

普通高等学校教材

SHUIWEN DIQIU HUAXUE JICHU

# 水文地球化学基础

● 主编 任加国 武倩倩

地质出版社

国家自然科学基金(41102140,41202100,  
山东省博士后创新项目(201103096) 资助  
山东省高等学校科技计划项目(J10LE12)

# 水文地球化学基础

主 编 任加国 武倩倩  
副主编 高宗军 韩作振 王 敏 张钰镭  
魏久传 余继峰 徐 伟 苗佳丽

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

## 内 容 提 要

本书全面系统地阐述了地下水的化学成分及形成作用、水文地球化学热力学计算、同位素水文地球化学、有机水文地球化学、水文地球化学模拟、水-岩界面质量传递模型、水文地球化学调查及应用等方面的内容,引入大量例题、科研案例和实验内容,更加突出实践教学和实际应用。

本书适合地下水科学与工程、水文与水资源工程和环境工程等相关专业本科生的教学,也可以作为相关专业研究生及科研技术人员的参考用书。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

水文地球化学基础/任加国等主编. —北京:地质出版社, 2014. 8

ISBN 978-7-116-08973-0

I. ①水… II. ①任… III. ①水文地球化学 IV.

①P592

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 205434 号

## Shuiwen Diqiu Huaxue Jichu

---

责任编辑:李惠娣

责任校对:黄苏晔

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324514 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

传 真:(010) 82324340

印 刷:北京纪元彩艺印刷有限公司

开 本:787 mm×1092 mm 1/16

印 张:14.25

字 数:350千字

印 数:1—2000册

版 次:2014年8月北京第1版

印 次:2014年8月北京第1次印刷

定 价:23.80元

书 号:ISBN 978-7-116-08973-0

---

(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

# 前 言

水文地球化学是建立在水文地质学、地球化学及水化学基础上的一门新兴学科，是研究水与地壳岩石、气体、有机物质互相作用的学科，是研究地下水圈中化学元素及其同位素的分布、富集及迁移循环规律的学科。它不仅研究地下水的化学成分及其形成作用与途径，而且还探索地下水在地球壳层各带中所起的地球化学作用。

本书全面系统地阐述了水文地球化学的基本原理、方法和应用，着重阐述了地下水的化学成分及形成作用、水文地球化学热力学计算、同位素水文地球化学、有机水文地球化学、水文地球化学模拟、水文地球化学调查及应用等方面的内容。编写反映了最新的教学科研成果，强调实践能力的培养。

本书由任加国、武倩倩任主编。前言、绪论、第一章、第三章、第六章、第七章和附录由任加国编写；第二章、第四章和第五章由武倩倩编写；第八章由张钰镭编写。其他老师也参与了部分内容的编写或指导工作，在此一并表示感谢。

为了系统反映水文地球化学的发展和应用，更好地服务于现代本科教学与科研，本书的编写参考了沈照理、李学礼、王德明、史维浚和钱会等前辈们的资料，并通过多年教学和科研积累完成。书中引用内容因种种原因没有一一标注，为此深表歉意。

本书为本科教学精品课程的配套教材，依托山东省高等学校教学改革项目（2012249，2012246）；将科研项目成果作为实例展现在教材中，包括：国家自然科学基金（41102149，41202165）、山东省自然科学基金（ZR2010DQ001）、高等学校博士学科点专项科研基金（20103718120003）、山东省高等学校科技计划（J10LE12）、山东省博士后创新项目（201103096）和山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室开放课题（DMSM201006）。

