水文地球化学基础

Hydrogeochemistry

第三部分：水化学基础

—地下水的化学成分的形成与特征



地下水化学成分的形成与特征

1 基本成因类型
2 渗入成因
3 沉积成因
4 火山成因



1 地下水的基本成因类型

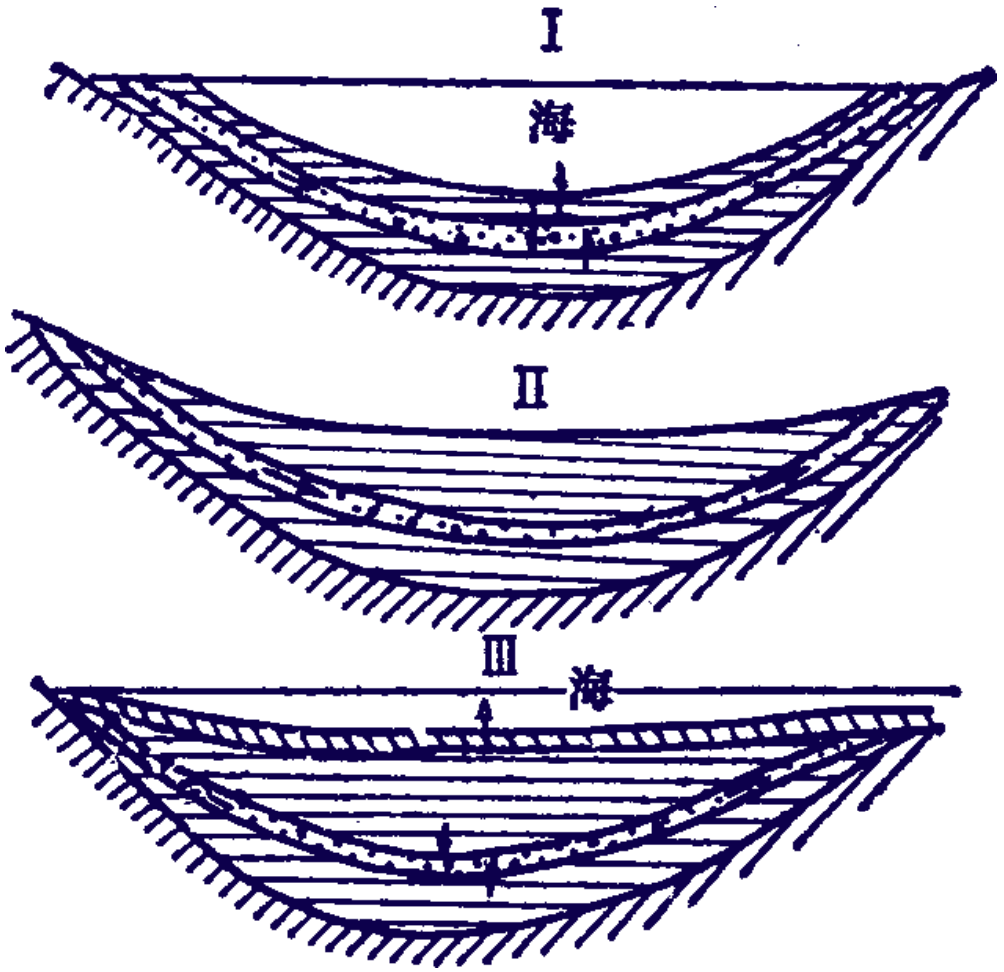


- 目前，概念尚未统一，分类原则各异，名词术语较多
- 按照地下水化学成分形成的基本作用，可分为：
  - 外生水
    - 溶滤-渗入水
    - 沉积-埋藏水
  - 内生水

溶滤-渗入水，大气起源，溶滤作用

沉积-埋藏水，封闭的地质构造环境中形成，经历了3个阶段

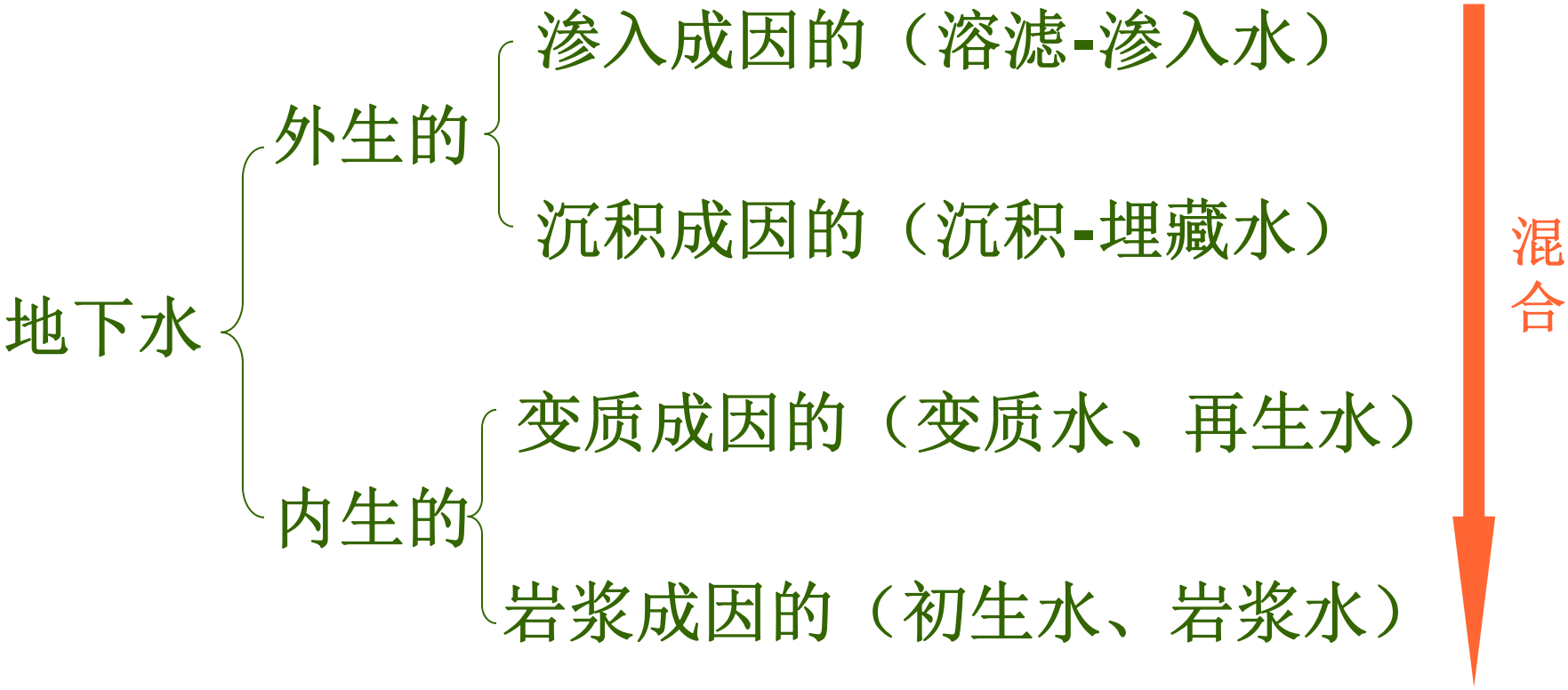
- 挤压阶段：淤泥、粘土中的沉积水受挤压进入含水层
- 渗入阶段：沉积物出露地表，大气水入渗，并驱替沉积水，发生水交替作用
- 下一个挤压阶段：形成新的淤泥、粘土含水层中的水由中心向盆地两侧运移

