

Fundamentals of Hydrogeology

水文地质学基础

第六章 地下水的化学成分 及其形成作用

中国地质大学（武汉）水文地质学基础教学组

本章内容



6.1 地下水的化学成分

6.2 地下水化学成分的形成作用

6.3 总矿化度与地下水化学成分分类

第六章 地下水的化学成分及其形成作用

- ❖ 地下水不是纯的 H_2O ，而是**天然溶液**，含有各种组分。
- ❖ 水良好的溶剂，在空隙中运移时，可溶解岩石中的成分。在自然界**水循环过程**中，地下水与大气圈、水圈与生物圈同时发生着水量和**化学成分**的交换。
- ❖ **物理性质**：温度、颜色、嗅、味、密度、导电性、放射性。
- ❖ **化学性质**：气体成分、离子成分、胶体物质、有机质等。
- ❖ **水**是岩石中元素迁移、分散与富集的**载体**。研究许多地质作用时都不能不涉及地下水的化学作用。
- ❖ 不同的用水目的在利用地下水时，对水的质量有一定要求（如：饮用水、锅炉用水、地下水对混凝土的侵蚀性等）
- ❖ 研究地下水的**化学成分与作用**必须与地下水的**流动条件**结合

6.1 地下水的化学成分

一、地下水中常见的气体成分

- ❖ 氧 (O_2)、氮 (N_2)、二氧化碳 (CO_2)
硫化氢 (H_2S)、甲烷 (CH_4),

常见气体成分与地下水所处环境和地下水来源有关

二、地下水中主要离子成分

- ❖ 地下水含量多的有七种离子
 - 阴离子: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-
 - 阳离子: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+

6.1.1 气体成分

地下水中常见的气体成分

1、氧（oxygen, O_2 ）、氮（nitrogen, N_2 ）

- ❖ **起源**：大气圈随降水入渗进入含水层中，如富含 O_2 与 N_2 —— 说明地下水是大气起源的，**氮**还有生物起源与变质起源
- ❖ **环境**：在封闭环境下，氧被耗尽只剩下 N_2 ，指示水是大气起源且处于封闭环境

2、硫化氢（ H_2S ）、甲烷（methane, CH_4 ）

这两种气体都是在较封闭环境中，在有机质与微生物参与的**生物化学过程**中形成。还原环境下：

- ❖ $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$ ，成煤过程，煤田水
成油过程，油气藏，油田水

6.1.1 气体成分

3、二氧化碳（ CO_2 ）

大气降水中的 CO_2 含量较低，地下水中 CO_2 主要源于

- ❖ 土壤层（入渗过程溶于水中）：有机质残骸发酵产生、植物呼吸作用产生
- ❖ 碳酸盐岩地层：在深部高温下，也可变质生成 CO_2
- ❖ 人类活动：在化石燃料（煤、石油、天然气），导致大气中的 CO_2 增加，（增长20%）

地下水中 CO_2 增加，水对碳酸盐岩的溶解、结晶岩风化溶解能力愈强！

6.1.1 气体成分——研究意义

地下水中气体成分的意义：

- ❖ 气体成分——指示地下水所处的地球化学环境
氧化环境—**oxidation**
还原环境—**deoxidation**
- ❖ 气体成分——可以增加水对盐类的溶解能力
促进水→岩的化学反应，相互作用

6.1.2 主要离子成分

地下水中的主要离子成分

❖ 水中离子成分主要取决于：

- ① **元素的丰度**（克拉克值）：某元素在地壳化学成分中的重量百分比；
- ② **元素组成的化合物在水中的溶解度**

❖ 地壳中主要元素有哪些？

地壳中丰度较高的元素：**Si、Al、Fe**（地下水中低）

地壳中丰度较低的元素：**Cl、S、C**（地下水中高）

❖ 地下水中**主要离子**有：

- **Anion** 阴离子： **HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-**
- **Cation** 阳离子： **Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+**

6.1.2 主要离子成分

这与主要离子构成的盐类溶解度有关（参见52页表6-1）：

碳酸盐类 < 硫酸盐类 < 氯化物

常见离子在水中的相对含量与地下水中的总固体溶解物（TDS）——或矿化度有关：

❖ 矿化度(g/L)： 低(<1) 中(1-10) 高(10-30)