限于作者水平，书中疏漏在所难免，恳请读者批评指正，我们将继续修改，以适应现代水文地球化学发展的需要！

编 者

2014年6月6日

# 目 录

前 言	
绪 论	(1)
一、水文地球化学的含义和研究对象	(1)
二、水文地球化学的研究意义	(2)
三、水文地球化学分类	(2)
四、水文地球化学与其他学科的关系	(3)
第一章 地下水化学成分组成	(4)
第一节 地下水的化学组分	(4)
一、无机物组分	(4)
二、有机物组分	(5)
三、气体组分	(5)
四、微生物组分	(6)
第二节 化学组分的形成作用	(6)
一、溶滤作用	(6)
二、阳离子交换作用	(6)
三、氧化还原作用	(7)
四、生物还原作用	(8)
五、脱碳酸作用	(8)
六、浓缩作用	(8)
七、混合作用	(9)
第三节 水质综合评价	(9)
一、综合评价指标	(9)
二、水质分析检验	(13)
第四节 水文地球化学分类	(15)
一、地下水化学成分分析	(15)
二、分析成果表示方法	(15)
三、水化学类型的划分	(18)

第二章 地下水组分特征 .....	(22)
第一节 常量组分特征 .....	(22)
一、主要组分 .....	(22)
二、微量组分 .....	(30)
第二节 污染组分的环境水文地球化学作用 .....	(32)
一、物理作用 .....	(32)
二、化学作用 .....	(32)
三、生物作用 .....	(34)
四、溶质迁移滞后效应 .....	(35)
第三章 水文地球化学热力学基础 .....	(36)
第一节 溶解平衡 .....	(36)
一、质量作用定律 .....	(36)
二、化学热力学 .....	(37)
三、溶解与沉淀 .....	(39)
第二节 碳酸平衡 .....	(46)
一、基本方程 .....	(46)
二、水及弱酸的离解 .....	(47)
三、地下水中的碳酸平衡 .....	(48)
四、碳酸钙溶解度计算 .....	(50)
第三节 配合作用 .....	(52)
一、溶解组分的存在形式 .....	(52)
二、地下水中的配合物 .....	(52)
三、配合物组分计算 .....	(53)
第四节 氧化还原作用 .....	(54)
一、基本原理 .....	(54)
二、稳定场图 .....	(57)
三、地下水系统中的氧化还原反应 .....	(61)
第五节 吸附作用 .....	(63)
一、吸附机理 .....	(64)
二、离子交换 .....	(64)
三、质量作用方程 .....	(66)
四、等温吸附方程 .....	(68)
第六节 海水入侵过程的水文地球化学作用 .....	(71)
一、阳离子交换 .....	(71)
二、多组分变化规律 .....	(75)
三、矿物溶解沉淀 .....	(77)

第四章 同位素水文地球化学 .....	(80)
第一节 同位素基本理论 .....	(80)
一、同位素及分类 .....	(80)
二、组成与表示方法 .....	(81)
第二节 氢氧稳定同位素 .....	(82)
一、大气降水 .....	(82)
二、氢氧稳定同位素应用 .....	(85)
第三节 碳同位素 .....	(86)
一、碳同位素丰度 .....	(86)
二、大气圈碳同位素组成 .....	(87)
三、水中碳同位素组成 .....	(87)
第四节 放射性同位素 .....	(87)
一、衰变定律 .....	(87)
二、放射性氡 .....	(88)
三、放射性碳 .....	(92)
第五章 有机水文地球化学 .....	(95)
第一节 地质体中的有机物质 .....	(95)
一、地质体中有机物质的种类 .....	(95)
二、地下水中有机的含量 .....	(96)
第二节 水体中的有机污染物 .....	(97)
一、分类 .....	(97)
二、水体中常见的有机污染物种类 .....	(97)
第三节 有机物的形成作用 .....	(99)
第四节 有机水文地球化学作用 .....	(100)
一、有机物在油气形成中的作用 .....	(100)
二、对元素在水中迁移和富集的影响 .....	(100)
三、有机质和铀的关系 .....	(101)
四、水体自净作用 .....	(101)
第六章 水文地球化学模拟 .....	(102)
第一节 水化学组分地球化学模拟 .....	(102)
一、组分平衡分布 .....	(102)
二、质量平衡模拟 .....	(109)
三、化学反应途径模拟 .....	(111)
四、模拟条件 .....	(112)
第二节 组分迁移模拟 .....	(115)
一、水动力弥散 .....	(115)

