了许多很好的修改意见，郑州地质学校许国柱副教授审阅了本书全部书稿，提出了许多宝贵的修改意见，王德明副教授等同志也对本书提出了一些建设性意见。本书插图由李娜达同志清绘和植字。在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，时间仓促，加之环境水文地质学还不十分成熟，本书又是首次撰写，书中不当之处和缺点错误，敬请读者批评指正。

作　者

1993年1月

# 目 录

绪论 ..... (1)

## 第一篇 原生环境水文地质

<b>第一章 表生环境中元素的迁移与分布</b> .....	(5)
第一节 自然环境中元素的迁移 .....	(5)
第二节 腐殖质在环境中的形成、分布与作用 .....	(10)
第三节 地质环境与健康 .....	(12)
<b>第二章 水文地球化学环境的地带性特征及地方病病带</b> .....	(16)
第一节 水文地球化学环境的地带性特征 .....	(16)
第二节 生物地球化学地方病病带 .....	(18)
<b>第三章 地质环境与地方病</b> .....	(21)
第一节 地质环境与地方性甲状腺肿 .....	(21)
第二节 地质环境与地方性氟病 .....	(24)
第三节 地质环境与大骨节病 .....	(27)
第四节 地质环境与克山病 .....	(33)
第五节 地质环境与心血管病及其它地方性疾病 .....	(36)
<b>第四章 原生环境水文地质的研究方法</b> .....	(39)
第一节 原生环境水文地质的研究方法 .....	(39)
第二节 地方性疾病的防治 .....	(41)

## 第二篇 人为环境水文地质

<b>第五章 地下水污染概论</b> .....	(43)
第一节 地下水污染的概念 .....	(43)
第二节 地下水污染源及污染物 .....	(44)
第三节 地下水污染方式及污染途径 .....	(47)
<b>第六章 污染物在地质环境里的水文地球化学效应</b> .....	(51)
第一节 影响污染物迁移的水文地球化学效应 .....	(51)
第二节 主要污染物的相对迁移能力及其主要衰减机理 .....	(55)
第三节 等温吸附方程及污染物迁移的迟后现象 .....	(56)
<b>第七章 地下水系统的污染及污染机理</b> .....	(59)
第一节 地下水系统的氮污染及污染机理 .....	(59)
第二节 微量金属污染及污染机理 .....	(64)

第三节	微量非金属污染及污染机理 .....	(67)
第四节	有机化合物的污染及污染机理 .....	(69)
第五节	微生物污染及污染机理 .....	(72)
第六节	地下水盐污染及污染机理 .....	(74)
<b>第八章</b>	<b>污染物在地下水中的运移、数学模型及污染预测 .....</b>	<b>(79)</b>
第一节	污染物在地下水中的运移 .....	(79)
第二节	溶质在地下水运移的数学模型 .....	(83)
第三节	地下水水质污染的预测 .....	(86)
	一、解析法 .....	(86)
	二、数值法 .....	(91)
	三、污染地下水边界的推进预测 .....	(102)
	四、水源地水质污染的预测 .....	(103)
<b>第九章</b>	<b>废物处理的环境水文地质问题 .....</b>	<b>(108)</b>
第一节	污水土地处理 .....	(109)
第二节	固体废物的土地处理 .....	(112)
第三节	放射性废物处理 .....	(112)

### 第三篇 环境水文地质研究方法

<b>第十章</b>	<b>环境水文地质勘查 .....</b>	<b>(114)</b>
第一节	环境水文地质勘查概述 .....	(114)
第二节	环境水文地质调查 .....	(115)
第三节	环境水文地质勘探 .....	(120)
第四节	环境水文地质试验 .....	(121)
第五节	环境水文地质监测（地下水水质监测） .....	(133)
第六节	资料整理与环境水文地质勘查成果 .....	(135)
<b>第十一章</b>	<b>地下水环境质量评价 .....</b>	<b>(139)</b>
第一节	地下水环境质量现状评价 .....	(139)
	一、评价因子的选择和评价标准 .....	(139)
	二、一般统计法（浓度法） .....	(140)
	三、指数法 .....	(140)
	四、坐标法 .....	(143)
	五、数理统计法 .....	(144)
	六、模糊数学法 .....	(147)
	七、灰色聚类法 .....	(151)
第二节	地下水环境影响评价 .....	(153)
<b>第十二章</b>	<b>地下水环境的保护与管理 .....</b>	<b>(159)</b>
第一节	地下水水质防护 .....	(159)
第二节	地下水污染综合防治 .....	(162)