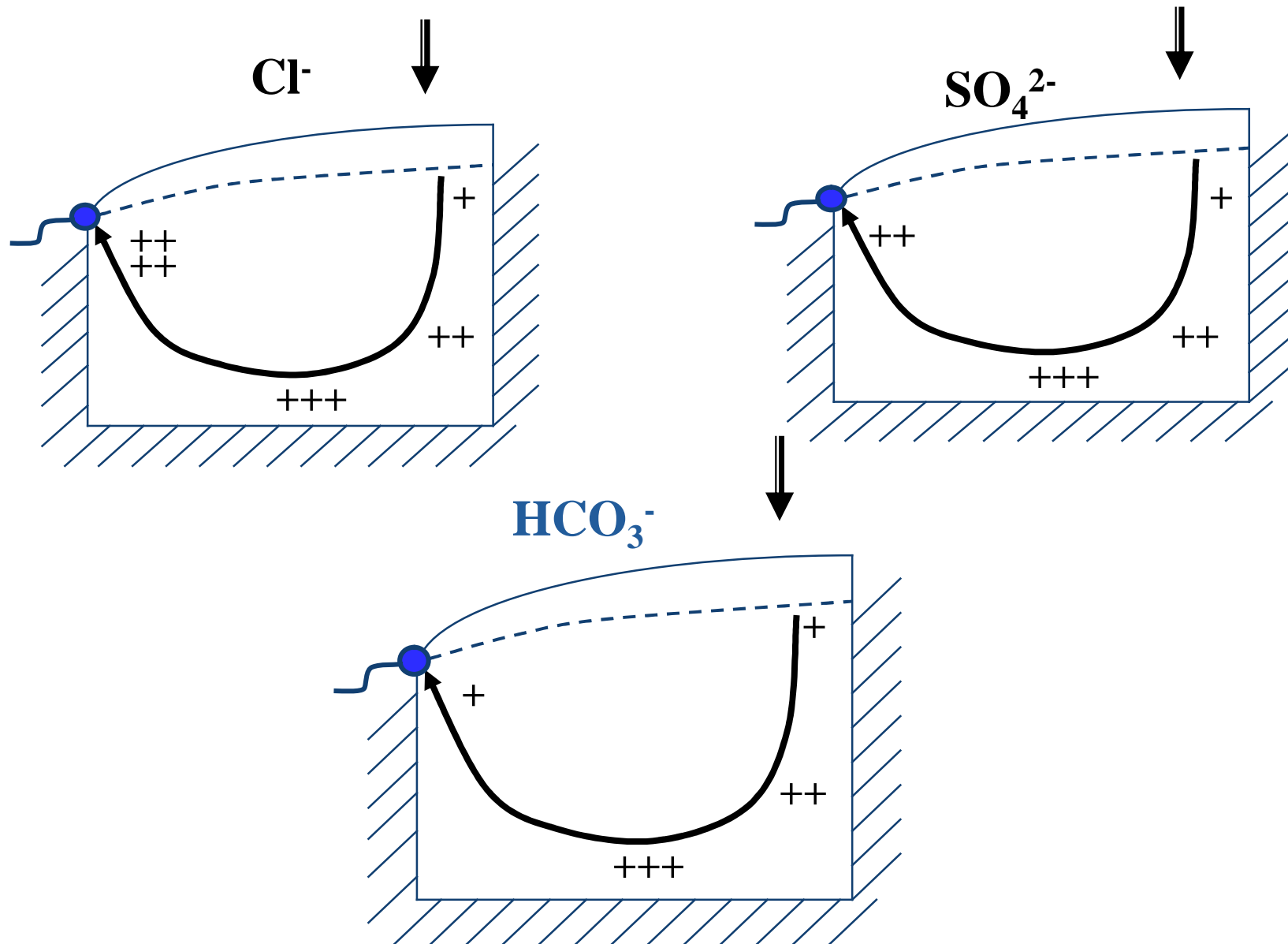
❖ 阴 离 子： HCO_3^- SO_4^{2-} Cl^-

❖ 阳 离 子： Ca^{2+} $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ Na^+, K^+

水中阴离子在地下水水流过程的（分布）变化 



地下水水流过程的阴离子变化



6.1.2 主要离子成分

地下水中主要离子成分来源 (自学 P52-53)

