

文章编号:1001-4810(2003)02-0118-06

地下水中 CO₂ 的成因综述

闫志为¹, 韦复才²

(1. 桂林工学院资源与环境工程系, 广西 桂林 541004; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004)

摘 要:通过对前人成果的总结认为,不同地区由于水文地质条件不同,其地下水中 CO₂ 成因也大不相同。地下水的 CO₂ 的成因主要有来源于大气溶解;土壤及水中有机物分解和生物呼吸;深部热源造成碳酸盐岩或矿物变质;直接由岩浆分泌;除碳酸外其它酸对碳酸盐矿物的溶解;热水中暂时硬度去除等类型。至于具体到某一地区其地下水中 CO₂ 主要成因为何种,以及各种成因 CO₂ 在地下水中所占比例是多少,应结合具体情况并综合各种相关因素来分析确定。

关键词:地下水; 二氧化碳(CO₂); 成因综述

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

0 引言

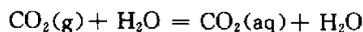
地下水中 CO₂ 的来源问题是一个重要的学术问题,为此,前人对其曾进行了许多研究。地下水中 CO₂ 含量的多少,不仅直接影响地下水的物理化学性质,在岩溶地区还从根本上影响到地下水溶蚀能力的强弱,进而影响着岩溶的发育和演化。最近一个时期以来的全球性气候变暖、海平面上升与大气 CO₂ 含量的增大有着极其密切的关系。而地下水中的 CO₂ 源汇又直接影响了大气 CO₂ 含量的动态变化,并构成全球碳循环中的一个很重要、很活跃的组成部分,而倍受人们关注。

关于地下水中 CO₂ 的成因文献已很多,但多局限于具体地区或具体水文地质条件下的分析研究,缺乏系统、全面的综合分析与论述。本文在综合前人有关研究成果的基础上,概括出了地下水中 CO₂ 成因的 8 种主要类型,即:大气溶解于水产生的 CO₂;水和土壤中有机质在微生物作用下分解产生的 CO₂ 和生物的呼吸作用产生的 CO₂;深部热源造成碳酸盐岩或矿物变质分解产生的 CO₂;现代火山活动地区和深大断裂区直接来自岩浆分泌产生的 CO₂ 等。现将其特征分别简述如下。

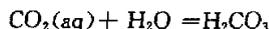
1 地下水中 CO₂ 的成因

1.1 来源于大气溶解的 CO₂

几乎各种条件下的地下水都有大气溶解成因的 CO₂,它们主要是由溶解有 CO₂ 的大气降水和地表水入渗进入地下水及通过包气带的空隙与地下水相接触形成。其反应式如下:



其中部分 CO₂(aq)可转化为碳酸:



上二式中“g”、“aq”分别代表气相和液相。

来源于大气的地下水中 CO₂ 含量主要受大气中 CO₂ 分压、温度和 pH 值的控制,即在温度一定时,水中 CO₂ 含量随空气中 CO₂ 的分压升高而增多(图 1);随着温度的降低,水中 CO₂ 的溶解度增大(图 2);由于受水中碳酸平衡作用的影响,在温度、压力不变时,随着 pH 值的降低水中 CO₂ 的含量增大。

1.2 水中有机物分解和生物呼吸产生的 CO₂

大气降水和地表水入渗进入地下水的过程中,除溶解了一些大气中 CO₂ 外,常含有大量有机质和微生物。

作者简介: 闫志为(1963-)男,副研究员,1981年毕业于河北地质学院,长期从事水文地质与工程地质专业的科研与教学工作。
收稿日期: 2003-02-27

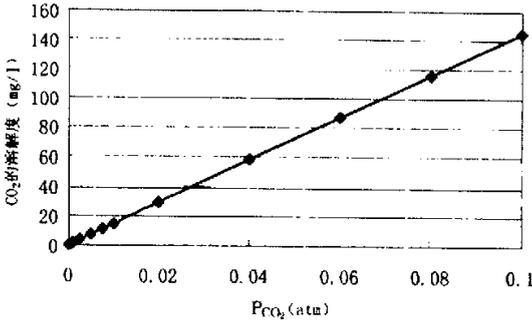


图 1 25℃下纯水中 CO₂ 的溶解度 (据《中国岩溶研究》数据绘制)