第三节 地下水管理.....	(164)
附录一 生活饮用水水质标准 (GB5749-85) .....	(170)
附录二 地下水环境质量模糊数学法评价电算程序.....	(171)
附录三 地下水质有限单元法数值模拟电算程序.....	(174)
符号说明及量纲.....	(181)
主要参考文献.....	(183)

# 绪 论

## 一、环境水文地质学的概念

“环境水文地质学”作为中国学者最早提出的术语，70年代中期见于有关文献，作为一门新兴边缘学科，近几年才逐渐形成并得到迅速发展。

从“环境”一词的通用含义来讲，与某一中心事物有关的周围事物，就是这个事物的环境。环境科学的研究的环境主要是以人类为主体的外部自然环境。所谓自然环境，是指人类周围的各种自然因素的总和，其环境要素主要是水、大气、生物、岩石和土壤。地下水是水环境的重要组成部分，是基本的环境要素。随着环境问题的日益突出，在水文地质科学和环境科学的基础上便产生和发展起来一门新兴边缘学科——环境水文地质学。它是水文地质学的一个分支，也是环境科学尤其是环境地学的一个组成部分。

关于环境水文地质学的确切概念和研究内容目前尚未统一，但多数人认为：环境水文地质学是以水文地质学（特别是水文地球化学）的基本理论为基础，研究水文地质环境与环境质量关系的一门学科。换句话说，环境水文地质学是研究与地下水有关的、在天然条件或人为因素作用下产生的、与人体健康或人类生活及生产活动相关的各种环境水文地质问题，进而进行防护、改善和治理的一门科学。它不仅研究人为水文地质环境对环境质量的影响，也研究天然水文地质环境对环境质量的影响，它不仅研究地下水水质对环境质量的影响，而且也研究人为开采地下水对环境质量的影响，还要从保护和改善人类环境的观点出发，以如何保护和改善水文地质环境以利于人类生存和发展为最终目的进行研究。

## 二、环境水文地质学的研究内容

关于环境水文地质学研究内容和范畴，目前有不同看法，存在狭义的和广义的环境水文地质学两种观点。前者认为环境水文地质学应主要研究地下水水质对环境质量的影响，如与地下水水质有关的地方病、人类活动造成的地下水污染等；后者认为凡是水文地质因素为主导（或重要）因素引起的环境问题，都应是环境水文地质学研究的内容，如与水文地质环境有关的地方病、人类活动引起的地下水污染，与开发（疏干）地下水有关的环境水文地质问题（如地面沉降、地面塌陷、海水入侵、以泉水为中心的风景点的破坏等）、液体及固体废物排放（处理）工程的水文地质问题、水利工程引起地下水位上升导致的土壤盐碱化和沼泽化等。