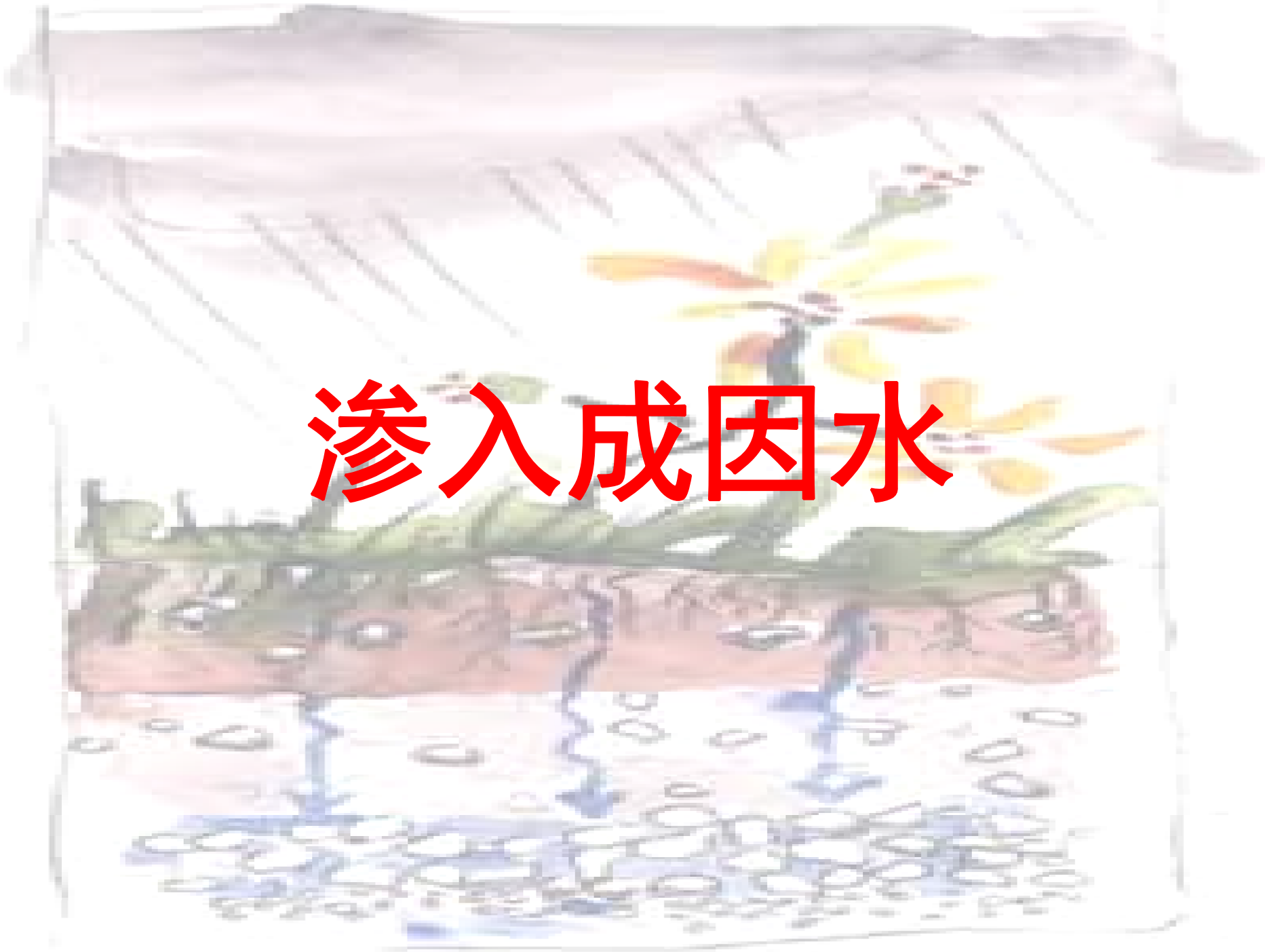


内生水，来自地球内部的水，它参与火山喷发、变质作用等

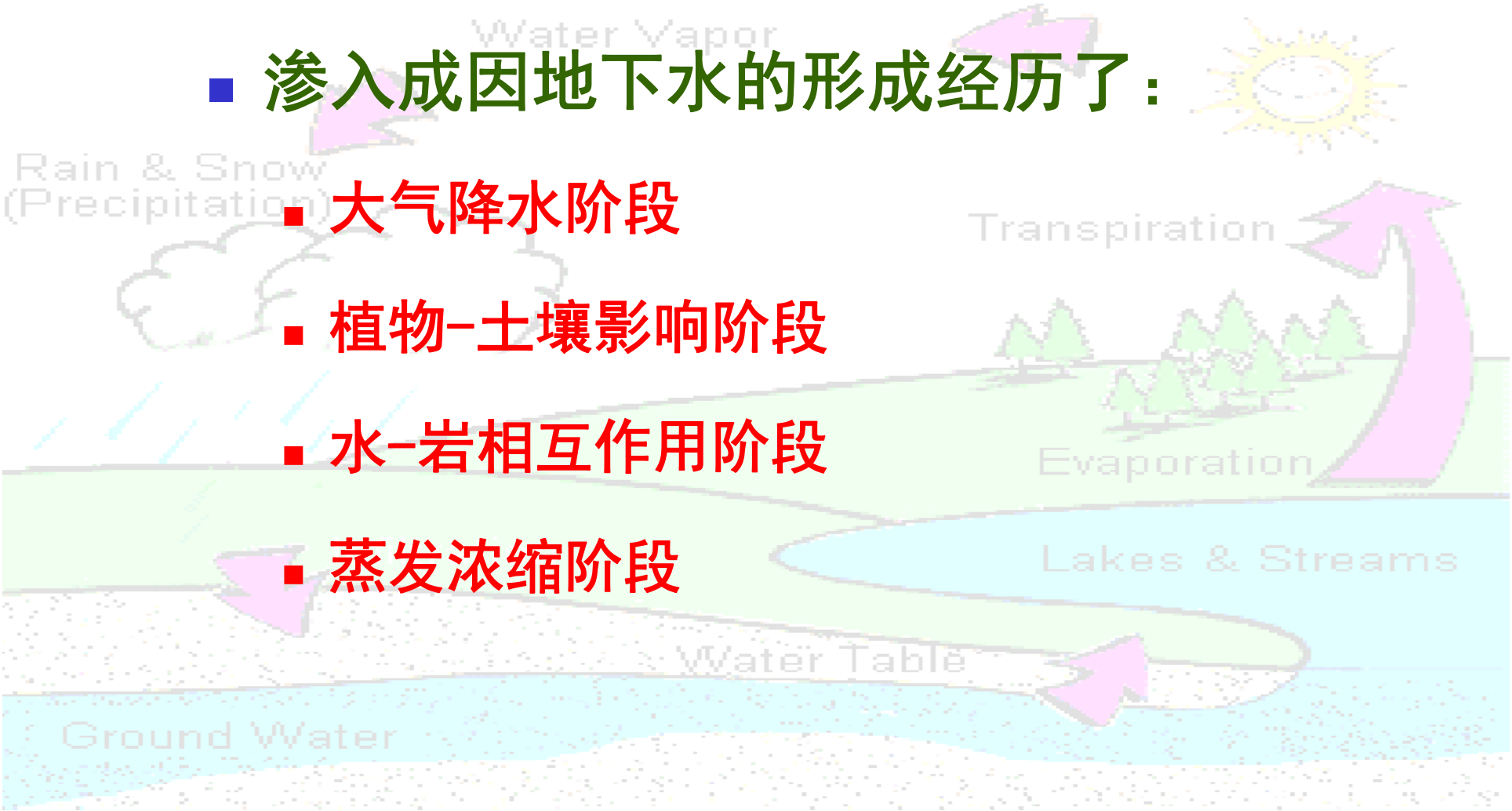
- 1902年捷克鸠斯提出“初生水”，即岩浆分异出来的水(岩浆水)，认为该水首次流出地表，继而参与水圈总循环
- 1940年俄罗斯奥弗琴尼柯夫认为，岩浆中确有水存在，并可使地下水圈的水在地壳发展过程中稍有增加，但不能认为地下水的储量是岩浆活动造成的；他将高温条件下矿物及岩石中结合态转变为游离态、并转入现代水圈的水称为“再生水”
- 1975年加弗里连科，在承认初生水基础上，提出“深层水”，沿深大断裂向地壳层和地表运移的，积极参与区域变质作用、交代作用和花岗岩化作用的大量初生水，这部分水仅当存在适当通道时，才溢出地表

地下水基本成因类型


地下水
外生的
渗入成因的（溶滤-渗入水）
沉积成因的（沉积-埋藏水）
内生的
变质成因的（变质水、再生水）
岩浆成因的（初生水、岩浆水）
混合


渗入成因水

- 渗入成因地下水的形成经历了：
  - 大气降水阶段
  - 植物-土壤影响阶段
  - 水-岩相互作用阶段
  - 蒸发浓缩阶段



一、大气降水阶段



- 不同地区的大气降雨成分不同
  - 近海地区：
    - 受风卷送的海水飞沫等影响，其Na，Cl，Br，I 等含量相对增高，在海边的雨水的矿化度可超过0.1g/l；
  - 内陆湿润地区：
    - 雨水是无色、无味的，所含离子主要为Ca^{2+}和HCO_3^-，矿化度一般为0.0n克/升。
  - 内陆干旱地区：
    - 雨水中杂质比较多，矿化度可达0.n克/升。

代表性大气降水成份（mg/L）

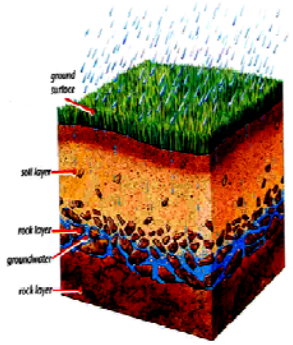
	沿海地区	内陆湿润气候区	内陆干旱气候区
pH	—	6.0	7.1
Cl^-	5.4	1.5	38.9
SO_4^{2-}	1.8	4.4	35.8
HCO_3^-	1.3	5.6	53.0
NO_3^-	0.3	0.7	0.7
Ca^{2+}	0.3	2.0	24.2
Mg^{2+}	0.4	0.2	3.2
Na^+	3.4	1.6	21.2
K^+	—	0.7	—
NH_4^+	0.2	0.8	0.6
Total	13.1	17.4	177.6

大气降雨成分其他特征



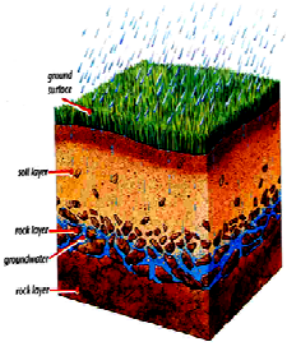
- 气体
  - 可溶性气体（O_2, CO_2, N_2等）及惰性气体；
- 侵蚀性
  - CO_2溶于水后，形成碳酸，降低了雨水的pH值，提高了它的侵蚀性；
- 弱酸-中性，未饱和，矿化度低————强的聚集能力
- 人类活动促使大气降水富集各类金属、有机化合物及各种盐类，改变了雨水的矿化度、成分、氧化-还原性质、侵蚀性等。

二、植物-土壤影响阶段



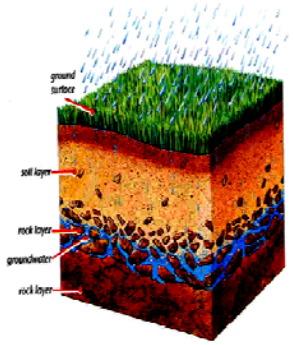
- **植物**
  - 雨水流经植物根部时，经常会富集一些植物中的生物成因元素
    - 1955年瑞典Gorham 作了一个比较研究，在松柏针叶树树根下采的雨水样与当地空中采的雨水样相比，发现，经过植物的雨水的钠和钙含量高出三倍，钾则高出七倍。

二、植物-土壤影响阶段



- 土壤是一个消耗水中DO的“酸性泵”
  - 土壤中的有机物降解——CO_2、NH_3等强反应物
  - 土壤中最重要的酸——碳酸， CO_2来源于
    - 大气中的CO_2
    - 有机物的腐败和降解，根系植物的呼吸
    - 嫌氧下硫酸盐、硝酸盐还原
  - DO与黄铁矿、锰结核等矿物作用是酸性物质的来源之一
  - 土壤的生物化学作用产生许多有机酸
- 土壤的氧化还原条件改变金属元素的价态

二、植物-土壤影响阶段



- **经过植物-土壤的地下水的特征**
  - 相对于原生铝硅酸盐，未达到饱和状态，即具有强溶解能力；
  - 含有数量可观的碳酸类化合物，未被氧化的有机化合物的进一步分解将使水中碳酸化合物含量进一步提高。
- **上述两点决定了地下水具有很强的与围岩介质发生反应的能力。**