- ❖ 低矿化度水中的常见离子： HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 常来源与沉积盐岩、岩浆岩、变质岩的风化溶解
- ❖ 高矿化度水中的常见离子： Cl^- , Na^+ , K^+ , 沉积盐岩（钠盐、钾盐）的溶解、变质岩风化溶解，海水影响
- ❖ 中等矿化度的常见离子：
 SO_4^{2-} : 沉积盐类溶解、金属硫化物的氧化、火山喷发
 H_2S 气体氧化、人类活动—燃烧煤产生大量 SO_2 , SO_2 氧化后形成之，大气中 SO_4^{2-} 过高时，降“酸雨”

6.2 地下水化学成分形成作用



- ❖ 溶滤作用——水岩相互作用时发生
- ❖ 浓缩作用——蒸发排泄时发生
- ❖ 脱碳酸作用——在温度与压力发生变化时发生
- ❖ 脱硫酸作用——在还原环境下发生： $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$
- ❖ 阴离子交替吸附作用——岩土表面吸附的阳离子与水中阳离子发生交换
- ❖ 混合作用——2种不同类型地下水混合时发生
- ❖ 人类活动的作用——影响越来越大

6.2.1 溶滤作用

1. 定义:

水与岩土相互作用下，岩土中某些组分向地下水中转移的过程。其结果是：岩土失去部分可溶物质，地下水中获得相应的化学成分使水中TDS↑。



(固) (水) (气)

2. 影响因素——（水岩作用）？

6.2.1 溶滤作用——影响因素

❖ 岩土——

- 化学组分（如：石灰岩 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 水、花岗岩 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 水）
- 组分的可溶性（溶解度、溶解速度）

盐分溶解度的差异导致易溶先进入水中，难溶的后进入水中

❖ 水——

- 水的溶解能力（TDS, O_2 、 CO_2 气体组分）
- 水的流动性
 - a. 水中已溶组分的多少——水中盐份含量增高，溶解能力降低
 - b. 水中某些气体组分—— O_2 ——增加硫化物的...， CO_2 ——增加碳酸盐类...

通常刚渗入到地下的水，矿化度很低，随着水在地下含水岩层的运移，不断有新的盐份溶解到水中，水中TDS↑，水的溶解能力下降，最终水的溶解能力→0，溶滤作用将会停止？是否会？

地下水是如何保持它的溶解能力的？

地下水的流动（交替）性：

地下水的径流速度和交替强度（ V 与 Q ）

- ❖ 停滞与流动很缓慢的地下水，溶解能力最终会降为零，溶滤作用停止。
- ❖ 水如果流动速度快，水交替（更新）迅速， CO_2 ， O_2 不断被补充，低**TDS**水不断更新—溶解能力已降低的水

如果某地区地下水流动很快，水交替（循环）迅速，溶滤作用很强烈，长期作用下去，地下水水化学特征如何？

- ❖ 该地区地下水中的水质--**矿化度**是高（**TDS**）？还是低？
水中以哪种**阴、阳离子**为主？

6.2.1 溶滤作用——结果

- ❖ 长期、强烈溶滤作用的结果，地下水以低矿化度的难溶离子为主， HCO_3 —Ca水 或 HCO_3 —Ca Mg

这是由溶滤作用的阶段性决定！在由多种盐类组成的岩石中：

早期，Cl盐最易溶于水中→随水带走，岩土贫Cl盐继续作用，较易溶 SO_4^{2-} 盐类被溶入中→随水带走，贫 SO_4^{2-} 盐类持续（岩土中）只剩较难溶的碳酸盐类。

- ❖ 因此，分析溶滤作用及其地下水的成分特征：

- ① 要从地质历史发展的眼光（角度）来理解——它是地质历史长期作用的结果
- ② 地下水是不断运动的——溶解的组分会被带去（岩土组分变化）
前期溶滤作用——溶滤什么组分，水中获得相应组分

后期溶滤作用——长期强烈溶滤作用的结果是难溶成分的低矿化水
要用地质历史的观点去考察，去分析与研究问题！！

6.2.2 浓缩作用

- ❖ **定义：**地下水在蒸发排泄条件下，水分不断失去，盐分相对浓集，而引起的一系列地下水化学成分的变化过程。
- ❖ **浓缩作用（过程）——理想的蒸发浓缩模式** 理想模式图
 - 水份失去过程→盐分相对浓集，化学成分的变化（实际上与上述理想模式是不同的）
 - 地下水在蒸发过程中，水分失去还有补充；盐分积累也有补充。因此，实际的蒸发作用可以产生含盐量很高的地下水(卤水)或盐渍化的土地
- ❖ **浓缩作用的结果：**往往形成高矿化度、以易溶离子为主的地下水（ Cl^- — Na^+ 为主）
- ❖ **影响因素——与蒸发排泄的影响因素相同(气候-地下水位-土层岩性)**