大多数人认为，环境水文地质学的研究内容可分为天然（原生）的和人为（次生）的环境水文地质问题两大类（图0-1）。

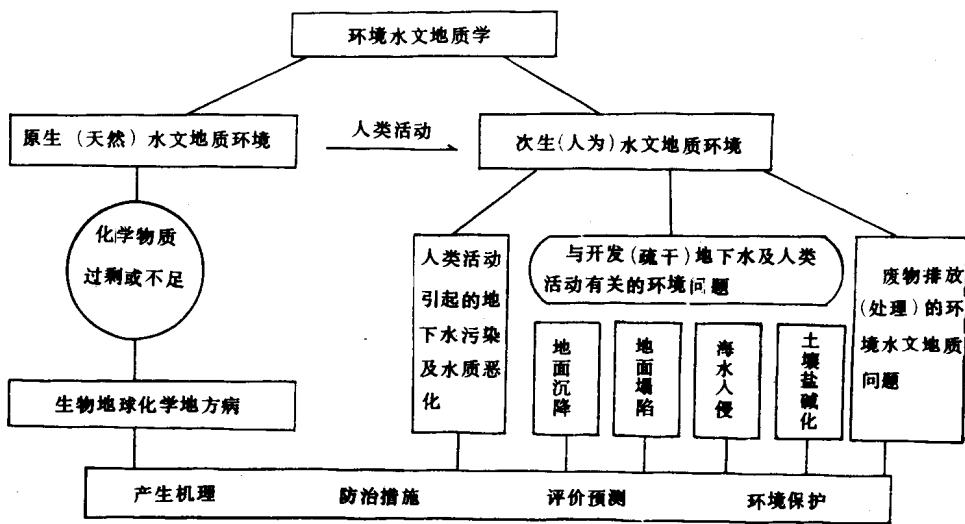


图 0-1 环境水文地质学的主要研究内容及任务

### (一) 天然(原生)环境水文地质问题

天然(原生)环境水文地质问题，也称第一环境问题，是天然条件下由自然因素形成的。如天然水文地质环境与地方病的关系(又称病理环境水文地质学或医学环境水文地质)、原生盐碱化和沼泽化等。它的主要研究内容为天然地下水动力场和化学场与人类健康(主要是地方病)的关系，着重研究生命必需组分和有毒有害组分的来源、迁移、聚集规律，研究地方病和异常生理状态分布规律与水文地质环境的关系，研究病因、防病改水，寻找优质水源、进行天然地下水环境质量评价等。

### (二) 人为(次生)环境水文地质问题

人为环境水文地质问题，又称次生环境水文地质问题或第二环境问题，是指人类活动所造成的对环境的污染、破坏和其它一些不良影响。这方面的问题可归纳为三类：

1. 人为活动引起的地下水污染或水质恶化。主要研究内容包括污染物来源，污染途径和方式，污染机理，污染物的分布、迁移、转化和聚集规律，地下水污染监控、预测、质量评价，水文地质环境(包括含水层、隔水层及包气带)的防污性能，地下水污染防治措施以及地下水污染对生态平衡(含人类健康)的影响。
2. 开发(疏干)地下水及人类活动引起水文地质环境改变导致的环境水文地质问题。如过量开采或不合理开采地下水导致的地面沉降、海水入侵，以泉水为中心的风景点的破坏，草原退化，岩溶矿区强烈疏干排水引起的地面塌陷，水利工程引起地下水位上升导致的土壤盐碱化和沼泽化等。
3. 废物排放(处理)的环境水文地质问题。人类生活和生产过程中产生大量的固体废物及液体废物，经一定工程处理后，最终都会排放(处理)到地面上，或埋藏于某一

深度的地质体里，这是废物的最后归宿。大自然对各种污染物有着巨大的净化能力，人们已经逐渐把它作为天然的处理场。但为了保护地表的生态环境、必须设计最合理的系统，选择最优的处理地点，其中最重要的是选择最优的排放废物的水文地质条件，使地表环境、地下水及地表水污染减少到最低限度，这是环境水文地质工作面临的必须研究和解决的问题。

从上述内容可见，环境水文地质学研究的内容、范畴十分广泛，限于篇幅和考虑到与其它学科的分工，本书只讲述其基本内容。

如果从应用角度按照服务目的，又可简单地把环境水文地质划分为城市（包括工业）环境水文地质与农业环境水文地质。当前比较突出的是城市环境水文地质问题，而城市环境水文地质问题中最普遍的问题是地下水污染，它是环境水文地质学研究的主要内容之一。

开展环境水文地质研究的目的任务主要是：(1)查明环境水文地质条件，合理开发利用和保护地下水资源；(2)查明已发生和可能发生的环境水文地质问题，分析研究其成因；(3)对水文地质环境质量进行评价和预测，提出环境水文地质问题防治对策和措施；(4)防治由于水质引起的地方病，缩小或消除水中有害成分对人体造成的危害，防止或减轻由于水文地质作用对工程建筑造成的危害，防止生态环境恶化等；(5)为城市规划、建设和工农业发展提供环境水文地质依据；(6)进行环境水文地质基础理论研究。

### 三、环境水文地质学的特点及其与其它学科的关系

环境水文地质学的特点是综合性和实用性较强，基础理论与应用方法并重。它研究的范畴和内容十分广泛，涉及的学科很多，如环境科学、环境地学、水文地质学、环境化学、环境物理学、环境生物学、环境医学、环境工程学、环境水文学、土壤学、微生物学、环境监测与统计学、控制学等，它吸收了相关学科的某些理论和方法，输入新的内容，藉助于现代科学的监测手段和计算技术，构成了自己独立的学科体系。