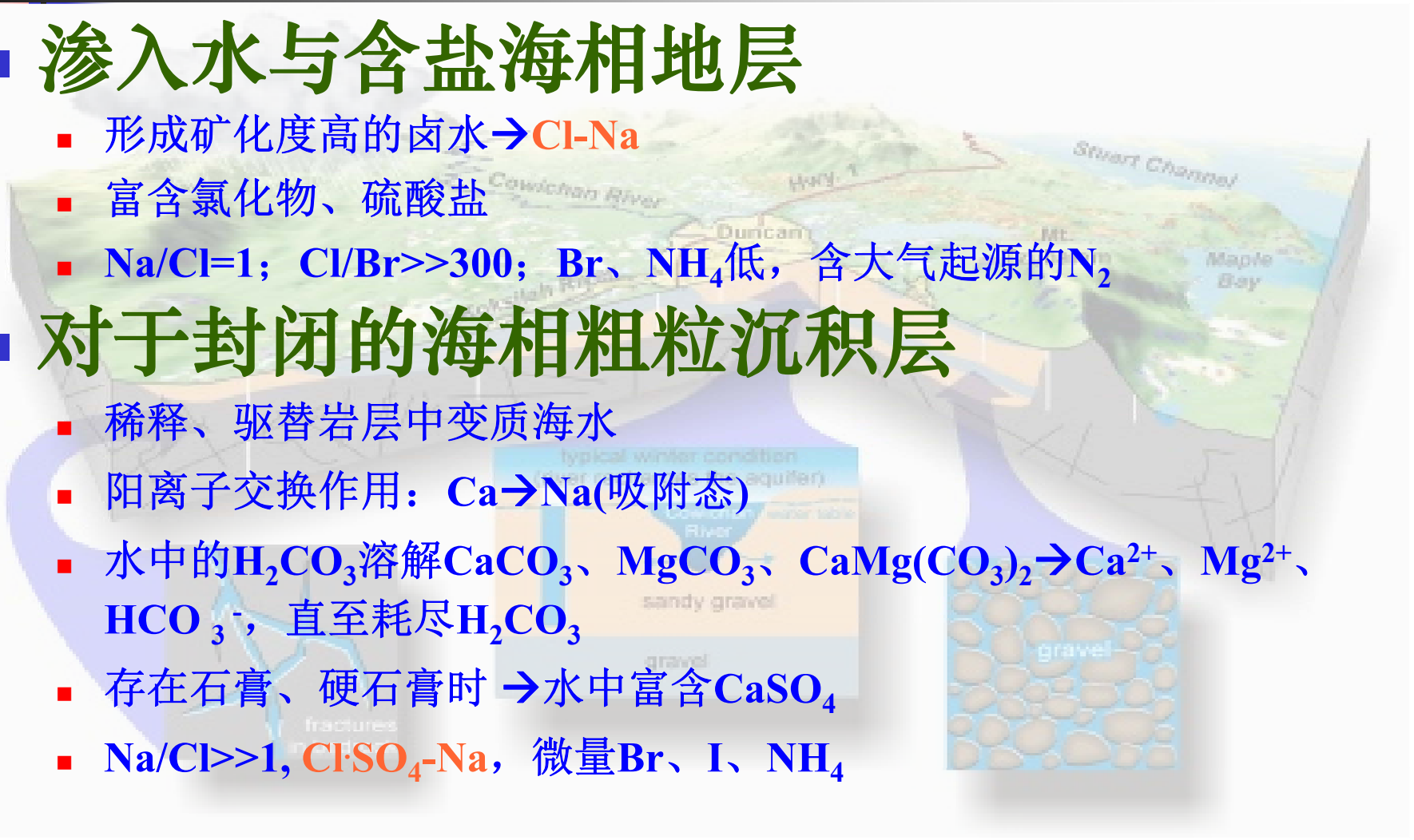
三、水-岩相互作用阶段
溶滤作用

- 水与岩石的相互作用取决于
  - 岩石的性质；
  - 水的成分；
  - 环境的热力学条件
- 水-岩地球化学作用类型
  - 溶解/沉淀作用
  - 氧化还原作用
  - 吸附作用
  - 。 。 。



三、水-岩相互作用阶段
溶滤作用

- **渗入水与含盐海相地层**
  - 形成矿化度高的卤水→Cl-Na
  - 富含氯化物、硫酸盐
  - Na/Cl=1；Cl/Br>>300；Br、NH_4低，含大气起源的N_2
- **对于封闭的海相粗粒沉积层**
  - 稀释、驱替岩层中变质海水
  - 阳离子交换作用：Ca→Na(吸附态)
  - 水中的H_2CO_3溶解$CaCO_3$、$MgCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$→Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-，直至耗尽H_2CO_3
  - 存在石膏、硬石膏时 →水中富含$CaSO_4$
  - Na/Cl>>1, Cl·SO_4-Na，微量Br、I、NH_4



三、水-岩相互作用阶段
溶滤作用

- **当水中存在有机物时**
  - 硫酸盐被还原为H_2S，H_2S与Fe结合成FeS_2
  - 渗入水由$Cl{\cdot}SO_4$-Na →$Cl{\cdot}HCO_3$-Na;pH=7-8
  - 渗入水继续稀释古海水，氯化物被消耗，形成$HCO_3{\cdot}$ Cl -Na
- **当水富含O_2和CO_2时**
  - 沉积岩中黄铁矿溶解，形成Fe^{3+}硫酸盐
  - 上述反应生成的硫酸与碳酸岩反应，会生成CO_2，**会进一步促进碳酸岩的溶解**→ $SO_4{\cdot}HCO_3$- Ca· Mg；若无碳酸岩，会形成硫酸水
  - 在强氧化、且碳酸岩存在时，硫酸被中和，pH增高，氢氧化铁沉淀析出，SO_4- Ca· Mg；此时，如遇还原条件，可形成含Fe^{2+}的HCO_3^- Ca· Mg

三、水-岩相互作用阶段
溶滤作用

- **小结**
- 在气候温和，降水充沛，径流发育地区，岩石中的各类盐在溶滤作用下依次溶出
  - 首先，氯化物溶出，形成氯化物水，出现于含盐层及盐渍化区
  - 其次，硫酸盐及残余氯化物溶出，形成硫酸盐水，出现于干旱、半干旱大陆区和石膏区
  - 易溶盐大部溶出后，含CO_2的水使碳酸盐和铝硅酸盐不全等溶解，形成重碳酸水，出现于陆源沉积的近海区、碱土区和火山岩区
  - 在风化强烈的湿热气候区，硅酸盐被破坏，形成含硅酸、Fe^{3+}、Na^+较高的重碳酸水







四、水-岩相互作用阶段
蒸发浓缩（大陆盐化作用）

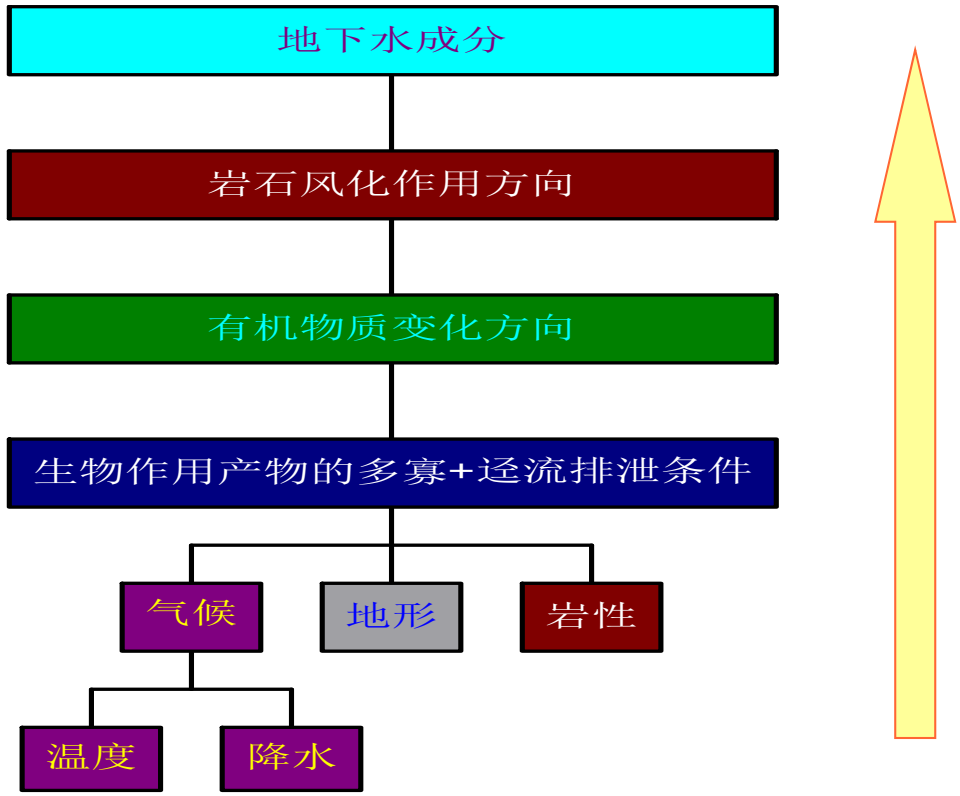


表生带地下水化学成分特征

- **表生带的概念**
  - 地球表部存在生物活动的圈带，包括大气圈、水圈、生物圈等
  - 表生带是赋存渗入成因水的主要场所
- **表生带地下水具有分带性规律**
  - 水文地球化学分带性——地下水化学成分在空间变化的规律性，表现为自然地理上的水平分带，地质上的垂直分带
  - 水平分带受自然地理因素，如气候、地形、植被、土壤等
  - 我国自东南向西北
    - 矿化度渐高，重碳酸水→硫酸盐水→氯化物水→浓缩为主的卤水