二、溶质迁移的数学模型·····	(117)
第三节 水文地球化学模拟软件·····	(119)
一、PHREEQC 简介·····	(119)
二、化学组分存在形式计算·····	(123)
三、矿物溶解·····	(126)
第七章 水文地球化学调查与应用·····	(128)
第一节 水文地球化学调查与分析·····	(128)
一、野外调查·····	(128)
二、资料分析·····	(129)
三、数据处理·····	(130)
第二节 矿产开发中的应用·····	(133)
一、找矿中的应用·····	(133)
二、成矿中的应用·····	(135)
三、地热勘探中的应用·····	(137)
第三节 煤矿水防治中的应用·····	(138)
一、煤矿水文地球化学·····	(138)
二、矿井水径流条件分析·····	(140)
三、煤矿水文地球化学方法·····	(141)
第四节 环境保护中的应用·····	(144)
一、水文地球化学分带·····	(144)
二、水质与地方病·····	(145)
三、地下水污染·····	(146)
第五节 海水入侵防治中的应用·····	(149)
一、海水入侵防治措施·····	(149)
二、水敏感性应用研究·····	(150)
三、咸水恢复中的应用·····	(152)
第六节 矿水开发中的应用·····	(158)
一、饮用矿泉水·····	(158)
二、医疗矿水·····	(159)
三、矿水的分布·····	(160)
第八章 水岩界面质量传递模型·····	(162)
第一节 扩散实验与扩散通量·····	(162)
一、扩散现象·····	(162)
二、扩散实验·····	(162)
三、稳态扩散与非稳态扩散·····	(163)
四、费克定律·····	(164)



第二节 非稳态扩散方程的解·····	(167)
一、瞬时源一维扩散问题的解析解·····	(167)
二、连续恒定源扩散·····	(169)
第三节 孔隙水中对流—弥散运移模型·····	(174)
一、对流通量·····	(174)
二、一维非稳态对流—扩散方程·····	(174)
三、瞬时源—一维非稳态对流—扩散方程·····	(174)
四、持续源—一维非稳态对流—扩散方程·····	(176)
五、连续源—一维非稳态对流—扩散方程·····	(176)
第四节 界面扩散—反应建模分析·····	(178)
一、界面反应半反应的快慢分析·····	(178)
二、界面扩散—反应模型控制机制分析·····	(180)
参考文献·····	(183)
附录 I 实验指导·····	(187)
附录 II 自由能及生成焓·····	(208)
附录 III 容度积常数·····	(213)
附录 IV 标准电位·····	(215)

# 绪 论

## 一、水文地球化学的含义和研究对象

### 1. 含义

水文地球化学是研究地下水中化学组分的形成、分布、迁移和富集规律及其在生产实践中应用的一门学科。对于其含义的理解有不同的看法。

张宗祜（1979）认为，水文地球化学是研究水圈及其与自然环境（岩石圈、大气圈、生物圈、工业圈等）之间各种化学作用和物理现象的科学。具体地说，水文地球化学研究的是水圈各部分的化学组成及其演变历史、化学元素及其同位素在自然界各种不同物理化学条件下的性状和分布规律，以及各种地质环境及地质历史过程中天然水（主要是地下水）与其周围介质相互作用时化学元素的迁移和再分配规律。

李学礼（1988）认为，水文地球化学是建立在水文地质学、地球化学及水化学基础上的一门新兴学科。它以地下水的化学成分及其形成规律为主要研究对象，因此，有的学者称它为地下水的地球化学。

A. M. 奥弗琴尼柯夫等人指出，水文地球化学研究地下水化学成分的形成及化学元素在其中迁移的规律，研究各种元素及其同位素在地下水中的迁移、聚积、沉淀及分散因素。其基本任务是：一方面要对天然地下水中的所有元素进行全面分析，研究离子平衡、分子平衡及气体平衡，研究有机物质、微生物，以及各种元素同位素的含量和水本身的结构；另一方面，对各种元素之间的比例关系、化学元素在各种成因类型地下水中的迁移条件及历史，以及水与岩石相互作用和地下水中各种元素的富集作用进行研究，分析地下水的形成过程。