### 四、环境水文地质学的研究历史与现状

虽然环境水文地质学形成较晚，但在古代就有了较多的研究。关于原生环境水文地质问题在我国古代就有了精辟的论述。世界上最早发现地方性甲状腺肿与饮水有关的是唐朝的陆羽。他指出：“凡瀑涌漱湍之水，饮之令人有颈疾。”1860年，蔡丁（Chatin）证实了地方性甲状腺肿与饮水中缺碘有关。1916年，布莱克·麦克（Black Mckay）发现斑釉齿与饮水中含氟量高有关。1939年肖特（Shortt）在印度的马德拉斯邦发现氟骨症。论环境、水质与疾病的关系，要数《长白山江岗志略》阐述得最为明确，该志写道：“按岗后山核桃树最能伤人，枝叶花果根皮年久腐烂于山中，加以雨雪滋浸，其毒气随水流于沟渠，灌入江河，印于井泉，居山中者年不过十五六岁之男女，手足缩而短，指节生痛，腿亦如足，妇女中转筋病死者不少。”前者指的是大骨节病，后者指的是克山病，病因是有机物的腐烂分解。该志还指出了防病措施，在长白山病区“唯多凿深井人即不致受害。”

明代的汪颖论述了城镇对地下水的污染问题。他指出“凡井水有远从地脉来者为上，有从近处江湖渗来者次之，其城市近沟渠污水杂入者成咸。”这表明井水水质的好坏与补给来源；渗流途径以及是否被污染等有关。

60年代以来，我国的环境水文地质工作获得较大进展。1960年，山西省水文地质大队提出了水文地质条件与大骨节病病因的调查报告。1964年，黑龙江省水文地质大队编制了克山病、大骨节病与水文地质关系的图件。吉林省水文地质大队于1965年在吉林省东部病区（抚松县、靖宇县）打出了第一批防病深井，使一些重病区的群众吃到了“幸福水”，该区目前已经基本杜绝了大骨节病的发生。

70年代，我国部分城市相继开展了地下水污染调查研究，地面沉降机理研究等一系列工作，并配合进行了一些实验室实验和野外试验工作，取得较大成绩。如北京市中心区地下水硬度升高原因与机理研究、吉林市及郊区地下水氮污染机理研究、北京市城近郊区地下水硝酸盐污染调查研究等。

80年代，我国开展了地下水水质模拟研究工作。先后在济宁市、常州市、西安市、兰州市等地进行了实际建立水质模型的工作。采用食盐，萤光染料与放射性示踪剂在野外实测弥散系数。在河北保定、河南开封、北京郊区等地开展了污水土地处理——快速渗透的试验研究工作。1987年地矿部颁布了“城市环境水文地质工作规范”（DZ55-87），使环境水文地质工作有章可循。

目前，环境水文地质工作已逐渐由定性研究转为定量研究，由单一研究进入综合研究，由现状评价发展到趋势评价，由统计分析发展到建立水质模型，由警告性预测发展为目标导向性预测，由事后治理变为预先防治，由短期行为转为考虑长期效应。

当然，还有许多课题，如致病因子、污染机理、三维弥散理论、水质模型、某些参数的野外测定、新技术新方法的应用等，还需作进一步深入的研究和实践。

随着人类的进步、工农业的发展，人们面临的环境问题会日益突出，环境水文地质学必将在社会主义现代化建设中发挥更大的作用。

### 思 考 题

1. 什么是环境水文地质学，它的研究内容和任务是什么？有什么特点？
2. 什么是天然（原生）环境水文地质问题与人为（次生）环境水文地质问题？

# 第一篇 原生环境水文地质

## 第一章 表生环境中元素的迁移与分布

表生环境与人类的关系最为密切。表生环境的特点是常温、常压、常处在大气O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>作用下，有生物和有机质参加，水介质广泛参与作用。表生环境中元素的迁移行为和分布，除与元素本身的性质有关外，主要受外部环境条件的控制。表生地质环境中元素迁移、聚集和分布规律与人类健康有密切的关系。