Fig. 1 The solubility of CO₂ in pure water under 25℃

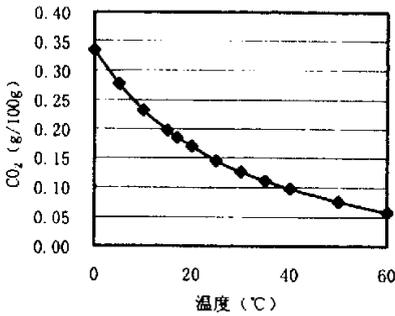
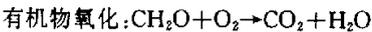


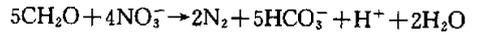
图 2 不同温度下当 p_{co2} 和水的饱和蒸气压之和为 1atm 时, 100g 纯水中所溶解的 CO₂ 的量^[3]

Fig. 2 The quantity of dissolved CO₂ in 100g pure water when the sum of P_{CO₂} and saturated vapor pressure equals to 1 atm under different temperature

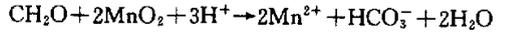
有机质是强还原剂, 在微生物作用下可产生氧化还原分解反应, 产生 CO₂。其反应过程如下(以简单有机化合物甲醛为例)^[1]:



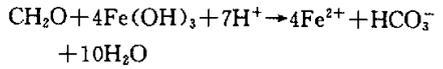
反硝化作用:



Mn⁴⁺ 的还原作用:



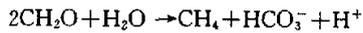
Fe³⁺ 的还原作用:



S⁶⁺ 的还原作用:



甲烷发酵反应:



在上述反应中, 虽然多产生 HCO₃⁻, 但由于碳酸平衡作用, 即在一定的温度、压力和 pH 值下, 水中 H₂CO₃^{*}、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 之间存在一定的平衡比例关系(图 3)。其中 H₂CO₃^{*} 称为游离碳酸, 为假想物质, 它包括 CO₂(aq) 和 H₂CO₃ 两部分。而达到平衡时, H₂CO₃ 形态只占游离碳酸总量中很小比例(图 3), 如 25℃ 温度下, [H₂CO₃]/[CO₂(aq)] = 10^{-2.8}。因此, 水中游离碳酸总量用 [H₂CO₃^{*}] 表示时有:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

当条件发生改变时, 特别是 pH 值变小时, 水中的一些 HCO₃⁻ 或 CO₃²⁻ 将转化为 CO₂。

在油田地区的地下水中, 常含有大量可降解有机物, 并可与地下水中的溶解氧、NO₃⁻、Fe³⁺、SO₄²⁻ 等氧化剂发生氧化还原反应, 放出 CO₂。这也就是为什么油田地区的地下水中 CO₂ 含量较高的原因^[1], 并且越靠近油田, 地下水中 CO₂ 和 HCO₃⁻ 含量越高^[4]。

水中生物的呼吸作用也可产生 CO₂, 如水中微生物除了对有机物的分解起催化作用外, 其自身生长繁殖需要水中存在的各种形式的碳为碳源, 在其代谢过程中放出一定量的 CO₂, 当然此量很小; 水中水生动