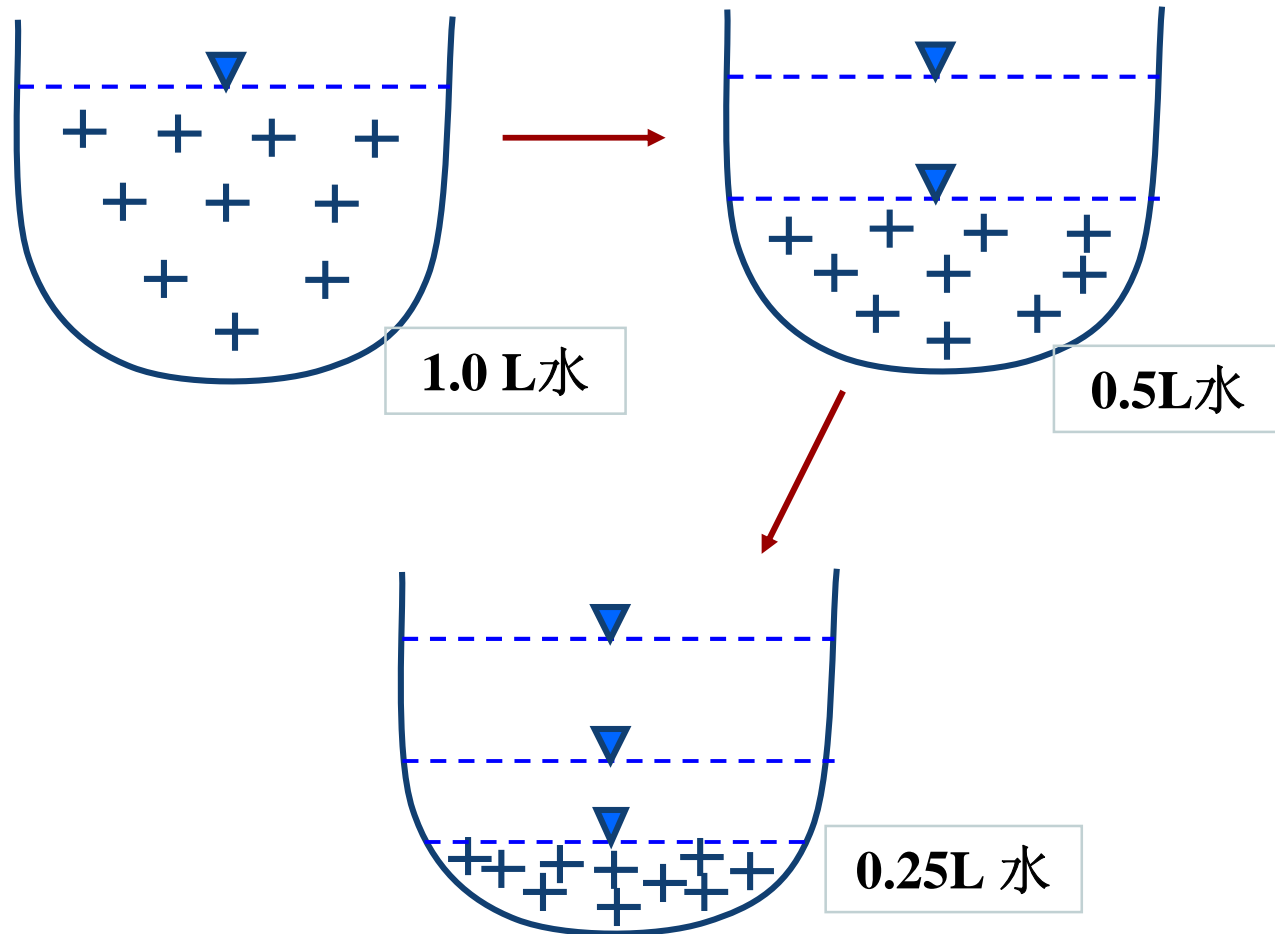
浓缩作用（过程）理想模式

1.0L水
350mg/L

蒸发 (1)
0.5L
700mg/L

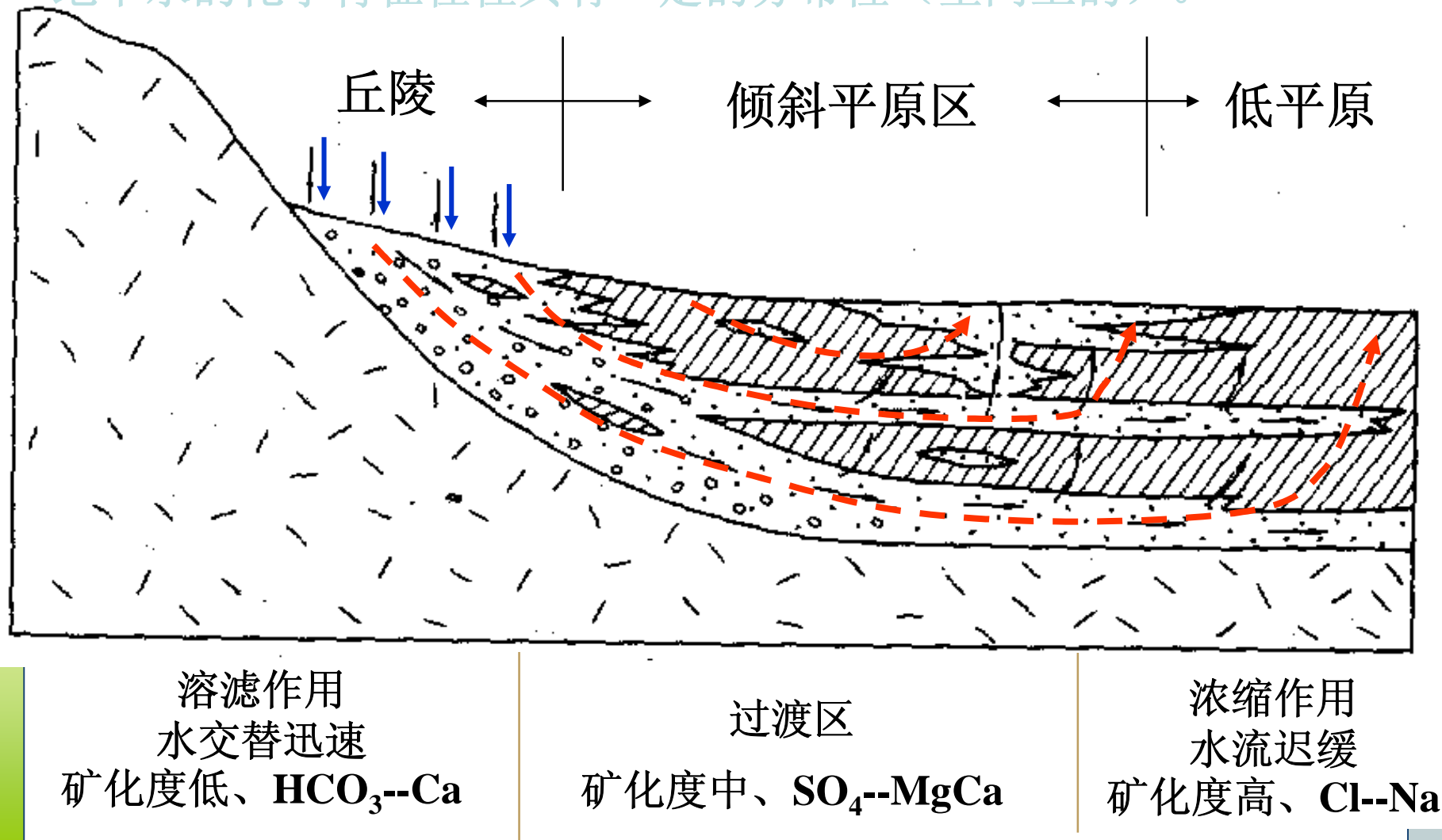
蒸发 (2)
0.25L
1400mg/L

蒸发 (3)
0.125L
2800mg/L