### 第一节 自然环境中元素的迁移

#### 一、表生带地质环境中元素的迁移

##### (一) 元素迁移的形式和强度

元素的迁移可分为空气迁移、水迁移和生物迁移三种形式。属于空气迁移的元素主要有O、H、N、C、I等。它们以气体分子的形式进行迁移，这些元素也能随天然水迁移。水迁移元素是指以离子、络离子、分子、胶体等状态在天然水中迁移的元素，大部分元素都属于水迁移元素，其中最主要的有Cl、Br、I、S、Ca、Mg、Na、F、Sr、Zn、Cu、Ni、Co、V、Mn、Si、P、K等。生物迁移一般表现不普遍。

自然界中元素的迁移称强度有很大差异。在水-岩系统中，元素的迁移强度，可用水迁移系数( $K_x$ )表示。A·N·彼列尔曼根据元素的性质用水迁移系数( $K_x$ )测得了风化壳中元素的水迁移序列，见表 1-1。

表 1-1 某些元素的水迁移序列（据 A·N·彼列尔曼，1966）

元素迁移系列	$K_x$						
	1000	100	10	1	0.1	0.01	0.001
最易带出的		Cl、Br、I、S					
易带出的			Ca、Mg、Na、F (Sr、K、Zn)				
活动的			Cu、Ni、Co、Mo、V、Mn、Si、P、K				
惰性或完全不活动的					Fe、Al、Ti、Sc、Si、Zr、Hf、Nb、Ta、Rn、Rd、Re、Ir、Pt、Sn		

## (二) 元素的性质与元素的迁移

### 1. 元素的理化性质对元素迁移的影响

元素的化合价（或电价、原子价）愈高，其形成化合物的溶解度愈低，迁移能力愈弱。一般一价碱金属的化合物（如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等）易溶于水，迁移性好。二价碱金属的化合物（如  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ ）较难溶解，迁移性次之。三价碱金属（如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等）的化合物更难溶解，迁移性更差。阴离子也有类似的规律，其溶解度和迁移能力的大小顺序为： $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ 。同一元素其化合价不同，迁移能力也不同，低价元素的迁移能力大于高价元素的迁移能力，如  $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Mn}^{2+} > \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{S}^{2+} > \text{S}^{6+}$ ， $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$  等。

原子半径或离子半径是元素重要的地球化学特性。一般，离子半径随化合价的降低而增大，离子键矿物的溶解度也增大。相互化合的离子其半径差别愈大，化合物的溶解度也愈大，如： $\text{MgSO}_4$  (0.65 Å, 2.25 Å)  $>$   $\text{SrSO}_4$  (1.1 Å, 2.25 Å)  $>$   $\text{PbSO}_4$  (1.26 Å, 2.25 Å)  $>$   $\text{BaSO}_4$  (1.29 Å, 2.25 Å)。另外，原子（离子）半径影响土壤对阳离子的吸附能力。一般，土壤对阳离子的吸附能力随离子半径增大而增大。

离子电位（或离子势， $\pi$ ）是离子电价（ $Z$ ）与离子半径（ $r$ ）之比，即  $\pi = \frac{Z}{r}$ 。它的大小是决定离子在溶液中的存在形式、形成络合离子的能力、迁移行为及天然水酸碱度的重要因素。离子电位低，对水分子极化能力弱，形成简单的阳离子迁移，如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等。离子电位高，对水分子的极化能力强，形成络阴离子迁移。其中，离子电位高的阳离子在溶液中存在的形式取决于溶液的 pH 值，如 pH 值低， $\text{H}^+$  可把 O 吸附过来，而使金属元素呈离子状态，并使溶液呈弱碱性，如 pH 值高，则阴离子可把 O 吸引过来形成络阴离子，如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{ASO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$  等，并使溶液呈弱酸性。

### 2. 化学键性质与电负性对元素迁移的影响

地壳中绝大多数元素呈化合物状态，所以化学键性质和电负性对元素的迁移影响很大。一般，以离子键结合的化合物多以简单的离子形式存在，以共价键（或配位键）结合的化合物，多以络离子形式存在，离子键型矿物常比共价键矿物更易溶解，所以也更容易迁移。两元素的电负性差是判断化合物键性的标志。电负性差别大的元素之间多形成离子键型化合物〔如  $\text{NaCl}$  (0.9 Å, 3.0 Å)〕，易溶于水，迁移性好。电负性相近的元素之间多形成共价键化合物〔如  $\text{CuS}$  (1.9 Å, 2.5 Å)， $\text{PbS}$  (1.8 Å, 2.5 Å)〕，不易溶于水，迁移性差。