### 2. 定义

水文地球化学是研究水与地壳岩石、气体、有机物质相互作用的学科，是研究地下水圈中化学元素及其同位素的分布、富集及迁移循环规律的学科。它不仅研究地下水的化学成分及其形成作用，而且还探索地下水在地球壳层各带中所起的地球化学作用。

### 3. 研究对象

根据水文地球化学的定义与含义，其研究对象可概括为：

- 1) 地下水化学成分的来源、时空分布特征及其演变规律；
- 2) 地下水化学成分的形成作用及其影响因素；
- 3) 化学元素在地下水中的迁移规律；
- 4) 有机水文地球化学；
- 5) 同位素水文地球化学；
- 6) 水文地球化学模拟；
- 7) 原生环境水文地球化学；

- 8) 地下水污染;
- 9) 地热地球化学;
- 10) 水文地球化学成矿规律和找矿方法等。

## 二、水文地球化学的研究意义

水文地球化学是在水文地质学与地球化学基础上发展起来的,是探索地球壳层各带地下水地球化学作用的一门新兴学科。20世纪50年代,它作为一门独立的学科展现在人们面前,从此,极大地丰富了水文地质学和地球化学的研究内容。近年来,随着相邻学科,如化学、地质学、环境科学、土壤学等的迅速发展,水文地球化学理论也逐步完善,对地质、水文地质、环境工程等诸多领域都有重大的实用价值。因此,水文地球化学的研究不仅具有重要的理论意义,而且具有重要的实际意义。

1) 水文地球化学理论的研究及应用对地下水的形成和起源研究具有重要的指导意义。

2) 为阐明水文地质条件增添了一些有效方法。为了精确查明地下水的补径排条件,目前已比较普遍地应用地下水的化学成分资料作为各种标志。例如,应用同位素技术不但可以研究地下水的补给来源、径流条件,而且还可以示踪地下水的年龄。

3) 水文地球化学研究为地下水流场特性及运动规律研究增添了新的内涵。地下水是一种运动着的流体矿床,其化学成分在运动过程中不断发生演化,化学成分的演化记载了地下水与岩土介质的作用机制,同时也烙下了人类活动的印痕。

4) 水文地球化学研究对于国民经济各部门的发展也有着十分重要的实际意义。各种形式的供水(农业用水、生活用水、工业用水等)都必须考虑地下水的化学成分。例如,在利用地下水进行灌溉、评价农田盐渍化过程的强度和评价对植物有害的盐类时,必须了解地下水的化学成分。

5) 水文地球化学理论在化探方面应用越来越广泛,其研究成果可为矿床的形成机理提供依据,为找矿提供有用信息。

6) 在特殊用途水资源寻找与评价方面的应用。如地下热水、饮用矿泉水及医疗矿泉水等,水文地球化学的研究成果也显示出越来越重要的作用。

7) 用水文地球化学方法找矿。在寻找硫化矿床、多金属矿床、铀矿床、石油、天然气和盐矿床等方面均收到很好的效果。

目前,在成矿作用研究及地热勘探、环境保护、地震监测与预报等领域,水文地球化学正得到愈来愈广泛的应用。

## 三、水文地球化学分类

按照水文地球化学研究内容的侧重点不同,它大致分六个分支。

### 1. 普通水文地球化学

全面系统地阐明水文地球化学的各项内容,包括地下水化学成分的形成、分布、类型、分区规律,水文地球化学的作用及其在国民经济中的意义。

### 2. 成因水文地球化学

研究天然地下水中化学成分的来源和成因。

### 3. 元素水文地球化学

研究天然地下水中化学元素及其同位素的存在、形成、分布、迁移、沉淀及其实际应用。

### 4. 区域水文地球化学

研究各类水文地球化学特征、分布和区域变化规律。

### 5. 应用水文地球化学

研究水文地球化学在资源勘查、环境保护和工程工艺中的价值及应用方法。

### 6. 专门水文地球化学

研究水文地球化学在某种专门领域中的作用、应用原理和应用方法。如水文地球化学找矿，成矿水文地球化学，铀水文地球化学，废物处理水文地球化学，溶浸工艺水文地球化学，环境水文地球化学，农业水文地球化学等。