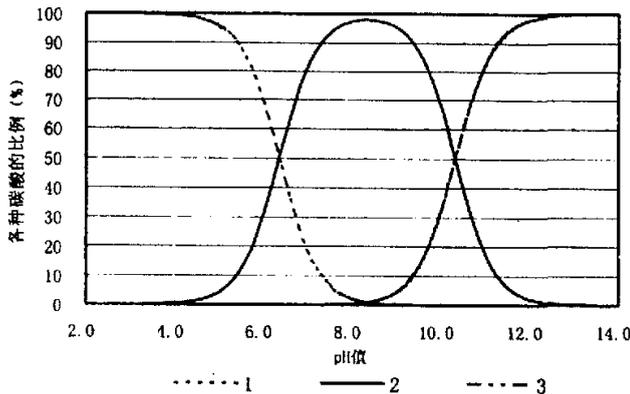


图 3 水中 H₂CO₃^{*}、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 随 pH 值变化曲线^[1]

Fig. 3 Curve for the variation of H₂CO₃^{*}、HCO₃⁻ and CO₃²⁻ along with the change of pH value

1. H₂CO₃^{*} 占三者之和的比例; 2. HCO₃⁻ 占三者之和的比例; 3. CO₃²⁻ 占三者之和的比例

物的呼吸可放出 CO₂;水生植物在其代谢呼吸过程中(如夜晚)也可放出 CO₂。

1.3 来源于土壤中的 CO₂

土壤中含有更多的有机物和各种植物和微生物有机体,同地下水中一样,有机物被氧化分解以及土壤中有机体呼吸均可产生大量 CO₂。

包气带土壤中 CO₂ 含量比大气中 CO₂ 含量高

10~300 倍^[5]。据徐胜有等在桂林丫吉村岩溶试验场的研究^[6],土壤中 CO₂ 含量随季节和土壤的埋藏深度的变化而变化,在时间上表现为秋季土壤中 CO₂ 含量最大,冬季最小;土壤的埋藏深度为 1~1.2m 时 CO₂ 含量达到最大(图 4)。一般情况下,来源于土壤中的 CO₂ 在地下水中的分压在 10⁻¹~10⁻³bar 之间^[1]。

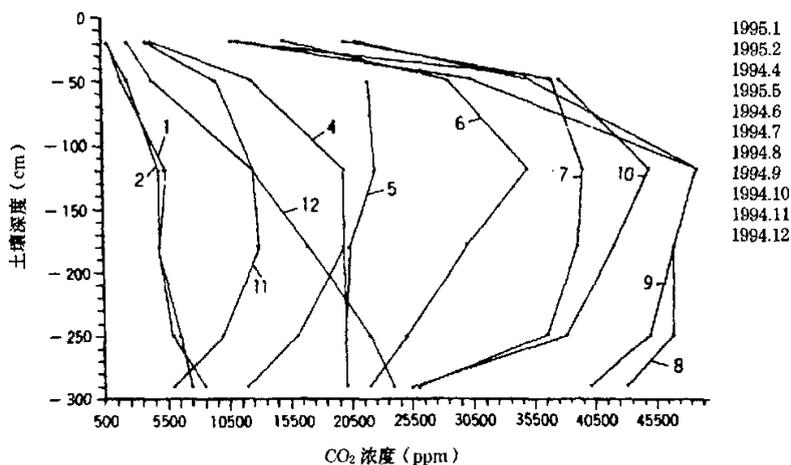
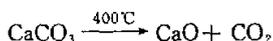


图 4 桂林丫吉村岩溶试验场 CO₂ 浓度及其动态变化曲线^[6]

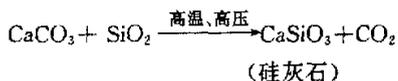
Fig. 4 The curve of CO₂ concentration and the regime in Yaji Karst Experimental Site in Guilin

