

地下水环境化学

吴吉春 孙媛媛 徐红霞 主编



科学出版社

(P-6367.31)



科学出版社互联网入口

南京分社: (025)86300572 销售: (010)64031535

南京分社 E-mail: nanjing@mail.sciencep.com

销售分类建议: 地下水环境

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-062424-6



9 787030 624246 >

定价: 89.00 元

地下水环境化学

吴吉春 孙媛媛 徐红霞 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书分为8章,涵盖地下水及其分布、地下水的化学成分及其演变、地下水污染及其主要污染物、地下水化学基础、地下水污染物的主要化学过程、地下水污染物迁移、地下水污染修复技术以及地下水环境化学的主要研究方法等基本内容,比较全面地介绍了地下水环境化学的主要理论知识,并突出水文地质学、环境化学、生物学等多学科交叉的特色。

本书可作为高等院校水土环境领域相关专业的教材或参考书,也可供从事水土环境保护与治理研究的专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地下水环境化学/吴吉春,孙媛媛,徐红霞主编. —北京:科学出版社, 2019.10

ISBN 978-7-03-062424-6

I. ①地… II. ①吴…②孙…③徐… III. ①地下水-水环境-环境化学 IV. ①X131.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第214202号

责任编辑:周丹 黄梅 沈旭/责任校对:杨聪敏

责任印制:张伟/封面设计:许瑞

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年10月第一版 开本:720×1000 1/16

2019年10月第一次印刷 印张:19 1/4

字数:388 000

定价:89.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前言

水是地球环境中的基本要素和宝贵资源，它通过自然过程在海、陆、空之间不断地循环往复，并跻身于自然要素和自然环境中更新着自然环境和自然资源。20世纪50年代以来，世界主要发达国家的经济从恢复逐步走向高效发展，人工合成化学品的种类和数量也在迅猛增长，合成工艺产生的大量有毒有害物质随工业废水的排放进入水环境，产生了一系列水环境问题，如水质恶化、水体生境缺损、水体富营养化等，甚至导致了多起严重的突发性事故。当前，世界上继人口问题、粮食问题和能源问题之后，水资源、水灾害、水环境的问题已日益严重，并成为制约人类生存和发展的严峻问题。

我国是一个水资源严重短缺的国家，我国水资源量占世界水资源总量的8%，却维持着占世界21.5%人口的生存。随着我国经济的快速发展，水资源危机也越来越严重。全国每年污水排放量达数十亿吨，其中很大一部分污水未经处理直接排入江河湖库，导致江河湖水质严重恶化，水环境问题变得极为突出。由此，我国明确将环境保护列入全面建设小康社会总目标，国家环境保护“十一五”、“十二五”规划积极推进了城市污水处理与资源化，这给水环境化学学科带来了新的挑战和机遇。21世纪的水环境化学将任重而道远，无论是从控制水环境污染和抑制生态恶化方面，还是从改善水环境质量、保护人体健康和促进国民经济的可持续发展方面，水环境化学都将发挥其他学科难以替代的作用，并在与环境科学其他分支学科的相互渗透中得到发展。

地下水是自然界水循环中的一个重要环节，是全球重要的供水水源，甚至在有些地区是唯一的饮用水水源。我国地下水资源分布广泛，据2015年水利部门核算，全国多年平均地下水资源量（可更新的地下水资源）为 $8064.48 \times 10^8 \text{m}^3$ （不包括港、澳、台地区）。受气候、地貌单元及大地构造背景的影响，各地区水文地质条件差异很大，地下水资源贫富相差悬殊。我国约有70%的人口以地下水为主要饮用水源，95%以上的农村人口饮用地下水。全国有400多个城市开发利用地下水资源，北方大部分城市以地下水作为主要供水水源，华北、西北城市利用地下水的比例分别高达72%和66%。近30年来，随着工农业的迅速发展，地下水开发利用和保护不当导致的地下水水位持续下降、水质恶化等地下水环境问题逐渐加剧，海水入侵、地面沉降等地质环境问题也日益突出。注重地下水环境保护已刻不容缓。