## 四、水文地球化学与其他学科的关系

### 1. 水文地球化学与水化学之间的关系

水化学主要研究地表水，而水文地球化学主要研究地下水。由于地下水参与自然界水的总循环，降水和地表水对地下水化学成分的形成都会产生一定的影响，因此，水文地球化学与水化学之间有着密切联系。在研究地下水的同时，也应当研究降水和地表水。

### 2. 水文地球化学与水文地质学之间的关系

水文地球化学是水文地质学的一部分，地下水化学成分的形成条件明显不同于地表水，起主要作用的是地质和水文地质因素，地下水的化学成分主要决定于含水构造的性质、构造类型、火山作用、岩矿性质、水动力条件等。因此，在研究地下水的成分时，要以水文地质规律和方法为依据进行综合研究。

### 3. 水文地球化学与地球化学之间的关系

水文地球化学与地球化学紧密地联系在一起，某些研究者把它作为地球化学的一部分。而地球化学主要研究地球的化学组成、化学作用及化学演化，着重研究化学元素和其同位素在地球演化历史中的分布、迁移规律。

### 4. 与其他学科的关系

水文地球化学与地质学、矿物学、岩石学、土壤学以及物理化学等的基础知识密切相关。近年来，许多学科的发展都以水文地球化学作为基础学科。



## 复习思考题

1. 水文地球化学的定义是什么？
2. 水文地球化学的含义是什么？
3. 水文地球化学的研究对象有哪些？
4. 水文地球化学的分类有哪些？
5. 理解水文地球化学与其他学科的关系。

# 第一章 地下水化学成分组成

地下水是多组分的溶液，其化学成分相当复杂。到目前为止，借助于现代分析技术，在地下水中已发现了门捷列夫周期表所列 93 种天然元素中的近 80 种。它们多以离子、原子、分子、配合物和化合物等形式存在于地下水中，有些物质也以溶解和活动于地下水中的有机质、气体、微生物和元素同位素的形式存在。

## 第一节 地下水的化学组分

地下水的化学组分，概括来说由无机物、有机物、气体、微生物等组成。

### 一、无机物组分

组成地下水中无机物的化学元素，根据它们在地下水中的分布和含量，可划分为主要组分 (major constituents)、微量组分 (minor constituents) 和痕量组分 (trace constituents)。

**主要组分** 是指在地下水中经常出现、分布较广、含量较多的化学元素和化合物，其在地下水中的含量一般大于 5 mg/L。这些组分主要包括：重碳酸根、氯、硫酸根、钙、镁、钠和钾等。它们构成了水中的主要离子，占地下水中无机物成分含量的 90%~95%，决定地下水的化学类型。

**微量组分** 是指在地下水中出现较少、分布局限和含量较低的化学元素和化合物 (表 1-1)。微量组分在地下水中的含量在 0.01~10.0 mg/L 之间，主要包括碳酸根、氟、铁、硝酸根和镉等。

**痕量组分** 痕量组分在地下水中的含量一般低于 0.1 mg/L，包括铝、铋、砷、钡等。

表 1-1 地下水中的溶解无机组分

组分类别	浓度变化范围 mg · L <sup>-1</sup>	组分
主要组分	>5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>
微量组分	0.01~10.0	B、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、F <sup>-</sup> 、Sr、Fe
痕量组分	<0.1	Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、Br、Cd、Ce、Cs、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Au、In、I、La、Pb、Li、Mn、Mo、Ni、Nb、P、Pt、Ra、Rb、Ru、Sc、Se、Ag、Tl、Th、Sn、Ti、W、U、V、Yb、Y、Zn、Zr