## 二、外部环境条件与元素的迁移

### (一) 环境的 pH 值与元素的迁移

环境的 pH 值主要系指土壤和天然水的 pH 值。

土壤中的  $\text{H}^+$  部分存在于土壤溶液中，构成有效酸度，部分为土壤胶体所吸附，构成潜在性酸度。潜在性酸度远远大于有效性酸度。当有效性酸度减少时，潜在性酸度就会补充，它们始终保持一定的动态平衡。土壤中  $\text{H}^+$  的来源很多，主要有：铝硅酸盐矿物的

水解； $\text{CO}_2$ 溶于水后形成 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的离解；离子交换作用和有机酸的离解等。土壤的酸度主要由溶于溶液中的各种有机酸盐和无机酸形成。土壤中常见的有机酸有草酸、柠檬酸、乙酸、丁酸、蚁酸、脂肪酸、腐殖酸等。无机酸有碳酸、磷酸、硝酸，甚至还有硫酸。土壤的pH值通常在3—11之间，可分为强酸性土、酸性土、弱酸性土、中性土、弱碱性土、碱性土和强碱性土七个等级。

表 1-2 衰生环境下元素活动性对列表

相对 活动性	环境条件			
	氧化的	酸性的	中到碱性的	还原的
很高	Cl, I, Br S, B	Cl, I, Br S, B	Cl, I, Br S, B Mo, V, U, Se, Re	Cl, I, Br
高	Mo, V, U, Se, Re Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra Zn	Mo, V, U, Se, Re Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra Zn Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra
中等	Cu, Co, Ni, Hg, Au As, Cd	As, Cd	As, Cd	
低	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi Ge, Cs, Tl	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi Ge, Cs, Tl, Sb Fe, Mn	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi Ge, Cs, Tl, Sb Fe, Mn	Si, P, K Fe, Mn
很低，不活动	Fe, Mn Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, $T_R$	Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, $T_R$	Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, $T_R$ Zn Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, $T_R$ S, B Mo, V, U, Se, Re Zn Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au As, Cd Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi Sb, Ge, Cs, Tl

[据安德鲁斯-琼斯 (Audrews-Jones) 1968]

天然水的 pH 值主要受风化壳土壤酸碱度的影响。腐殖质和植物根系分泌出的有机酸无疑是影响天然水 pH 值的另一个重要方面。天然水的 pH 值大致与土壤带的 pH 值相吻合。

环境的酸碱度对元素的迁移有很大影响（表 1-2，2、3 栏）。在酸性、弱酸性水的环境中，特别有利于 Ca、Sr、Ra、Cu、Zn、Cd、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co、Ni 等元素的迁移。在碱性水（pH>8）中，V、As、Cr<sup>6+</sup>、Se、Mo 等元素易于迁移，而 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni 等元素很少迁移。碱金属及碱土金属（Li、Na、K、Rb、Cs、Fr 和 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）在一般的地下水 pH 值范围（6—9）内迁移性好，但在强酸性及强碱性条件下，可能产生氢氧化物沉淀，影响其迁移。另外地下水 pH 值不同，许多金属硫化物存在形式不同，迁移能力也各异。pH 值的大小也影响地下水中各种络合离子的形成，同样也影响有关元素的迁移能力。

风化壳经过长期的风化淋溶作用，阳离子几乎被淋溶殆尽，形成了富含 Fe、Al、Si 的硅铝风化壳，水土呈酸性反应。pH 值为 4—5。酸性环境的主要特征是，气候湿润，植被茂盛，淋溶作用较强。干旱气候则是碱性环境的重要特征，植被稀少，有机质贫乏，碱土金属和其它许多元素大量富集。