我国政府非常重视地下水环境保护，国务院于2011年、2015年、2016年分

别批复了《全国地下水污染防治规划（2011—2020年）》、《水污染防治行动计划》（俗称“水十条”）、《土壤污染防治行动计划》（俗称“土十条”），2018年年底国家重点研发计划“场地土壤污染成因与治理技术”重点专项正式启动。上述规划和计划对实施地下水资源保护、有效遏制地下水污染加剧趋势提出了明确要求，同时对地下水专业人员提出了更高的知识要求。为此，针对性适用的《地下水环境化学》教材需求日益突出。

地下水环境化学属于水文地质学与环境化学的交叉学科，遵循于此，本书主要涵盖地下水及其分布、地下水化学成分及其演变、地下水污染及其主要污染物、地下水化学基础、地下水污染物的主要化学过程、地下水污染物迁移、地下水污染修复技术以及地下水环境化学的主要研究方法等基本内容，比较全面地介绍地下水环境化学的主要理论知识，并突出水文地质学、环境化学、生物学等多学科交叉的特色。

本书在具体编写过程中参考了多本前人的相关教材以及众多前人的相关研究成果，尽管在每章后给出了主要参考文献，但遗漏文献肯定存在，在此一并致谢和致歉。

由于水平所限，不当之处在所难免，恳请读者给予指正。

编者

2019年1月

目 录

前言

第 1 章 地下水及其分布	1
1.1 地球上的水	1
1.2 自然界的水循环	2
1.2.1 水文循环	2
1.2.2 地质循环	3
1.3 中国水资源	4
1.3.1 中国水资源概况	4
1.3.2 中国地下水资源	5
1.4 地下水的赋存	10
1.4.1 岩土的空隙和水分	10
1.4.2 非饱和带	25
1.4.3 饱和带	26
1.5 地下水含水系统与地下水流动系统	33
1.5.1 地下水含水系统	33
1.5.2 地下水流动系统	34
1.6 地下水资源特点	35
1.6.1 系统性和整体性	35
1.6.2 流动性	36
1.6.3 循环再生性	36
1.7 地下水环境	36
1.7.1 地下水环境因子	36
1.7.2 地下水环境定义	38
1.7.3 地下水环境效应	38
参考文献	39
第 2 章 地下水的化学成分及其演变	41
2.1 地下水的化学成分	41
2.1.1 无机物	41
2.1.2 有机物	44
2.1.3 气体	45

2.1.4	微生物	46
2.2	地下水化学成分形成作用	47
2.2.1	溶滤作用	47
2.2.2	浓缩作用	50
2.2.3	脱碳酸作用	50
2.2.4	脱硫酸作用	50
2.2.5	阳离子交替吸附作用	51
2.2.6	混合作用	51
2.2.7	人类活动对地下水化学成分的影响	52
2.3	地下水基本成因类型及其化学特征	52
2.3.1	溶滤水	52
2.3.2	沉积水	53
2.3.3	内生水	54
2.4	地下水化学成分分析及其图示	55
2.4.1	地下水化学分析内容	55
2.4.2	地下水化学成分的库尔洛夫表示式	56
2.4.3	地下水化学特征分类与图示	56
	参考文献	58
第3章	地下水污染及其主要污染物	60
3.1	地下水污染及来源	60
3.1.1	地下水污染的概念	60
3.1.2	地下水污染源	60
3.2	地下水主要污染物	66
3.2.1	化学污染物	66
3.2.2	生物污染物	77
3.2.3	放射性污染物	77
3.3	地下水污染的特点与途径	78
3.3.1	地下水污染的特点	78
3.3.2	地下水污染的途径	78
	参考文献	81
第4章	地下水化学基础	84
4.1	化学热力学基础	84
4.1.1	基本概念	84
4.1.2	化学热力学定律	85
4.2	化学平衡	89

4.2.1	质量作用定律	89
4.2.2	自由能与化学平衡	90
4.2.3	范托夫式	91
4.2.4	活度及活度系数	91
4.3	碳酸平衡	94
4.3.1	气体在水中的溶解性	94
4.3.2	地下水中的碳酸平衡	97
4.4	水的碱度和酸度	102
4.4.1	碱度	102
4.4.2	酸度	103
	参考文献	105
第5章	地下水污染物的主要化学过程	106
5.1	溶解和沉淀作用	106
5.1.1	各类无机物的溶解度	106
5.1.2	水溶液的稳定性	114
5.2	配合作用	117
5.2.1	配合物在溶液中的稳定性	118
5.2.2	羟基对重金属离子的配合作用	120
5.2.3	腐殖质的配合作用	122
5.3	氧化-还原作用	124
5.3.1	基本原理	125
5.3.2	氧化还原平衡图示法	131
5.3.3	地下水中污染物的氧化还原转化	135
5.3.4	地下水系统的氧化还原条件及其影响因素	140
5.4	吸附作用	143
5.4.1	固体表面的电荷	143
5.4.2	固体表面的吸附作用	145
5.4.3	吸附等温线和等温式	146
5.5	水解作用	147
5.6	微生物降解作用	150
5.6.1	生长代谢	150
5.6.2	共代谢	151
5.6.3	影响生物降解的因素	152
	参考文献	154