(据 Kehew, 2001)

主要组分、微量组分及痕量组分的含量界限并不是绝对的，有时微量组分在地下水中的含量可能超过主要组分。例如，在人类长期活动的农业区，地下水中的硝酸根离子含量可能较高；在湖泊周围、湿地区以及某些受污染物影响的地区，地下水中的铁含量可能会

明显增高。

微量组分和痕量组分虽然不决定地下水的化学类型，但却赋予地下水一些特殊的性质和功能。例如，含锶矿泉水、含锂矿泉水、偏硅酸矿泉水等，就是因为这些矿泉水中的锶、锂和偏硅酸含量较高，从而对人体有一定的医疗作用。当然，有些微量和痕量组分的含量过高对人体也会造成一定的危害，如镉、砷、汞等。

## 二、有机物组分

### 1. 组成及分类

各种不同形式的有机物主要由 C、H、O 组成，这三种元素占全部有机物的 98.5%，另外还存在少量的 N、P、S 等元素。例如：氨基酸、蛋白质、葡萄糖、有机酸、烃类、醇类、醚类、羧酸、苯酚衍生物、胺等。

根据其物理化学性质，有机物可分为极性的（离子型的）和非极性的（非离子型的），其中每一大类又可分为挥发性的和非挥发性的。非极性的难溶挥发性有机物是地下水中危害最大的主要有机污染物，多为卤代烃类，是疏水有机物。

### 2. 有机污染

地下水到底有多少种有机污染物，目前还不完全了解。据文献报道，当今世界上有机化合物约 200 万种，并且以每年 25 万种的惊人速度在增长。目前，饮用水供水中已检出的有机污染物超过 1200 种，随着调查研究的深入，其数目会继续增加。

就其污染物的种类、污染范围和其普遍性以及对人类危害而言，地下水有机污染物已排在所有污染物的首位，许多有机污染物是有毒物质，它们可引起各种健康问题，甚至可致癌、致畸、致突变。最常见的两种有机污染物是三氯乙烯（TCE）和四氯乙烯（PCE）。TCE 是工业上广泛使用的溶剂，用作去油污剂、制冷剂和熏黄剂；PCE 也是一种广泛应用的溶剂，应用于干洗及去油污。

一般来说，许多有机化合物是非水溶性的（脂溶性的），所以其在水中溶解度很低。即使如此，还有许多有机污染物在水中的溶解度大于饮用水最大允许浓度。表 1-2 中所列的六种杀虫剂，尽管其溶解度很小，但都大大超过饮用水最大允许浓度。

表 1-2 六种杀虫剂在饮用水中最大允许浓度

化合物	最大允许浓度/ $10^{-6}$	溶解度/ $10^{-6}$
异狄氏剂	0.0002	0.2
六六六	0.005	7.0
滴滴涕	0.001	0.1
毒杀芬	0.005	3.0
2, 4-D	0.1	620
2, 4, 5-TP 丙酸	0.01	

## 三、气体组分

地下水中都含有一定数量的气体，地下水中常见的溶解气体有： $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、

$N_2$ 、 $H_2$  以及惰性气体 Ar、Kr、He、Ne、Xe 等。地下水中的气体主要来源于大气，如  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  以及惰性气体等，其次来源于岩层中的生物化学作用，如  $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$  等，岩层的变质作用可释放出  $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、重烃和  $CO$ 、 $N_2$ 、 $HCl$ 、 $HF$ 、 $NH_3$ 、 $SO_2$  等，放射性衰变作用可形成 Rn、He、Ne、Ar 等。