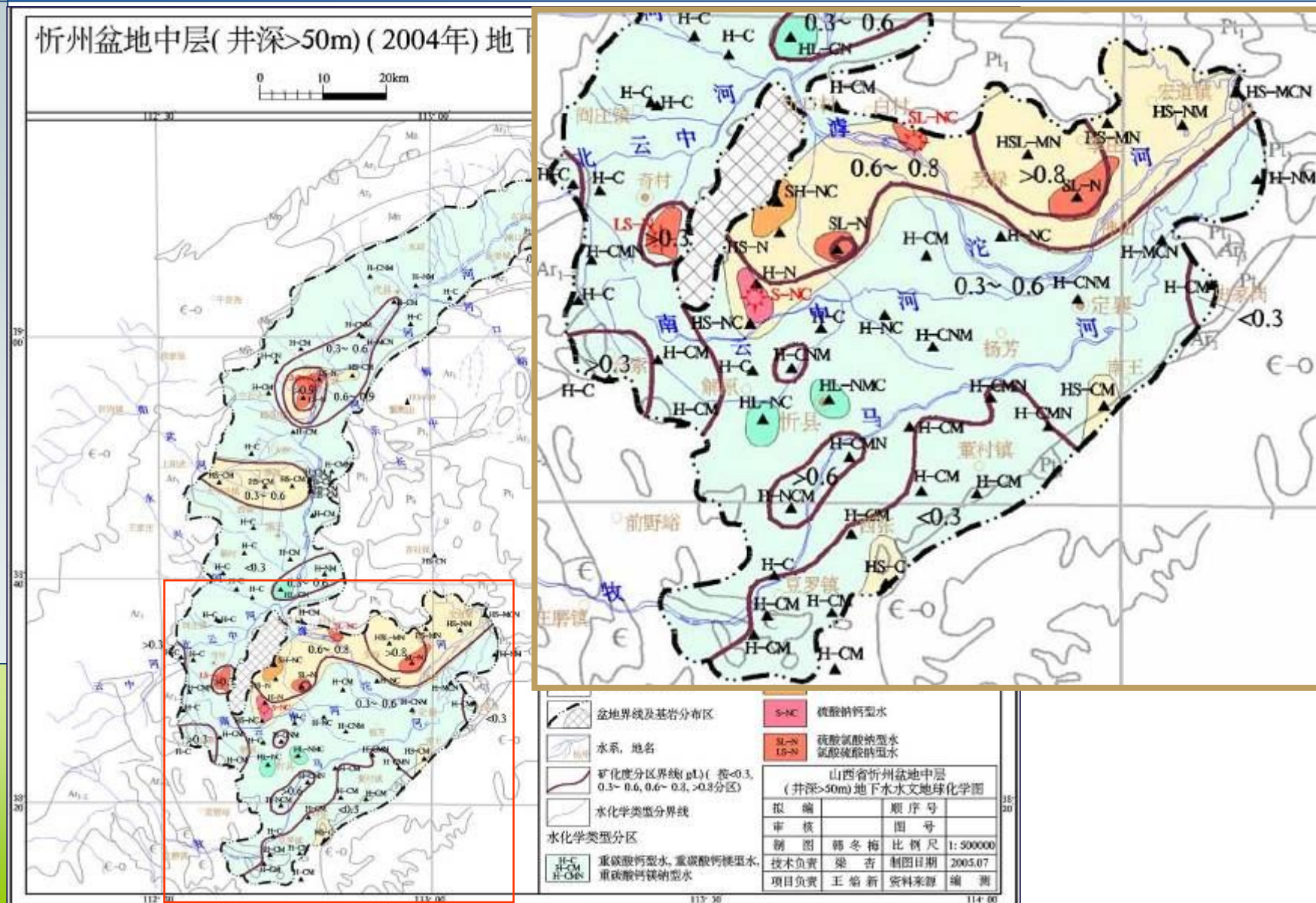


地下水化学特征具有分带性

由于地下水化学成分形成作用受区域自然地理与地质条件的影响，地下水的化学特征往往具有一定的分带性（空间上的）。

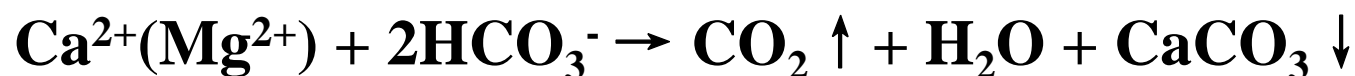


山西忻州盆地地下水水化学图



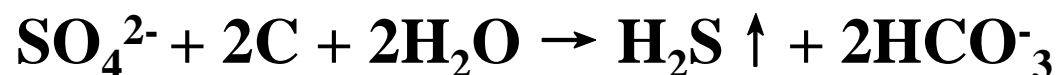
6.2 地下水化学成分的形成作用

三、脱碳酸作用（钟乳石、石笋、泉华）



结果： $\text{Ca}^{2+} \downarrow$ $\text{Mg}^{2+} \downarrow$ $\text{HCO}_3^- \downarrow$ 矿化度 \downarrow $\text{pH} \downarrow$ （略有变化）