第 6 章 地下水污染物迁移	155
6.1 地下水运动基本原理	155
6.1.1 地下水运动特征	155
6.1.2 地下水流模型	165
6.2 地下水中的溶质运移	180
6.2.1 溶质运移机理	181
6.2.2 弥散通量、扩散通量和水动力弥散系数	184
6.2.3 对流-弥散方程及其定解条件	187
6.3 溶质运移过程中的反应动力学	192
6.3.1 平衡吸附	193
6.3.2 吸附动力学	198
6.3.3 一级不可逆反应	199
6.3.4 莫诺动力学反应	201
6.3.5 多组分动力学反应	202
6.4 多相流	205
6.4.1 基本概念	205
6.4.2 LNAPLs 的迁移	207
6.4.3 DNAPLs 的迁移	211
参考文献	214
第 7 章 地下水污染修复技术	216
7.1 概述	216
7.1.1 地下水污染修复技术分类	217
7.1.2 地下水污染修复技术发展趋势	219
7.2 原位曝气技术	220
7.2.1 概述	220
7.2.2 原位曝气修复影响因素	221
7.3 原位生物修复技术	226
7.3.1 概述	226
7.3.2 生物修复技术影响因素	227
7.4 可渗透反应格栅技术	230
7.4.1 概述	230
7.4.2 PRB 的安装形式	231
7.4.3 PRB 的结构类型	231
7.4.4 PRB 的修复机理	232

7.4.5	PRB 修复效果影响因素	236
7.5	原位化学氧化技术	238
7.5.1	Fenton 高级氧化技术	238
7.5.2	臭氧处理技术	240
7.5.3	高锰酸钾氧化技术	241
7.5.4	过硫酸盐高级氧化技术	242
7.6	表面活性剂增效修复技术	243
7.6.1	概述	243
7.6.2	表面活性剂的选择依据	248
7.7	电动力修复技术	249
7.7.1	概述	249
7.7.2	修复机理	250
7.7.3	电动力修复技术应用	253
7.8	抽出-处理技术	255
7.8.1	概述	255
7.8.2	P&T 技术修复系统构成	256
7.9	监测自然衰减修复技术	257
7.9.1	概述	257
7.9.2	NA 技术应用	258
	参考文献	260
第 8 章	地下水环境化学的主要研究方法	267
8.1	野外调查	267
8.1.1	调查阶段	267
8.1.2	调查方法	270
8.2	实验模拟	274
8.2.1	光透法原理	276
8.2.2	定量多相流饱和度的模型	278
8.2.3	模拟实验结果	278
8.3	数值模拟	280
8.3.1	概述	280
8.3.2	地下水数值模拟流程	282
8.4	地球物理方法	284
8.4.1	概述	284
8.4.2	探地雷达	286

8.4.3	电阻率法	289
8.4.4	自然电位法	291
8.4.5	激发极化法	292
参考文献		294

第 1 章 地下水及其分布

1.1 地球上的水

地球是一个富水的行星。地球的演化，生物及人类的起源，无不与水相关。

地球上水的起源，存在多种假说。目前被普遍接受的是：地球形成时便含有大量的水，地球浅表的水（包括海洋、河湖的水与地下水）主要来自地球深部。

地球各个层圈，从地球浅表（大气圈至地下数千米）直到地球深部，都存在水。

地球浅表赋存大气水、地表水、地下水、生物体及矿物中的水，以自由态 H_2O 分子形式存在，以液态为主，部分为固态和气态。地球浅部水量总计约为 $13.86 \times 10^{17} m^3$ 。其中，咸水约占 97% 以上，淡水不到 3%。淡水中，固态水（冰盖、冰川等）约占 70%，其余 30% 是液态水。液态淡水中，地下水量约占 99%（表 1.1）。