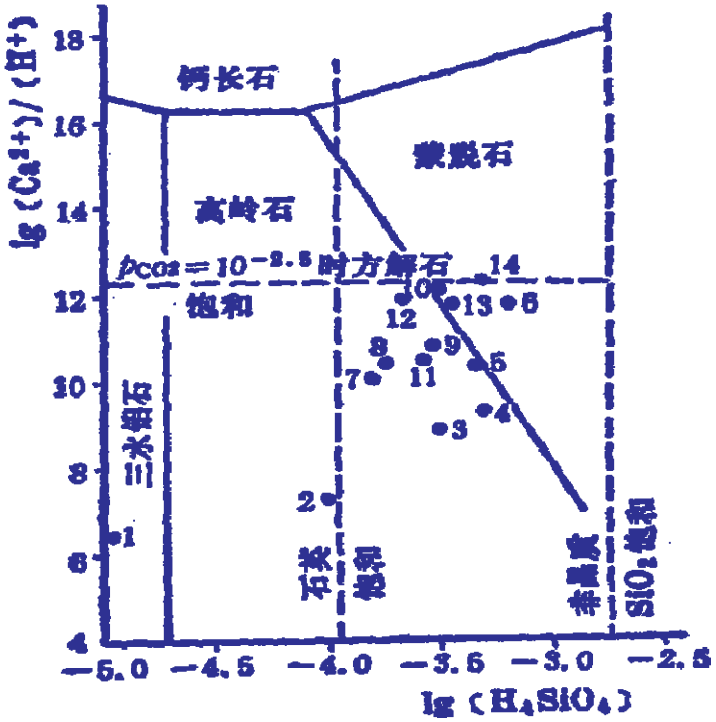
表生带地下水化学成分特征

控制表生带风化作用地球化学方向及地下水成分诸因素间从属关系



表生带地下水化学成分特征

- 不同景观地下水的平均成分
- 表生带地下水与铝硅酸盐及其次生粘土矿物平衡关系图
  - 水对方解石的饱和度随矿化度增加而提高；
    - 2→12、10→14
  - 均分布于粘土矿物的稳定场内
  - 矿化度越低、酸度越大，系统越不平衡，沼泽水最不平衡



1、大气降水；2、森林带的沼泽；3、热带森林；4、热带草原；5、亚热带森林；6、热带草原；7、永冻原始森林；8、高山；9、山区森林；10、山区草原；11、混合林带；12、南方原始森林；13、森林草原；14、温带草原

表生带地下水化学成分特征

- 渗入成因的溶滤潜水
  - 弱酸性、重碳酸钙镁淡水
  - 库尔洛夫式 $M_{0.22}\dfrac{HCO_{80}^{3}\left[SO_{9.3}^{4}Cl_{8.5}NO_{1.5}^{3}F_{0.7}\right]}{Ca_{49}Mg_{26}Na_{24}\left[K_{1.0}\right]}pH_{6.76}$
- 大陆盐化的潜水
  - 微咸、弱碱、硫酸盐-氯化物-重碳酸-钠钙镁
  - 库尔洛夫式 $M_{1.27}\dfrac{SO_{37.2}^{4}Cl_{30.9}HCO_{30.6}^{3}\left[NO_{0.9}^{3}F_{0.4}\right]}{Na_{40.3}Ca_{31.0}Mg_{26.6}\left[K_{2.1}\right]}pH_{7.8}$
- 两种水4：1混合
  - 重碳酸-硫酸-钙钠镁水
  - 库尔洛夫式 $M_{0.43}\dfrac{HCO_{49.1}^{3}SO_{28.9}^{4}Cl_{22.8}\left[NO_{0.9}^{3}F_{0.3}\right]}{Ca_{37.8}Na_{33.8}Mg_{26.6}\left[K_{2.0}\right]}pH_{6.82}$

三种渗入成因的地下水

- $NaHCO_3$型水（苏打水）
  - $rNa/rCl>1$　$(rNa-rCl)/rSO_4>1$
- Na_2SO_4型水
  - $rNa/rCl>1$　$(rNa-rCl)/rSO_4<1$
- NaCl型水

$NaHCO_3$型水——苏打水

- 研究意义
  - 饮用水质与人体健康
  - 地下水质与盐碱地（盐渍化）的形成
  - 成矿理论与找矿
- 化学成分特征
  - 呈碱性（pH>7，一般在8左右）
  - 软水或极软水
  - 矿化度多在0.6g/l以上

$NaHCO_3$型水——苏打水

- 形成作用与条件
  - 1、阳离子交替吸附作用

$$Ca(HCO_3)_2 + 2Na^+(\text{吸附}) \Leftrightarrow 2NaHCO_3 + Ca^{2+}(\text{吸附})$$

  - 条件
    - **灌溉地段洗盐：** 潜水盐化使Na^+的浓度增大，使土壤中富含吸附状Na^+，而用HCO_3-Ca水灌溉时，可出现阳离子交替吸附作用，形成苏打水。
    - 在气候发生周期性变化的地区, 土层发生周期性的积盐和脱盐
    - 在滨海平原发生海退作用后，在海退不久的地方，富含Ca^{2+}陆地水与富含吸附状Na的刚形成的海相粘土质沉积物进行上述阳离子交替吸附作用，形成苏打水。

$NaHCO_3$型水——苏打水

- 形成作用与条件
  - **2、脱硫酸作用**
    - 在封闭还原环境中，脱硫酸菌参与脱硫酸作用，水中SO_4^{2-}减少乃至消失，出现H_2S，形成苏打水

$$2C_{有机} + SO_4^{2-} + 2H_2O = 2HCO_3^- + H_2S\uparrow$$

  - **条件**
    - 发生在湖泊、海洋底部淤泥沉积物中，沼泽及自流盆地深部承压含水层中，尤其是油田水中。
    - 如果水中不仅主要含有Na^+，还含有较多的Ca^{2+}、Mg^{2+}，那么只有在Ca^{2+}、Mg^{2+}以磷酸盐矿物形式沉淀后，才会出现苏打水

$NaHCO_3$型水——苏打水

- 形成作用与条件
  - 3、风化作用
    - 原理
      - 含Na的铝硅酸盐矿物（为长石）在含CO_2的大气降水作用下发生水解，水中出现Na^+和HCO_3^-

$$Na_2Al_2Si_6O_6+2H_2O+CO_2 \rightarrow Na_2CO_3+H_2Al_2Si_2O_8\cdot H_2O+4SiO_2$$

      - 形成 Na_2CO_3继续水解

$$Na_2CO_3+H_2O+CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$$

      - CO_2溶于水中，形成HCO_3^-

$$H_2O+CO_2 \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$NaHCO_3$型水——苏打水

- 形成作用与条件
  - 3、风化作用（续）
  - 条件
    - 含钠的结晶岩和沉积岩经受风化作用时可产生苏打水，这种苏打水为淡水和微碱水。比如在某碱性地区泉水的成分为：

$$M_{0.4}\frac{HCO_{75}^{3}SO_{14}^{4}Cl_{11}}{Na_{47}Ca_{45}[Mg_{8}]}\quad M_{1.2}\frac{HCO_{71}^{3}Cl_{20}[SO_{9}^{4}]}{Na_{72}Mg_{19}[Ca_{9}]}$$

    - 水必须相对于$CaCO_3$饱和以后才可能形成苏打水

Na_2SO_4型水

- 形成作用
  - 1、含钠长石的侵入岩，与含SO_4^{2-}, CO_2的渗入成因地下水，发生相互作用，在侵入岩的风化壳中可见到Na_2SO_4型水;
  - 2、在硫化矿床及含煤地层（常含有硫化物）中，也可见到Na_2SO_4型水。其形成是由于苏打水，与矿体或含煤地层接触反应，硫化物被氧化，产生SO_4^{2-}，使水中SO_4^{2-}含量剧增，pH降低，形成Na_2SO_4型水;
  - 3、在含芒硝及石膏的盐矿区可见到Na_2SO_4型水，这种情况下水中常含有Cl-，水的M可达400～100g/l。这类泉水冬天可形成盐华;

Na_2SO_4型水

- 形成作用（续）
  - 4、在沉积岩分布区，Na_2SO_4型水经常是混合作用、水-岩作用或阳离子交替吸附作用的产物。
    - 混合作用：为苏打水与硫酸镁水相混合，形成$MgCO_3$沉淀，水中出现Na_2SO_4
    - 苏打水-石膏反应形成更难溶的方解石，以及Na_2SO_4型水。
    - 阳离子交替吸附：硫酸钙水或硫酸镁水渗透通过含吸附状Na的粘性土，发生阳离子交替吸附

$$CaSO_4+2Na^+=Na_2SO_4+2Ca^{2+}$$
$$MgSO_4+2Na^+=Na_2SO_4+2Mg^{2+}$$

NaCl型水

- 概述
  - 自然界98%的地下水属卤水、盐水和咸水，其中氯化物水都占首位
  - 有的地方可以遇到氯化物类淡水，如四川渡口沙沟村中见Cl-Na水，M仅0.264g/l。

NaCl型水

- 常见形成作用
  - 大陆盐渍化地区，蒸发浓缩作用的结果可形成Cl-Na水。
  - Cl-Na水可由不同成分的水混合而成，这与含水层中是否存在岩盐无关。例如， Na_2SO_4型水与$CaCl_2$型水发生混合：

$$Na_2SO_4 + CaCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaCl + CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$

  - 在侵入岩风化壳中经常含有一定量的Cl-Na水，这里钠离子由含钠的铝硅酸盐水解而进入地下水中， Cl^-则是由分散状的矿物结晶格架遭受破坏进入水中，侵入岩一般贫Cl^-，故水的rCl<rNa。这种方式形成的水蒸发浓缩时，常变为Cl-Na咸水，但仍保持rCl<rNa 。
  - 含盐沉积物及盐矿区，由溶解作用形成Cl-Na水，一般为咸水、盐水或卤水

渗入成因与沉积成因水的区分 Cl-Na-(Ca)