## （二）氧化还原环境与元素的迁移

由于氧化环境和还原环境具有某些截然不同的特征（表 1-3），因此，氧化还原环境

表 1-3 氧化-还原环境的鉴别要点

鉴别项目	鉴别特征	
	氧化环境	还原环境
气体成分	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> ，NH <sub>3</sub> ，CH，H <sub>2</sub> S
离子成分	V <sup>5+</sup> ，Cu <sup>2+</sup> ，Fe <sup>3+</sup> ，Mn <sup>4+</sup> ，S <sup>6+</sup>	V <sup>3+</sup> ，Cu <sup>+</sup> -Cu <sup>0</sup> ，Fe <sup>2+</sup> ，Mn <sup>2+</sup> ，S <sup>2-</sup>
矿物类型	Fe(OH) <sub>3</sub> ，Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，CaSO <sub>4</sub> ，AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	FeCO <sub>3</sub> ，Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O，FeS <sub>2</sub>
矿物及土壤颜色	红、黄、褐、棕等色，无潜育化作用	深褐、黑、蓝绿、灰白等色，有潜育化作用
地貌及水流特征	高亢、开阔、平坦、水流通畅	低洼、狭窄、闭塞、水流滞缓—停滞
腐殖质	少或无	大量堆积
水的物理性状	透明，无色，无沉淀	浅黄、铁锈、茶色、灰色、灰黑色、有絮状沉淀
水的嗅味	无臭味	腐殖味，铁锈味，H <sub>2</sub> S 味等
水的 pH 值	中-酸性	中-碱性
Eh 值 (V)	中-酸性 中-酸性	>0.15 >0.50
		<0.15 <0.50

对元素的迁移有很大的影响（表 1-2，1、4 样）。例如，V、Cr、S 等元素在以氧化作用占优势的干旱草原和荒漠环境中形成易溶性的铬酸盐、钒酸盐和硫酸盐而富集于土壤和水中。在以还原作用占优势的腐殖环境中，上述元素仅形成难溶的化合物，不易迁移，但是 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 则形成易溶的化合物，强烈迁移。

在自然环境中氧化还原反应广泛存在着。氧化还原电位 Eh（有的书上用 PE）大的物

质是氧化剂，Eh（或PE）小的物质是还原剂。在地下水系统中溶解氧( $O_2$ )是最强的氧化剂，在地层内（岩石和水）有机物是最强的还原剂。

### （三）胶体对元素迁移的影响

胶体广泛分布于风化壳、土壤和天然水中。胶体按其表面的电性可分为正胶体和负胶体，按其组成成分可分为无机胶体和有机胶体。由于胶体带有电荷，并具有巨大的表面能，因此，能强烈地吸附一定量的反号离子（或分子）。所以，胶体对元素的迁移影响很大。

自然环境中的大部分胶体为负胶体，所以吸附的主要阳离子。

胶体的吸附作用可分为物理吸附（静电引力吸附）和化学吸附（靠化学键结合，又称特殊吸附）。其中，物理吸附的吸附力较弱，在一定的条件下可发生“离子交换（替）吸附作用。”

离子交换吸附的能力与离子的电价和半径有关。在一般情况下，离子交换吸附能力的大小与离子的电价和电负性成正比。在同价离子中与离子半径成反比。如低价阳离子浓度较大，也可以交换（替）吸附高价的阳离子。离子吸附或交换吸附容量与吸附剂的种类、颗粒大小、粘土矿物种类及数量、pH值等有关。

胶体吸附现象在表生带表现较为突出。不同胶体对元素的吸附有选择性。如表生带中广泛分布的粘土矿物胶体（无机负胶体）能吸附 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Ba$ 、 $Zn$ 、 $Tl$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、 $Ag$ 、 $Hg$ 、 $V$ 等许多元素，腐殖质胶体吸附 $Mo$ 、 $V$ 、 $U$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 等元素，硅酸胶体吸附 $Cu$ 、 $Co$ 等。它们对元素的迁移影响较大。

### （四）自然地理条件与元素的迁移

气候条件是影响元素迁移的重要的外在因素。地球表面气候随纬度而变化，具有明显的地带性。气候因素决定了环境的水热条件，水分和热量又直接影响环境中地球化学作用的强度和方向。