## 四、微生物组分

地下水中重要的微生物主要有细菌、真菌和藻类。除光合细菌外，细菌和真菌可以归入还原者微生物，它们能把复杂的化合物分解成比较简单的物质，并从中提取能量，供其繁衍和代谢。藻类能够利用光，把光能转变为化学能贮存起来，因此，藻类被归入生产者微生物。不过，在无光条件下，藻类只能利用化学能来满足其代谢需要。

微生物既能在潜水中繁殖，也可在深循环（深达 1000 m 或更深）的地下水中繁衍。微生物所适应的温度范围也很宽，可在零下几摄氏度到  $85\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内生存。地下水的矿化度一般对微生物的繁殖影响不明显，但矿化度过高会抑制微生物的活动能力。

目前，对地下水中微生物的成分和分布以及它们的生命活动机制研究得尚不成熟，但微生物在地下水化学成分形成和演化过程中所起的重要作用，已越来越多地被人们所认识。

## 第二节 化学组分的形成作用

各种起源的地下水，在其发展过程中与周围介质不断地相互作用，其成分也不断变化。地下水化学成分的主要形成作用有溶滤作用、阳离子交换作用、氧化还原作用、生物还原作用、脱碳酸作用、浓缩作用和混合作用等。

### 一、溶滤作用

岩石中某些组分进入水中的过程，称为溶滤作用。对矿物而言，溶滤是指不破坏其结晶格架，而有一部分元素进入水中的过程。此外，如水经过含可溶性盐类的岩石时，仅将其可溶解部分带走，也可称为溶滤。溶解则是指物质的全部溶于水的作用。通常所谓的溶滤作用也包括溶解作用。

水化学成分的主要组分 ( $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ ) 根据其成分的不同而有不同的溶解度，因此不同矿化度的水具有其特殊的化学成分。对于淡水，代表性阴离子是  $SiO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$ ，这些阴离子与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  组成溶解性弱盐；随着矿化度的增加硫酸根的作用增强，代表了中等和稍高矿化度的水；在高矿化度的水中，氯离子占首位。

### 二、阳离子交换作用

岩石颗粒的表面往往带负电荷，因此能吸附某些阳离子。当某种成分的地下水与岩石颗粒接触时，水中某些阳离子被岩石颗粒表面吸附，以代替原来被吸附的阳离子，而原来

被吸附的阳离子则进入水中,改变了地下水的化学成分,这种作用称为阳离子交换吸附作用。

阳离子交换的强度取决于很多因素,其中主要的是岩石的粒度、交换阳离子的性质、介质的 pH 值和水中电解质的浓度。

### 1. 粒度

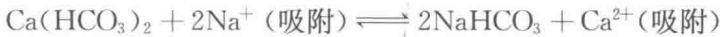
一般岩石的粒度越细,它的交换性能越强。因此,在黏土和黏土岩中,阳离子交换对水化学成分的影响明显。

### 2. 离子性质

不同阳离子的吸附能不同,在其他条件相同的情况下,吸附能的大小取决于它们的离子价,离子价越高吸附能越强,并易留在岩石上。如果阳离子的电价相同,吸附能随原子量的增加而增大。部分离子吸附能强弱的顺序如下:



由上可见,  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附能大于  $\text{Na}^+$ , 因此在自然界中常可见到地下水中的  $\text{Ca}^{2+}$  交换吸附岩石颗粒表面的  $\text{Na}^+$ 。



阳离子交换吸附作用在含水层中广泛地进行,并且对改变地下水的化学成分及地下水的性质有重大意义。这种作用使硬度大的地下水变为硬度小的软水,形成低矿化度的钠水,如  $\text{SO}_4 - \text{Na}$  型、 $\text{HCO}_3 - \text{Na}$  型以及一些其他过渡型水。

### 3. pH 值

在阳离子交换反应中,氢离子有着特殊的作用。它的交换能量不仅高于一价的阳离子,还高于二价和三价的阳离子。介质的 pH 值影响阳离子的吸附数量,水中的氢离子越多,对其他阳离子进入胶状综合体的阻力越强。增加与土壤处于平衡状态的溶液 pH 值,土壤的交换性能增强。当介质的 pH 值由 6 增加到 11 时,交换容量增加 1~2 倍。