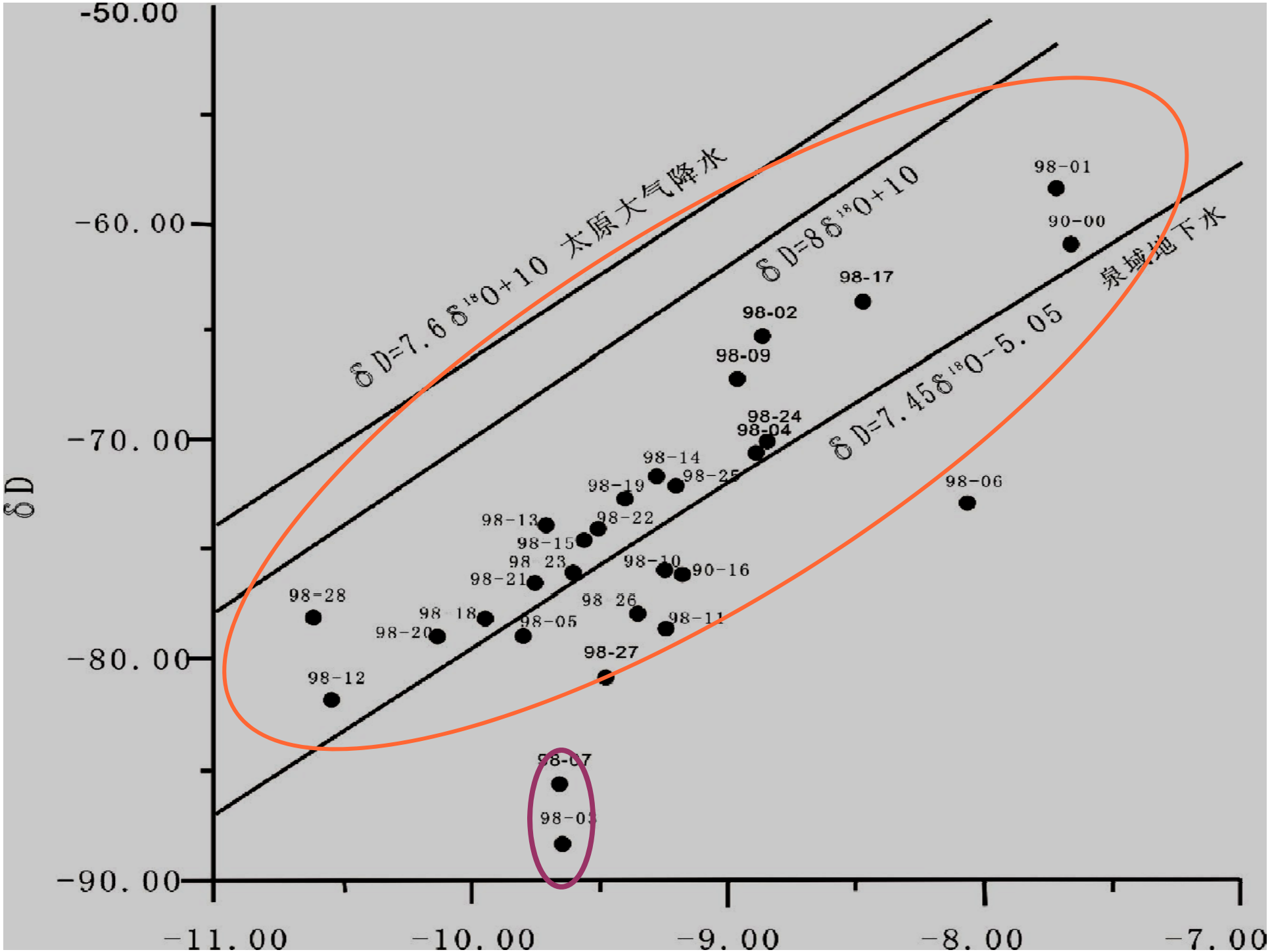
- 元素含量
  - 渗入成因的M较低，Br较低；
- 元素比例系数：
  - rNa/rCl比值
    - =0.85→大洋水
    - <0.85→沉积水
    - >0.85→渗入水
  - Cl/Br比值
    - <300→海相沉积水
    - >300→海相含盐沉积岩区的渗入水

渗入成因与沉积成因水的区分 Cl-Na-(Ca)

- 同位素(δD、$\delta^{18}O$)
  - 定义 $$\delta(\%o)=\left(\frac{R_m-R_s}{R_s}\right)\times 1000$$
    - R_m为样品的同位素比值
    - Rs为标准样品的同位素比值
    - $R=X_{重}/X_{轻}$ （R—同位素比值）
  - Craig方程

$$\delta D=8\delta^{18}O+10$$

    - 渗入成因的Cl-Na水:多位于Craig降水直线附近
    - 沉积成因: 多在偏离Craig降水直线


-50.00
-60.00
-70.00
-80.00
-90.00
δD
-11.00
-10.00
-9.00
-8.00
-7.00
δD=7.6δ18O+10 太原大气降水
δD=8δ18O+10
δD=7.45δ18O-5.05
泉域地下水
98-01
90-00
98-17
98-02
98-09
98-24
98-04
98-14
98-25
98-19
98-06
98-13
98-22
98-15
98-23
98-10
90-16
98-21
98-28
98-26
98-18
98-11
98-20
98-05
98-27
98-12
98-07
98-03

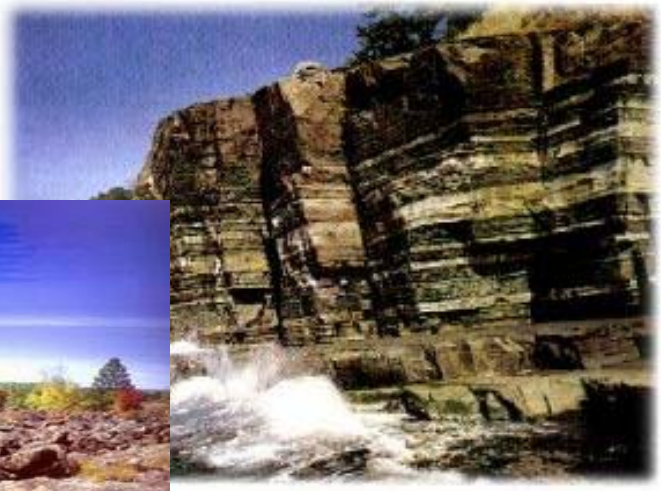
渗入成因地下水小结

- 渗入成因地下水化学成分的形成，涉及多种化学作用，各种作用的结果可以是相同的；
- 参与形成渗入成因地下水的水，来源多样；
- 在不同的含水介质中可以形成同一种渗入成因地下水。而岩性相似的岩石中所含地下水的化学成分可以很不相同。在分析渗入成因的地下水的成分特征和形成规律时，应从如下3方面着手，才可能得出比较正确的结论。
  - 水的来源
  - 含水介质的地质-地球化学特征
  - 形成作用
- 如何区分渗入成因与沉积成因的地下水

不同盐岩区
地下水化学成分的形成、演化

- 碳酸盐岩地区
- 复杂沉积岩地区
- 结晶岩地区



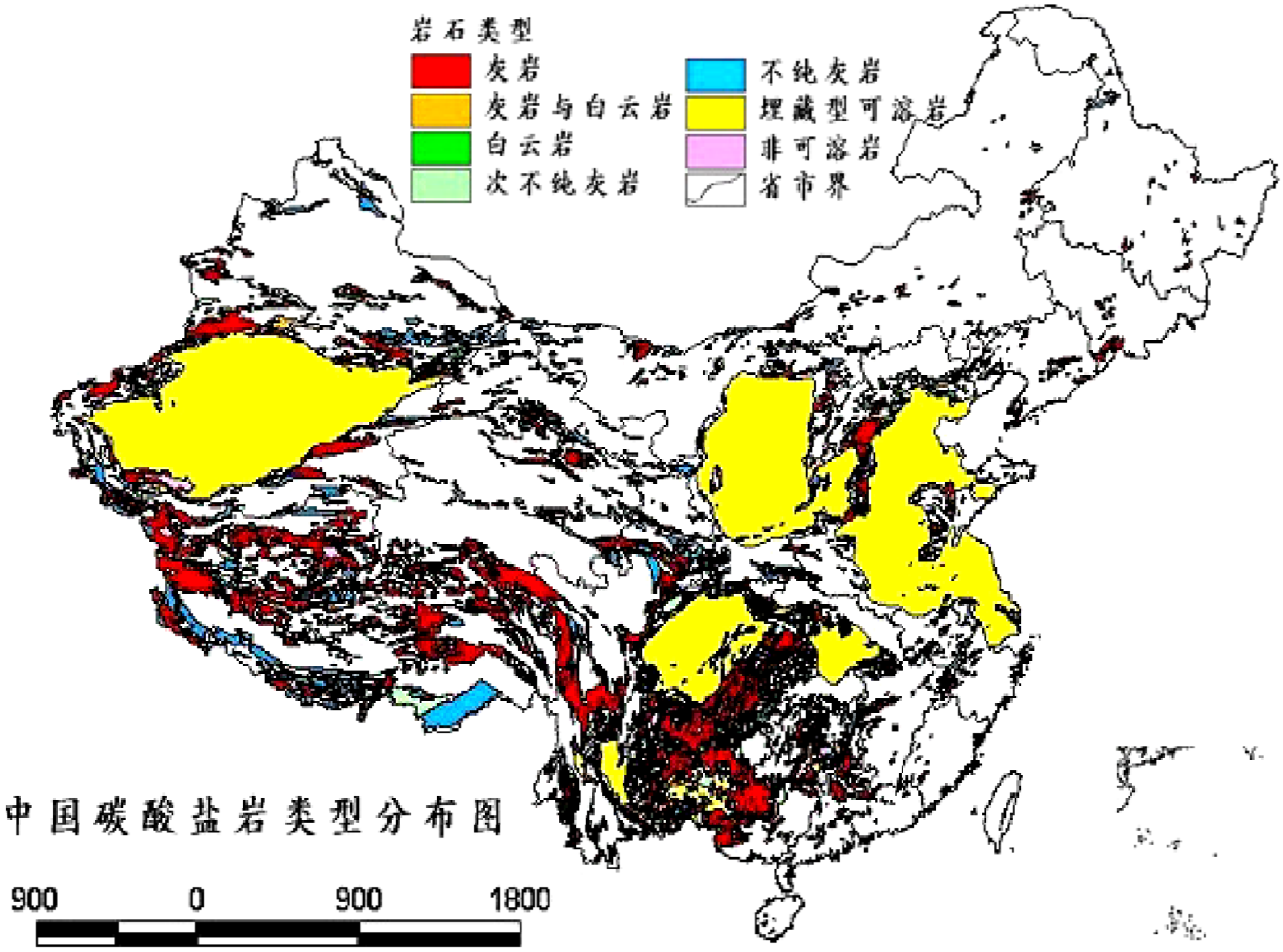




碳酸盐岩地区
地下水化学成分的形成和特征

- 碳酸盐岩约占地表沉积岩分布面积的**20%**
  - **我国碳酸盐岩分布面积占整个国土面积的1/3，以西南地区最为发育。**
    - 主要分布于Z、Є、O、D、C、P、T及部分J、K和N的海相地层中;
- 地下水化学成分主要受:
  - **方解石和白云石溶解和沉淀控制**
    - 受系统P_{CO2}的控制