表 1.1 地球浅部水的分布

水体	水量/ $10^9 m^3$	占总水量百分比/%	占淡水百分比/%	分类百分比/%
大气水	12900	0.001	0.04	
海洋	1338000000	96.5	—	
冰盖、冰川等	24064000	1.74	68.7	
湖泊	176400	0.013	—	
淡水	(91000)	(0.007)	0.26	地表水：69
咸水	(85400)	(0.006)	—	
河流	2120	0.0002	0.006	
湿地	11470	0.0008	0.03	
地下水（饱和带）	23400000	1.7	—	
淡水	(10530000)	(0.76)	30.1	地下水：30.96
咸水	(12870000)	(0.94)	—	
土壤水（非饱和带）	16500	0.001	0.05	
地下冰与多年冻土	300000	0.022	0.86	
生物体中的水	1120	0.0001	0.003	
总计	1386000000	100		

注：带括号的数据为不记入总计的水量及水量百分比。

地球深部水的存在形式与地球浅表不同，水量也远远超过浅表。

地球深部的水主要以两种形式存在：矿物中的水（以 H_2O 形式存在的结晶水，以 H^+ 、 OH^- 及 O^{2-} 形式存在的结构水）以及超临界状态水。高温和高压使水达到超临界状态时（ $T_c = 374^\circ\text{C}$ ， $P_c = 22.1 \text{ MPa}$ ），氢键裂解，水以 H^+ 、 OH^- 及 O^{2-} 形式存在。超临界状态水，热容高，溶解能力强，与超临界状态 CO_2 共同构成超临界流体，对深部地质作用（成岩、成矿、地质构造演化、地震与火山喷发）有重要影响，是当代水文地质学的研究前沿（徐有生等，1995；谢鸿森等，2005；区永和等，1988）。

不同学者对地幔中水量的估计差别很大：有的认为地幔水量为海水的 50 倍（汪品先，2003）；有的估算地幔水量约为海水的 15 倍（谢鸿森等，2005）；Takashi 等（2007）根据实验结果推断，地幔所含水量远较一般估计的少。

1.2 自然界的水循环

地球各层圈的水处于不断相互转换之中，伴随着水文循环和地质循环而发生转换。水文循环局限于地球浅表，转换交替迅速；地质循环发生于大气圈到地幔之间，转换交替缓慢。

1.2.1 水文循环

水文循环（hydrologic cycle）是大气水、地表水和地壳浅表地下水之间的水分交换。

太阳辐射和重力是水文循环的一对驱动力。太阳辐射使液态水转换为气态，上升进入大气圈并随气流运移。在一定条件下，气态水凝结，在重力作用下，落到地面，渗入地下，以地表径流（run-off）和地下径流（underground run-off）方式运移。

地表水及地下水通过蒸发和植物蒸腾转换为气态水，进入大气。进入大气的水汽，随气团运移，在一定条件下形成降水。落到陆地的降水，部分渗入地下，部分在地表汇集为江河湖沼。渗入下的水，部分滞留于非饱和带，部分转入饱和带。江河湖沼中的水及地下水相互转换，其中部分转换为生物体中的水。最终，水以腾发（蒸腾及蒸发）形式转入大气或者以径流形式汇入海洋。降水落到海洋，通过蒸发转换返回大气（图 1.1）。

参与水文循环的各种水，交替更新速度差别很大。大气水的循环再生周期仅 8 天，每年平均更换约 45 次。河水循环再生周期平均为 16 天，每年更新约 23 次。湖水循环再生周期平均为 17 天。海洋水循环再生周期为 2500 年（《中国大百科全书》总编辑委员会《大气科学·海洋科学·水文科学》编辑委员会，1987）。地下