四、脱硫酸作用（还原环境中脱硫酸细菌使 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ）



结果： $\text{SO}_4^{2-} \downarrow$ ； $\text{HCO}_3^- \uparrow$ ， $\text{pH} \uparrow$ ； 寻找油田的辅助标志。

五、阳离子吸附交替作用

某种阳离子 \downarrow ， 某另一种阳离子增高 \uparrow

六、混合作用——结果不一定！！

七、人为活动的作用（影响）

6.3 总矿化度与地下水化学成分分类

一、地下水化学成分的分析内容——是水质评价基础

❖ 分为简分析和全分析，某些专门性工作进行专项分析。

简分析：除物理性质（色、味、嗅、透明度、悬浮物等）

❖ 主要定量分析： HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、总硬度、 pH 、 Mg^{2+} 、 K^++Na^+ 及矿化度

❖ 有时含专项分析： NO_3^- ， NO_2^- ， NH_4 ， Fe^{2+} Fe^{3+} ， H_2S ，耗氧量等

6.3 总矿化度与地下水化学成分分类

一、地下水化学成分的分析内容

全分析项目较多，要求精度高，通常在简分析得基础上选择代表性水样进行全分析

❖ **一般定量分析**： HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NO_3^- , NO_2^- , NH_4 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2S , CO_2 , 耗氧量，总硬度，pH, 及干涸残余物；某些微量元素、有毒组分；研究水的侵蚀性时需分水的侵蚀性 CO_2 。

全国地下水污染防治规划——调查指标 

全国地下水污染防治规划——调查指标（1）

- ① **感官指标**：肉眼可见物、颜色、嗅、味、透明度、浑浊度、色度、水温等。
- ② **常规组分**： pH 值、游离二氧化碳、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 、 PO_4^{3-} 、 COD 、可溶性二氧化硅、总硬度、矿化度等。
- ③ **重金属组分**： Hg 、 Cu 、 Pb 、 As 、 Cd 、 Mn 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Cr^{6+} 、总 Cr 、 V 、 W 、 Sr 、 Ba 、 U 、 Ra 、 Se 、 Al^{3+} 等。

全国地下水污染防治规划——调查指标（2）

④ **有机污染组分**：三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、氯乙烯、1, 1-二氯乙烯、1, 2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛、三氯乙醛、苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、氯苯、1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯、二硝基苯、2, 4-二硝基甲苯、2, 4, 6-三硝基甲苯、硝基氯苯、2, 4-二硝基氯苯、2, 4-二氯苯酚、2, 4, 6-三氯苯酚、五氯酚、苯胺、联苯胺。.....DDT、六六六（总量）、林丹（ γ -六六六）、2, 4-滴、七氯、呋喃丹、敌敌畏（含敌百虫）。

⑤ **生物学指标**：总大肠菌群、菌落总数。

6.3.2 矿化度或总固体溶解物 (TDS)

矿化度或总固体溶解物 (TDS)

(*total dissolved solids, total dissolved salt*)

❖ 地下水中各种离子、分子与化合物的总量称为矿化度

❖ 求算方法:

① 105~110℃ 温度下, 水样烘干后的干涸残余物质, 单位: g/L, mg/L (ppm)