岩石类型
灰岩
灰岩与白云岩
白云岩
次不纯灰岩
不纯灰岩
埋藏型可溶岩
非可溶岩
省市界
中国碳酸盐岩类型分布图
900
0
900
1800

碳酸盐岩地区
系统开闭性对地下水的影响

- 开系统
  - 特征：P_{CO_2}基本保持不变
  - 判据
    - 流量、水位动态对旱雨季响应明显
    - 地下水中有来自地表的污染物（NO_3、Cl、细菌）
    - 地下水中计算的P_{CO_2}高于大气P_{CO_2}

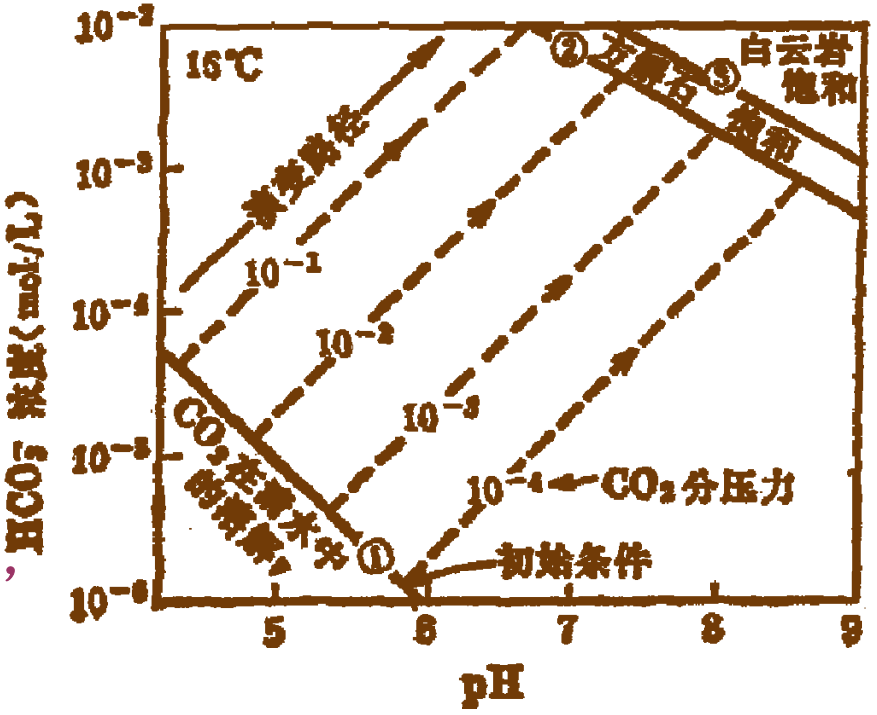
$$p_{CO_2} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{CO_2} \cdot K_1}$$

碳酸盐岩地区
系统开闭性对地下水的影响

- 开系统

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{CO_2} \cdot K_1 \cdot p_{CO_2}}{[H^+]}$$

  - p_{CO2}保持不变，方解石白云石不断溶解至饱和
  - HCO_3升高，pH增加
  - HCO_3,Ca,TDS高，pH低，SI=>1
  - 泉华：开系统中的地下水以泉出露地表（从溶洞流出），CO_2溢出，Pco_2降低，SI =>1，在泉口附近形成$CaCO_3$ or $CaMg(CO_3)_2$沉淀



碳酸盐岩地区
系统开闭性对地下水的影响

- 闭系统
  - 特征：P_{CO2}不断下降。
  - 判据
    - 流量、水位动态对旱雨季无明显响应
    - 地下水中无来自地表的污染物（NO_3、Cl、细菌）
    - 地下水中计算的P_{CO2}较低

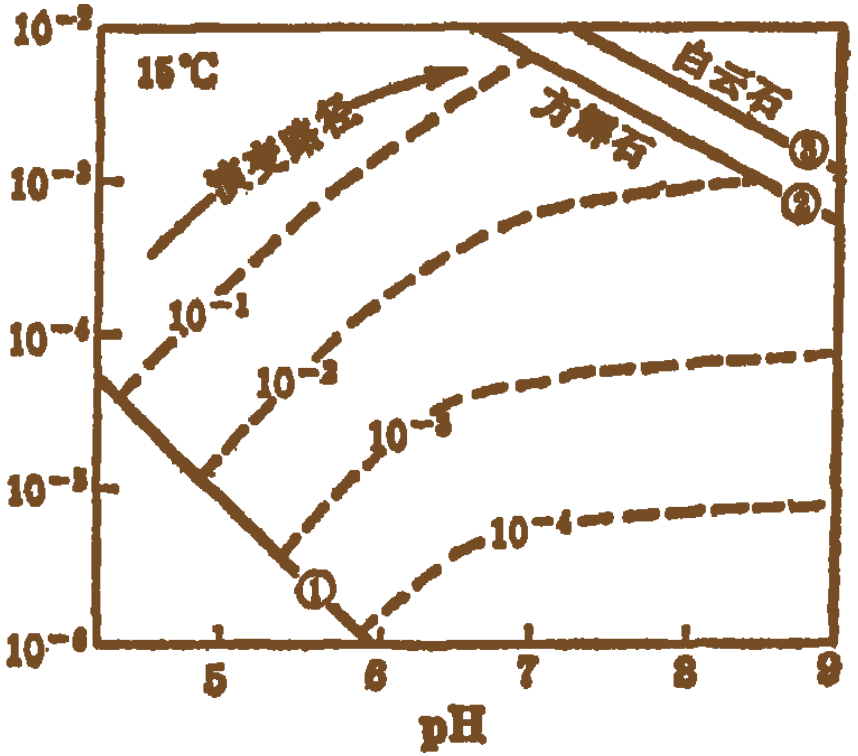
$$p_{CO_2} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{CO_2} \cdot K_1}$$

碳酸盐岩地区
系统开闭性对地下水的影响

- 闭系统

$$\left(HCO_3^-\right)=\frac{C}{2\times10^{-pH}+K_1}$$

- P_{CO2}快速下降，对方解石白云石溶解能力降低，难以达到饱和
- HCO_3与pH呈非线性, pH增加HCO_3增加很少
- HCO_3,Ca,TDS低，pH高，SI<1
- 产生少量泉华



碳酸盐岩地区
系统开闭性对地下水的影响

- 开、闭系统的化学成分比较

	开系统	闭系统
P_{CO2}	高	低
HCO_3^-、Ca^{2+}、TDS	高	低
SI_c和SI_d	接近或大于1	一般小于1
pH值	低（7～8）	高（8）
出露地表后变化	形成泉华	一般无泉华
	地下水组分变化大	地下水组分变化小

碳酸盐岩地区
不全等溶解对地下水的影响

- 水流经方解石、白云石的先后顺序不同，对地下水成分影响不同；
- 3种溶解顺序
  - 白云石→方解石
  - 方解石→白云石
  - 同步溶解



碳酸盐岩地区
不全等溶解对地下水的影响

- 1、白云石→方解石
  - 先遇白云石，饱和后，再遇方解石
  - 该顺序因水温不同，溶解和沉淀反应各异，使rCa/rMg=>1
  - 原因
    - $K_c=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$
    - $K_d=[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2\approx\{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]\}^2$
    - t<10°C时，$K_d^{1/2}>K_c$,即白云石饱和后，水流经方解石时出现沉淀
    - t >10°C时，$K_d^{1/2}<K_c$,即白云石饱和后，水仍能溶解方解石，白云石沉淀反应迟滞，历时长；白云石沉淀后，方解石溶解，沉淀、溶解同时存在。

碳酸盐岩地区
不全等溶解对地下水的影响

- **2、方解石→白云石**
  - 方解石溶解产生不了使白云石沉淀的Mg^{2+}；
  - 水流经白云石时，白云石溶解，产生了更多的Ca^{2+}、CO_3^{2-}，促使方解石沉淀
  - 方解石沉淀使水中Ca^{2+}、CO_3^{2-}减少，这又进一步促进了白云石溶解
  - 结果： rCa/rMg降低，一般<1

碳酸盐岩地区
不全等溶解对地下水的影响

- 3、同步溶解
  - 由于方解石的溶解速度>白云石，故方解石先饱和而沉淀，白云石继续溶解；
  - 结果： rCa/rMg初始值高，后渐低
  - 如果白云石含量远大于方解石（如灰质白云岩），白云石先达到饱和，此时，rCa/rMg≈1
- 若方解石、白云石均达到溶解平衡，则

$$\left[Ca^{2+}\right]/\left[Mg^{2+}\right]=K_C^2/K_D$$

碳酸盐岩地区
其他因素对地下水的影响

- 温度→溶解度
  - 大多数矿物的溶解度随温度增加而增大，但部分矿物（如方解石、白云石）相反
  - 融雪时为方解石饱和的低温水下渗至常温带时可能达到过饱和，而产生$CaCO_3$沉淀
  - 在地下水流动途径中，若T有变化，且成分及浓度变化受控于碳酸平衡，则水中钙、重碳酸、TDS等可能不遵循随流程增加而升高的规律，由低温区到高温区，可能产生$CaCO_3$和白云石沉淀