水的循环再生周期大于河湖水：土壤水为一年到数年；交替迅速的浅部地下水为数年；交替缓慢的深部地下水，从数百年到数万年不等。

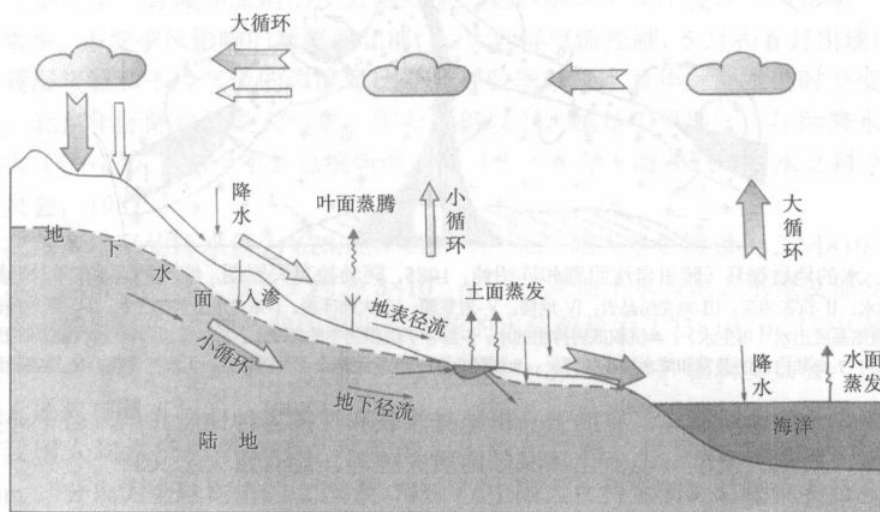


图 1.1 水文循环 (张人权等, 2011)

水文循环对于保障生态环境以及人类生存与发展至关重要。一方面，通过不断转换，水质得以持续净化；另一方面，通过不断循环再生，水量得到持续补充。

作为持续性供水水源，需要考虑的不是储存水量（表 1.1），而是可循环再生的淡水水量。

海陆之间的水分交换称为大循环，海陆内部的水分交换称为小循环。增加陆地小循环的频率，以改善干旱地区的气候，是正在探索中的课题。

1.2.2 地质循环

发生于大气圈到地幔之间的水分交换称为水的地质循环（图 1.2）。

一种水的地质循环随火山喷发及洋脊热液“烟囱”将水从地幔带到大气和海洋（图 1.2 中的 1），地壳浅表的水通过板块俯冲带进入地幔（图 1.2 中的 2），是最直观的水分地质循环。来自地幔的水称为初生水，据估计，每年逸出的初生水水量约为 $2 \times 10^8 \text{t}$ （区永和等，1988）。

另一种水的地质循环发生在成岩、变质和风化作用过程中。矿物中的水脱出，转化为自由水（图 1.2 中的 3），称为再生水；自由水可转化为矿物结晶水或结构水。沉积成岩时，也将排出水（图 1.2 中的 4）或埋藏在沉积物中（图 1.2 中的 5），后者称为埋藏水（沈照理和许绍焯，1985；区永和等，1988）。

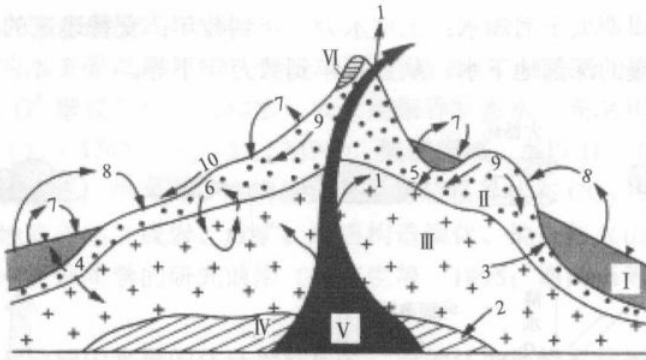


图 1.2 水的地质循环(转引自沈照理和许绍焯, 1985, 阿勃拉莫夫原图, 经沈照理和许绍焯修改)
 I-海洋水; II-沉积盖层; III-地壳结晶岩; IV-地幔; V-岩浆源; VI-大陆冰盖。1-来自地幔的初生水; 2-返回地幔的水;
 3-岩体重结晶脱水(再生水); 4-沉积成岩排出的水; 5-封存于沉积物中的埋藏水; 6-热重力和化学对流造成的地壳内
 循环; 7-海陆内部的蒸发和降水(小循环); 8-海陆之间的蒸发和降水(大循环); 9-地下径流; 10-地表径流

研究水的地质循环, 有助于分析地壳浅表和深部各种地质作用, 对于寻找矿产资源、预测大尺度环境变化和深部地质灾害等, 均有重大意义。

1.3 中国水资源

1.3.1 中国水资源概况

我国地势西高东低, 自西至东形成 3 个阶梯: 西部分为两部分, 西南为海拔高于 4000m 的青藏高原, 西北部为高山和大型盆地; 中部由山地、高原和盆地组成; 东部为海拔低于 500m 的平原丘陵。