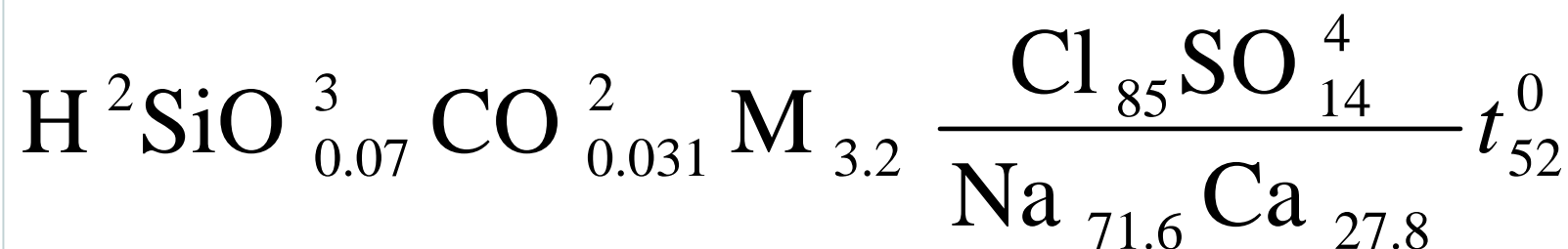
② 计算中, 用全分析实验结果, 阴阳离子总和减 $\frac{1}{2}$ HCO_3^- 含量求算

❖ 据矿化度的水样分类:

<1g/L,	1~3g/L,	3~10g/L,	10~50g/L,	>50g/L
淡水	微咸水	咸水	盐水	卤水

6.3.3 水化学成分表示方法—库尔洛夫式

库尔洛夫式:



- ❖ **分式前**: 特殊成分、气体成分、矿化度 **M** , 单位 (g/L)
- ❖ **分式上下**: 阴、阳离子 (毫克当量百分数 $\geq 10\%$
或称 视毫摩尔百分数)
- ❖ **分式后**: 水温 ($^{\circ}\text{C}$)
- ❖ **特点**是直观、表示简单也较全面, 可以反映水的成因类型 (常用方法)

6.3.4 舒夫卡列分类

前苏联学者С.А. Ш у к а л е в 提出来的:

- ❖ **方式:** 将地下水中主要七种离子合并为6种, 取含量(毫克当量百分数, 或视毫摩尔百分含量) $\geq 25\%$ 的离子, 组合定名。
 - ❖ 阴、阳离子 $\geq 25\%$ 的出现情况各有7种 (7种组合)
 - 两者(阴、阳)共组合为 $7 \times 7 = 49$ 种水型 (P61, 表6-2)
 - ❖ 加上矿化度分——分为4组:
 - A: TDS $< 1.5\text{g/L}$, B: TDS $1.5 \sim 10\text{g/L}$
 - C: $10 \sim 40\text{g/L}$, D: $> 40\text{g/L}$
- 如: B—46 查表 中等矿化度 Cl—NaCa型
A—1 查表 沉积岩地区浅层溶滤水
- ❖ **特点:** 简明易查, 被广泛应用

库尔洛夫式的水型

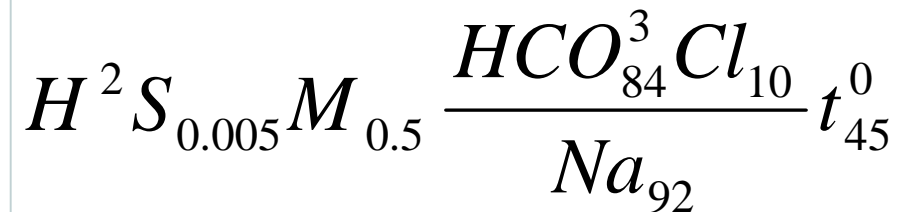
❖ 实习四练习 练习

-----第六章 结束--

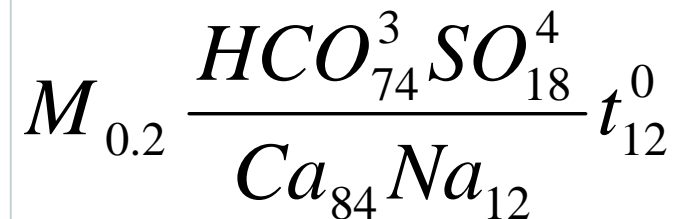
水化学形成作用—练习

2. 某地区地表为厚约10m的第四纪沉积物，由砂土和亚粘土组成，下伏花岗岩岩体。

一温泉源于花岗岩裂隙含水层中，并通过第四系益溢出地表，其水化学成分用库尔洛夫式表示为：



已知 温泉补给区的地下水
化学成分的库尔洛夫表示式为：



问：（1）由补给区到排泄区，地下水化学成分有哪些变化？
（2）可能发生哪些的水化学形成作用。