碳酸盐岩地区
其他因素对地下水的影响

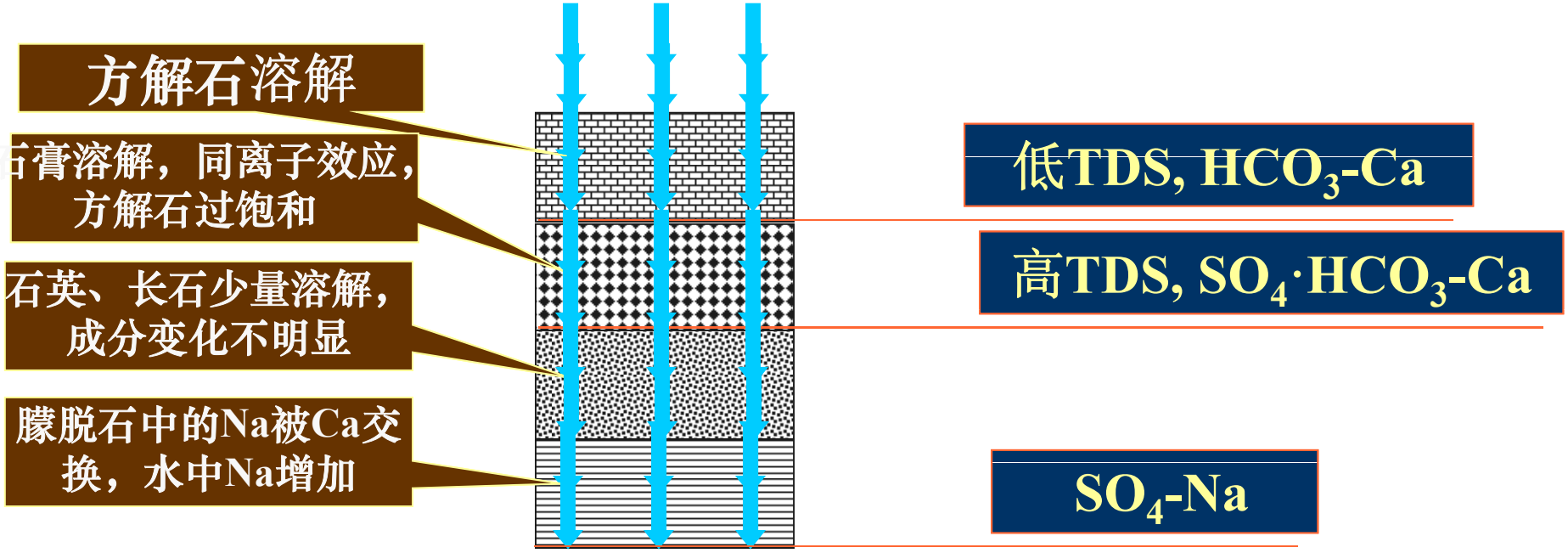
- 其他离子→活度
  - TDS较高时，离子络合以及I增加，均会降低钙、镁、碳酸根离子的活度系数降低，增加碳酸盐的溶解度
- 含钙镁的非碳酸盐→同离子效应
  - 石膏、硬石膏溶解产生Ca^{2+},使$CaCO_3$溶解度减少
- 阳离子交换
- 污染

复杂沉积系统
地下水化学成分形成和演变

- 复杂沉积系统
  - 已胶结的各种岩石，如砂岩、灰岩、石膏层等
  - 未胶结的松散沉积物，如砂砾石、粘性土等
  - 包含各种矿物、矿物结合体
- 影响地下水成分的重要因素
  - 水与各种岩石的相遇顺序
  - 发生的各种地球化学作用

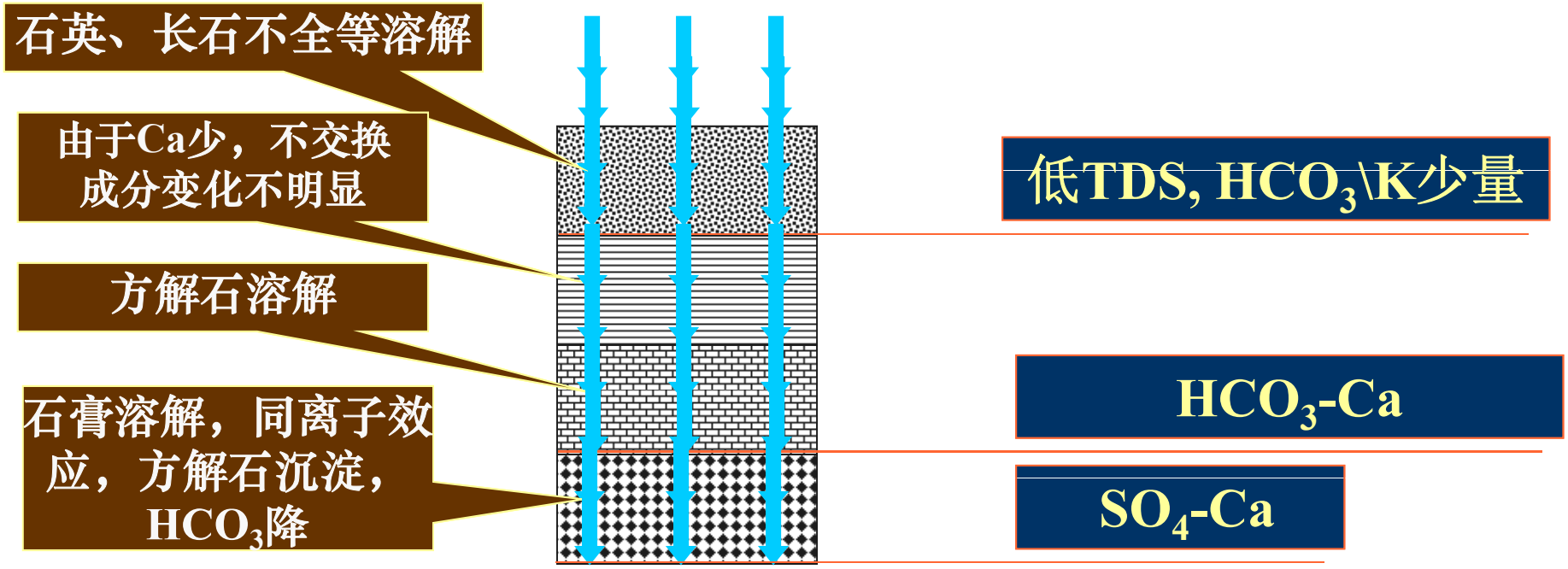
复杂沉积系统
地下水化学成分形成和演变

- 相遇顺序(1)
  - 假定通过灰岩、石膏、砂岩和页岩四种岩石,分析2种顺序



复杂沉积系统
地下水化学成分形成和演变

- 相遇顺序(2)
  - 假定通过灰岩、石膏、砂岩和页岩四种岩石,分析2种顺序



复杂沉积系统
地下水化学成分形成和演变

- 各种地球化学作用的影响
  - 不同的地球化学环境，产生不同的地球化学作用
    - 阳离子交换作用
    - 有机物的氧化
    - 无机组分的还原作用
    - 硫化物的氧化作用，等

复杂沉积系统
地下水化学成分形成和演变

- 各种地球化学作用的影响
  - [例]美国大西洋、海湾沿岸平原N、K中存在HCO_3-Na水；HCO_3>1000-2500mg/L,Mg,Ca<n×10mg/L;pH=7-8.5
  - 离子交换和方解石的同步溶解
    - $Ca^{2+}+2Nax \rightarrow 2Na^{+}+Cax$
    - $CaCO_3+H_2CO_3 \rightarrow 2HCO_3^{-}+Ca^{2+}$
    - 只要有足够吸附态的Na,上述反应即可进行；
    - 结果：Na增加，Ca减少，HCO_3很高；
  - pH=7-8.5， 要使HCO_3>1000-2500mg/L，需产生大量H^{+}的来源
    - 黄铁矿氧化
    - 无机盐（SO_4^{2-}）氧化有机物
    - 煤化作用→CO_2→H_2CO_3:$C_nH_2O \rightarrow n/2CO_2(g)+1/2C_nH_{2n+2}$

结晶岩区
地下水化学成分形成和演变

- 结晶岩
  - 源于岩浆岩和变质岩的结晶岩，含石英、长石、云母等铝硅酸盐矿物
  - 其形成于深部高温高压环境，故在地球浅部力学性质不稳定
  - 与水接触，发生水解，成高岭石、蒙脱石、伊利石等铝硅酸盐残余物
- 地下水特点
  - 以HCO_3、Na^+为主，SiO_2高，TDS低，随水流途径，优势阴离子向SO_4、Cl转化不明显，HCO_3-Na

结晶岩区
地下水化学成分形成和演变

- 分析方法
  - 硅酸盐矿物稳定场图法
    - 火成岩区，
      - 绝大部分水点位于高岭土场区内，
      - 少量在蒙脱石区，
      - 在水铝矿和云母区几乎没有水点
  - 水文地球化学模拟
    - 同过水化资料，可能产生的粘土矿物，恢复被溶解的原生矿物


沉积成因地下水

沉积成因水的形成

- 沉积成因地下水
  - 各类沉积物在沉积初期均含有一定的孔隙水
  - 沉积物成岩经历压实、脱水、固结3个阶段
  - 大部分水被排出，向上或侧向排入孔隙度较大的、不一定是同期的沉积物中储存起来
  - 在漫长的演化中，大气渗入水或与其混合、或将其从岩石中驱替出来
  - 故单纯的、与同期沉积物一起形成的沉积成因水很难见到
- 沉积成因地下水——从原沉物排出运动至其他时期地层中的水，以及与渗入水混合但仍保留一定比例的与沉积物同期沉积保存下来的混合水。
- 特点：数量大，埋藏深，是一种无补给来源的地下水，多为卤水、油田水、热水
- 意义：有助于油气运移聚集、卤水、热水开采利用的研究

沉积成因水
水化学成分的形成

$$M_{35}\frac{Cl_{90}}{Na_{77}Mg_{18}}$$

- 海相沉积-埋藏水（或称海相沉积成因水）
  - 沉积物可分为海相和陆相两大类
  - 由于海相沉积占地壳表层沉积的绝大部分，海水成分相对较为稳定，研究较多
- 海水成分特点
  - 弱碱性（pH=7.8～8.3), Cl-Na，$MgCl_2$
  - rNa/rCl=0.85
  - 海水中溶解的无机物含量顺序:$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCO_3^- > Br^-$
  - 海生生物有机质含量0.2～2.7mg/L

海相淤泥水
水化学成分的形成

- 海相沉积物介质环境特点
  - 海相淤泥沉积物富含有机质及各种微生物。 C_{org}为0.27%
  - 多处于还原环境——富含有机质和微生物的嫌氧的还原环境
    - 垂向上，海相淤泥距水表面数厘米以下，即由氧化环境转为还原环境；
    - 横向上，由海盆地边缘向中央，沉积物由偏氧化的环境转为偏还原的环境

海相淤泥沉积物的各种地球化学作用

- 沉积水（淤泥水）的变质作用
  - 脱硫酸作用
  - 金属硫化物的沉淀
  - 反硝化作用有机物质的分解
  - 阳离子交替吸附作用
  - 碳酸盐的沉淀

脱硫酸作用

- 淤泥水（海水）SO_4^{2-}被有机物质和微生物还原生成H_2S和S^{2-}
  - $SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow H_2S\uparrow + 2HCO_3^-$
  - $SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$
  - $S^{2-} + 4H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$
- 结果
  - 水中SO_4^{2-}消失，出现H_2S和HCO_3^-，pH增大
- 注意：有机质很少的淤泥水
  - 几乎不发生还原，埋藏几十万年，成分仍与海水相似的