我国位于地球最大陆地——欧亚大陆东南部, 东临最大水体太平洋, 幅员辽阔, 东西横跨东经 73°~136°, 南北纵穿北纬 3°~54°, 包括了不同的纬度气候带。由北至南跨越寒温带、温带、亚热带及热带。青藏高原是世界第一高原, 气候呈垂直变化, 由高原寒带至高原温带。

在特殊地理格局控制下, 我国绝大部分地区为季风气候。冬季, 亚洲大陆腹地形成冷高压, 带来干冷气流。夏季, 陆地形成热低压, 周边暖湿气流入侵。冬夏不同的盛行气流带来明显气候季节变化: 空间上, 北冷南热, 降水自东南向西北减少; 时间上, 四季冷暖干湿分明。

我国年降水量从东南沿海向西北内陆逐渐递减: 华南 1500~2000mm; 长江流域 1000~1500mm; 华北 500mm 左右; 东北大部分为 500~600mm; 西南高原地区为 1000~1500mm; 西北内陆在 400mm 以下。降水量最多的是台湾省火烧寮, 年平均降水量高达 6489mm; 降水量最少的是吐鲁番盆地的托克逊, 年平均降水量仅为 6.3mm。

来自海洋的暖湿气流和来自大陆腹地的干冷气流相遇, 产生锋面降水。通常,

每年4月,锋面相遇于我国东南沿海,该地带雨季开始。6月,锋面稳定于长江沿线,形成连绵的“黄梅雨”。7月和8月,锋面推进到华北、东北南部及西部,出现大范围雨季。青藏高原南部及云南高原,受西南季风及印度洋季风影响,6~9月为雨季。不受季风影响的新疆西北部,受大西洋气流控制,5月和6月出现雨季。

暖湿气流和干冷气流的强度对比变化导致季节降水及年际降水的时空变差。例如,北京年际降水量最大与最小相差5倍以上。越是干旱地区,年际降水量变差越大(《中国大百科全书》总编辑委员会《大气科学·海洋科学·水文科学》编辑委员会,1987)。

我国多年平均降水量为628mm,约 $6 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。地表水资源量为 $2.64 \times 10^{12} \text{ m}^3$,地下水资源量(不含土壤水)约为 $8 \times 10^{11} \text{ m}^3$,扣除地下水与地表水重复部分(约占地下水资源量的87%),我国每年可更新的水资源量为 $2.73 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (《中国大百科全书》总编辑委员会《大气科学·海洋科学·水文科学》编辑委员会,1987;中华人民共和国水利部,2008)。

我国人均水资源量低于全球均值。人均年江河径流量为 2670 m^3 ,亩^①均 1750 m^3 ,分别为全球均值的25%及74%(《中国大百科全书》总编辑委员会《大气科学·海洋科学·水文科学》编辑委员会,1987)。

2015年,全国总用水量 $61.03 \times 10^{10} \text{ m}^3$,其中生活用水占13.0%,工业用水占21.9%,农业用水占63.1%,人工生态环境补水(仅包括人为措施供给的城镇环境用水和部分河湖、湿地补水)占2.0%。地表水源供水量占81.4%,地下水源供水量占17.5%。在 $10.69 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 地下水供水量中,浅层地下水占91.1%,深层承压水占8.5%,微咸水占0.4%(中华人民共和国水利部,2015)。江湖水质受到污染,不良水质(IV类、V类水)占23.7%,劣质水(劣V类水)占6.9%(中国环境保护部,2017)。

综上所述,我国水资源具有以下特点:

- (1) 降水偏少,年总降水量比全球平均降水量少22%;
- (2) 人均水资源量偏低;
- (3) 空间分布不均匀,东部丰富,西部贫乏;
- (4) 季节及年际变化大,旱涝灾害频繁;
- (5) 水质污染较严重。

合理有效地利用和保护水资源,是中国具有战略意义的头等大事。

1.3.2 中国地下水资源

1.3.2.1 中国地下水资源概况

我国地下水资源分布广泛,受气候、地貌单元及大地构造背景的影响,各地

① 1亩 $\approx 666.7 \text{ m}^2$ 。