### 4. 电解质浓度

离子交换吸附作用并不仅决定于离子的性质,在吸附交换过程中,水中电解质浓度也起着重要作用,浓度大的离子比浓度小的离子易被吸附。因此,如果钠的浓度相当大时,吸附综合体中的部分钙离子将被钠离子排挤出去,水中的  $\text{Na}^+$  与岩石颗粒表面的  $\text{Ca}^{2+}$  就发生交换吸附的现象,例如海水入侵过程中的  $\text{Na}^+$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的交换吸附。

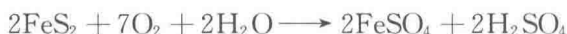


天然水中的交换主要是阳离子交换,而不是阴离子交换。这是由于岩石和土壤的胶体成分主要是由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和其他带负电的胶粒所组成,它们吸附带正电的阳离子。除阳离子吸附外,在某些情况下也能发生阴离子吸附作用(例如砖红壤),但是对这种过程研究很少。

## 三、氧化还原作用

黄铁矿是地下水富集硫酸盐的一个重要来源。在金属矿床中,可以看到大量的黄铁矿和其他硫化矿物。含氧的大气降水渗入地下使黄铁矿氧化,同时形成游离硫酸和硫酸亚铁:





硫酸亚铁在  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的作用下再继续氧化, 生成硫酸铁和针铁矿:



黄铁矿氧化时产生的游离硫酸能溶解碳酸钙, 同时产生硫酸钙和游离碳酸:



这些过程发生在硫化矿床和煤田的氧化带中。在煤田中, 黄铁矿是分布极广的分散状矿物。在这些地方往往形成含大量的游离硫酸和硫酸盐的酸性水。

在沼泽地区, 往往也能生成硫酸盐型水和酸性水。在这些地区存在有机酸, 在一定的条件下 (如在疏干时), 保存在泥炭层和沼泽土中的硫化物能发生氧化。

## 四、生物还原作用

生物还原作用指在有机物与细菌参与下影响地下水化学成分的一种还原作用。

### 1. 脱硫酸作用

一般发生在深埋、循环微弱、缺氧的地下水中:



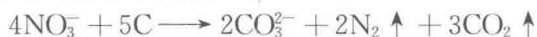
一般可写成如下通式:



式中: R 代表 Ca、Mg、Na 等; C 代表有机质。这种作用可在矿化度小于 180 g/L 和各种温度 (40~50 °C 最佳) 下进行。脱硫酸作用的结果是  $\text{SO}_4^{2-}$  减少,  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  增加。

### 2. 反硝化作用

反硝化作用是在缺氧条件下, 异养型脱氮菌把  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  还原分解为气态氮 ( $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ ) 的过程。作用的结果是水中富含  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。



## 五、脱碳酸作用

碳酸盐在水中的溶解度, 决定于水中所含  $\text{CO}_2$  的数量。当温度升高或压力减小时, 水中溶解的  $\text{CO}_2$  含量就会减少, 这时水中的  $\text{HCO}_3^-$  便与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  结合形成沉淀。 $\text{CO}_2$  逸出使水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量减少的作用, 称为脱碳酸作用。



例如, 江西省崇仁马鞍坪温泉, 由于水中  $\text{CO}_2$  大量逸出 (脱碳酸作用), 在泉口附近有大量黄褐色的泉华。其主要成分为  $\text{CaCO}_3$  (94.74%~95.13%), 其次为  $\text{SiO}_2$  (1.44%~3.46%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.98%~0.68%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.74%~0.53%)、 $\text{MgO}$  (0.83%~0.10%) 和  $\text{MnO}$  (0.27%~0.10%)。

## 六、浓缩作用

当水蒸发时, 水中盐分含量不变, 但其浓度 (矿化度) 相对增大, 这种作用称为浓缩