金属硫化物的沉淀

- 原理
  - $H_2S + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeS \cdot n\ H_2O$ 水陨硫铁矿→ FeS_2
- 结果： H_2S消失
- 如水中Fe^{2+}没有或较少时，H_2S在水中聚集

反硝化作用

- 原理
  - $2NO_3^- + 2C + 2e \rightarrow N_2 + 2CO_3^{2-}$
  - $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$
- 结果：水的**pH**值增高，出现HCO_3^-和CO_3^{2-}
- 淤泥水中硝酸根含量一般较低，此作用一般影响不大

有机物质的分解

- 在嫌氧环境中，有机质发生分解，最终产生CH_4、碳氢化合物、H_2、NH_4^+和N_2等，进入淤泥水中，尤其是CH_4和NH_4^+
- 许多海生生物中经常含有I、一定量的Br，随着有机物的分解，I和Br，尤其是I也进入淤泥水，使水的I含量大为增加，Br含量有所增加

阳离子交替吸附作用

- 海退：
  - 可形成$NaHCO_3$型水
- 海侵：
  - 浅海盆地，富含Ca^{2+}的陆源沉积物与占Na^{+}优势的海水相作用，发生交替吸附反应。
    - $2NaCl + CaX = CaCl_2 + 2\ NaX$
- 结果：水中Na^{+}减少，Ca^{2+}增多
- 条件：Na^{+}吸附能力$< Ca^{2+}$，故水中$Na^{+} >> Ca^{2+}$，此反应才能进行。

碳酸盐的沉淀

- 导致碳酸盐沉淀的两种作用：
  - 脱硫酸作用——使水中HCO_3^-和pH增大，
  - 阳离子交替吸附作用——使水中Ca^{2+}增大
  - $Ca^{2+}+OH^-+HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\downarrow+H_2O$
  - $Ca^{2+}+Mg^{2+}+2OH^-+2HCO_3^- \rightarrow CaMg(CO_3)_2\downarrow+2H_2O$
  - $Fe^{2+}+OH^-+HCO_3^- \rightarrow FeCO_3\downarrow+H_2O$
- 结果：
  - 水中Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}和HCO_3^-产生沉淀含量减小。
  - Ca^{2+}含量减少，又会反过来影响阳离子交替吸附
  - 水中Na^+更少，rNa/rCl下降

海相淤泥沉积物
地球化学作用小结

- 上述六种作用：
  - 在淤泥水被埋藏的早期即开始了，并一直贯穿于整个成岩作用过程中。
  - 在沉积盆地中，水不仅仅是被机械地从细粒沉积物挤到含水层中，而是与沉积物发生一系列的相互作用
- 由此得出结论：绝不能仅仅把岩石看作是地下水储存的场所，或者是地下水运动的场所，而必须把岩石看作是活泼的化学反应剂

影响沉积成因水成分的作用及其结果

- **1\蒸发浓缩作用：**
  - 海相沉积水的判别依据
  - ——海水浓缩过程中残余海水的水化学特征来判断
  - 海水在$CaSO_4$-$MgCl_2$的不同蒸发阶段，微量元素在海水中的残留浓度随浓缩阶段的不断进行而不断增加，其中以Br^-最明显，它是唯一不参与岩石基质成岩的离子
  - 海水中Br^-占86%，可作为海水浓缩程度的标志
  - rNa/rCl=0.85

影响沉积成因水成分的作用及其结果

- 2\阳离子交替吸附作用：
  - $2NaCl + CaX = CaCl_2 + 2NaX$
- 3\次生白云岩化作用
  - 深部环境，高镁卤水与石灰岩作用，生成白云岩
  - $2CaCO_3 + MgCl_2 = CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2$
- 4\钠长石化
  - 斜长石结晶格架中的Ca^{2+}、Al^{3+}被卤水中的Na^+、Si^{4+}代替，成为钠斜长石
  - $CaAl_2Si_2O_8 + Na^+ + Si^{4+} = NaAlSi_3O_8 + Ca^{2+} + Al^{3+}$

第四节

火山成因—热水循环系统

地下热水成分的形成与特征

概 述

- 研究热水的意义
  - 热水为一种新能源；
  - 地下热水可用于工农业生产；
  - 常含有于人体有益的微量元素和气体组分，构成医疗或饮用矿水
  - 热水可作为反映地球内部地质过程的“望深镜”，为内生水以及深部地质过程的研究提供一些有价值的信息。

基本概念

- 地球化学温标
  - 含量受温度控制并与温度存在相关性的，用于推测和判断热储温度的元素、组分或它们之间的比值，作为温度指示计
  - **SiO_2温标**
    - 低温条件下，根据玉髓溶解度计算出
      - **T（℃）=1032/（4.69-logC）-273**
    - 高温条件下，石英：
      - **T（℃）= 1315 /（4.69-logC）-273**
      - **C为SiO_2含量（mg/l）**

现代热泉的基本类型及分布特征

- 现代热水的分类
  - 按气体成分，热水可分为以下六种类型
    - 碳酸-硫化氢水
    - 氢-碳酸水
    - 碳酸水
    - 碳酸-氮水
    - 甲烷及甲烷-氮水
    - 含氮热水(氮热水)

现代热泉的基本类型及分布特征

- 碳酸-硫化氢
  - 出露于现代火山口及坡地，未出露地表的热水系统中
  - **700℃,pH低,Eh=300-800mV,M=15-20g/l**
  - 气体：**H_2S,CO_2,(HCl,HF,SO_2)**
  - 阴离子**SO_4^{2-},Cl^-**；阳离子**Fe,Al,NH_4^+**起重要作用，有**Na,Mg,Ca**的存在

现代热泉的基本类型及分布特征

- 碳酸-硫化氢（续）
  - H_2S水——水中总H2S>=10mg/l
  - H_2S起源
    - 生物起源占主要
    - 火山气体及热变质（硫化物在高温下与水反应）
    - 水中的H_2S很难饱和，由于Fe在生物作用下与其生成水陨硫铁→黄铁矿
    - 硫华——富含H_2S的水出露地表，被氧化成自然硫

现代热泉的基本类型及分布特征

- 氢-碳酸水
  - 以蒸汽泉的形式出露于冰岛
  - 形成于线状断裂或环状火山构造带
  - 富水性好，水动条件好，排泄量大
  - **M<2g/l,Eh低,弱碱性(海岸附近M高，可有NaCl成分)**
  - **350℃,H_2高**
  - **Na^+为主；蒸汽凝结水SO_4^{2-},HCO_3^-,$H_3SiO_4^-$,深部HS^-,HCO_3^-**

现代热泉的基本类型及分布特征

- 碳酸水
  - 分布于现代火山活动区，新近熄灭的火山分布区以及近期岩浆活动区的大断裂
  - 成分
    - 含气体多，CO_2占游离气体的90％左右
    - >20～100℃
    - H_2SiO_3可达200mg/l
    - M<1～>300 g/l
    - 泉口处形成大量泉华
  - CO_2的来源
    - 主要是岩石的高温变质：实验证明
    - 火山作用：岩浆分泌
    - 生物化学作用

现代热泉的基本类型及分布特征

- 碳酸-氢水
  - 广泛分布于现代火山区
  - 特点
    - **Eh=0-+250mV**
    - 出露处水呈碱性
    - 以CO_2,N_2为主，偶见H_2S、CH_4等
    - 性状同碳酸水，但含气量受热程度小

现代热泉的基本类型及分布特征

- 甲烷、甲烷-氮水、甲烷-硫化氢水
  - 火山区自流盆地、山间盆地、山前拗陷
  - 特点
    - 温度变化大，**<50->200℃**
    - **Eh=-250-0mV**
    - **Ph=5-9**

现代热泉的基本类型及分布特征

- 甲烷、甲烷-氮水、甲烷-硫化氢水（续）
  - 分类
    - 中等矿化（**M=3～8g/l**）的甲烷，甲烷-氮热水，
      - 水温一般可达**40～80**℃，最高**112**℃，以氯化物水或**$NaHCO_3$**型水为主，气体成分以**CH_4-N_2**为主，含**H_2S.** 本区主要分布于松辽、华北盆地及京津地区等。
    - 高矿化（**M>50g/l**）的甲烷，甲烷-硫化氢热水。
      - 大多为中低温热水，**Cl-Na**水，气体成分以**CH_4-H_2S**为主，热卤水中富含**Li, Rb, Cs, Sr, Br, I, B**等组分，主要分布于江汉、四川、柴达木、塔里木以及准噶尔等盆地。

现代热泉的基本类型及分布特征

- 含氮热水
  - 广泛分布于现代火山作用影响范围以外的地方。沿切割不同时代岩浆岩和变质岩的新构造断裂带发育，通常形成于地壳隆起地带或地堑中
  - 特点
    - 呈碱性（**pH**为**8**左右）
    - 水温在泉口低于沸点（**100**℃），在**2km**左右深处**<150**℃
    - 含气量低，N_2占绝对优势
    - **Eh=10-160mV**
    - 一般为**M<1g/l**的苏打水，但亦有**M=10～20g/l**的**Cl-Na-Ca**水

热水成因的初步认识

- 热水中水的来源：
  - 由20世纪初Lingren认为热水是100％的初生水即岩浆水
  - 50年代苏联学者认为热水是受地球内热烘烤的自流盆地型重力水，初生水不到5％
  - D.E. White认为热水中初生水的比例应在10％以上
  - 由于初生水样无法获取，无法确认孰是孰非，但冰岛热水计算结果显示：57％海水+18％降水+25％岩浆水

热水成因的初步认识

- 2、热水中溶解物质的来源：
  - 热动力条件相同地带，元素在水环境中的分布和迁移的一般规律是一致的
  - 热水成分的特殊性，主要取决于
    - 岩性条件：岩石圈是水中溶解物质及气体的主要来源
    - 水-岩相互作用的性质和阶段：过去地质时期也存在过地热系统，但时间一长，水温下降，水质也发生根本性变化

如何判别热水中初生水的存在与否呢？

- 热水系统的热均衡数据
- 热水的同位素成分
  - **H, S,He, Ar和Sr等元素的同位素**
- 水的微量和稀有元素含量
  - 要注意，一般不能依据主要(宏量, 大量)组分来说明水中是否有初生水, 而应依据微量和稀有元素含量来判别
  - 许多人认为，初生水的**Li, Hg, Sb, Rn, Cl, B, F, K, Rb, Cs**等含量较高