- (1) 在寒带化学反应十分微弱，元素的生物地球化学循环很缓慢，多为强还原环境。
- (2) 在温暖潮湿气候带植物繁茂，原生矿物多高度分解，淋溶作用十分强烈，元素较强烈地迁移，在该景观中元素较贫乏，腐殖质富集，水土呈酸性、弱酸性反应，为还原环境。
- (3) 在湿热气候带化学反应迅速，淋溶作用更为强烈，在各种母岩上都可形成盐基( $K$ 、 $Na$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ )缺乏的红壤，甚至，在石灰岩地层上可发育缺乏 $Ca$ 、 $Mg$ 的红壤。水土呈酸性反应，以氧化作用为主，局部可为还原环境，有沼泽和泥炭分布。
- (4) 在干旱草原、荒漠气候带淋溶作用微弱，腐殖质贫乏，元素富集，水土呈碱性、弱碱性反应。在干旱荒漠带富集氯化物、硫酸盐。许多微量元素都大量富集，尤以 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Mo$ 、 $Pb$ 、 $Zn$ 、 $As$ 、 $B$ 等最显著，为强氧化环境。此环境中植被稀少，又经彻底分解，所以很少有腐殖质堆积。

在不同的自然地理景观带元素迁移聚集的特征不同，它们对人类的健康有直接的影响。在森林景观带和热带雨林景观带，许多生物地球化学地方病发生在元素缺乏、腐殖质堆积的环境。在干旱草原和荒漠地带，因许多元素是过剩的，因此，也流行一些生物

地球化学地方病，而在森林草原地带和黑钙土地带很少发现生物地球化学地方病。这已为大量的流行病学资料所证实。

#### (五) 地貌、地质条件与元素的迁移

地貌、地质条件对元素的迁移有很大影响。

地貌条件对于局部地区元素的迁移、聚集、腐殖质的形成、堆积和流失有重要的影响。就元素的迁移特点而言，山区（如高山、分水岭、岗地等高峻地形）属于风化剥蚀淋溶区，有利于元素的淋溶。盆地、洼地、平原是元素堆积浓缩区，有利于元素的富集和腐殖质的堆积。许多地方病的分布往往与地貌密切相关。因为地貌条件反映了地表化学物质组成的差异。

地质条件对元素的迁移、聚集的影响是非地带性的。例如：与地质构造密切相关的现代和古代火山作用，可给局部环境带来大量的元素，如 B、F、Se、S、As、Si 等。与岩浆活动密切相关的多金属矿床可使环境中富含 Hg、As、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、V、W、Mo 等金属元素。

### 第二节 腐殖质在环境中的形成、分布与作用

#### 一、腐殖质及其性质

腐殖质是表生环境中分布很广且分子结构十分复杂的有机物质，存在于土壤和天然水中。多数土壤和天然水中有有机物质的大部分是由腐殖质组成的。通常腐殖质可分为二类：(1) 胡敏素 (humin)：不溶于碱溶液而能溶于乙酰溴的天然物质；(2) 腐殖酸：腐殖质中能溶于碱溶液的那部分有机化合物称腐殖酸，它是腐殖质的主要组分。腐殖酸又可分为胡敏酸 (humic acid) 和富啡酸 (fulvic acid) 两大类 (图 1-1)。

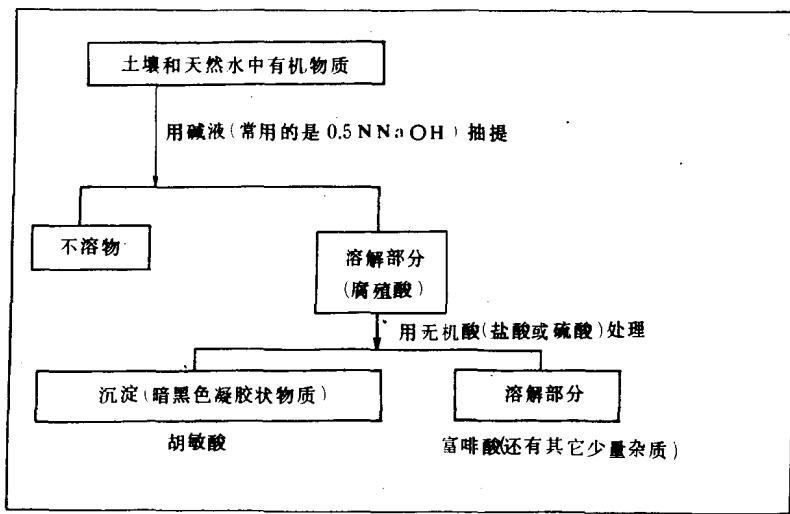


图 1-1 腐殖酸的提取及分类图式

腐殖酸是由 C、H、O、N 等元素组成的分子结构十分复杂的有机化合物。在结构上