1.4 深部热源造成含碳酸盐矿物岩石变质产生的 CO₂

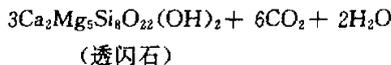
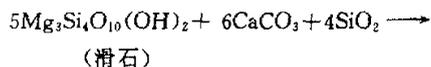
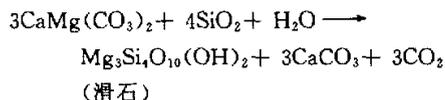
在地下深部高温热源的作用下,含有碳酸盐矿物的岩石(特别是灰岩、白云岩)产生分解生成 CO₂:



在硅质灰岩中的 SiO₂ 和 CaCO₃ 在高温、高压下转变为硅灰石也可产生 CO₂:



而大多数不纯石灰岩,特别是含硅的白云质灰岩都包含 CaO—MgO—SiO₂—CO₂—H₂O 等五种组分。这些成分的岩石在变质反应发生并逐渐加深的过程中,首先生成滑石,随温度升高,依次产生透闪石、透辉石和硅灰石等。每一种原矿物到新矿物的变化过程都伴随 CO₂ 的放出^[7],其反应式如下:



这些深部热源产生的 CO₂ 沿着各种空隙上升至含水层中,由于深部压力较大,使地下水的 CO₂ 溶解量很大。当地下水埋深较浅或以泉的形式溢出地表时,由于压力降低,致使大量 CO₂ 从水中溢出,形成翻冒气泡(主要为 CO₂ 气体)现象。

在地下水中的 CO₂ 主要来源于深部热源造成含碳酸盐矿物的岩石变质时,水中 CO₂ 含量可高达 1~3g/l,CO₂ 含量占游离气体体积的 90%左右^[1]。如湖北省松滋市颜家湾低温岩溶温泉中吐冒大量气泡,经对气泡采样分析,其 CO₂ 含量高达 2.5 万 ppm(一般室外空气中 CO₂ 含量为 300~500ppm)^[8]。

而这种情况下,地下水的水温常较高。但有时由于这种热水与大量浅部常温地下水的混合作用,水温异常并不明显。

值得提出的是,在此条件下的地下水中由于热烘烤等作用产生的 CaO 易溶于水,常使得一些部位的地下水中溶解有大量的 Ca²⁺。此外,高浓度 CO₂ 本身对碳酸盐岩的溶解也是水中 Ca²⁺ 的来源之一。随着地下水向地表浅部的运移甚至溢流出地表过程的进

行,由于压力的降低,CO₂气体将从水中大量溢出,水中CO₂(aq)、HCO₃⁻和CO₃²⁻三者之间的碳酸平衡比例关系发生变化,造成CaCO₃的析出,使得一些泉口附近常见有大量钙华堆积。

1.5 直接由岩浆分泌产生的CO₂

根据文献[9],地球内部至少还存在四个气圈:上地壳气圈、中地壳气圈、上地幔气圈和外核气圈,而且越深气体越多,上地幔气圈中的气比大气圈中的气至少多100倍。上地幔气圈中的气是一种超临界态的HACONS化合物气体(其中:H—氢、卤素、热,A—碱金属Na、K等,C—碳、O—氧、N—氮、S—硫)。在地幔的“富CO₂幔汁”中,CO₂含量大于水。

在现代火山活动地区和深大断裂区可直接将来自

岩浆分泌产生的CO₂导入含水层,并溶于地下水中。

此种成因的CO₂在地下水中的表象与深部热源造成含碳酸盐矿物岩石变质产生的CO₂较类似,也可以在一些泉口附近常见有大量钙华堆积。有人常将此二种成因的CO₂统称为深部成因的CO₂。二者的鉴别目前主要是通过碳稳定同位素方法和其它条件的综合分析进行^[10-12]。如土壤生物成因的CO₂的δ¹³C = -25‰(变化范围-16‰~-28‰),大气CO₂的δ¹³C = -7‰,地幔成因的CO₂的δ¹³C = -4‰~-11‰,石灰岩变质成因的CO₂的δ¹³C = ±3‰^[10]。

据刘再华等对四川黄龙沟、康定和云南中甸下给等地的研究^[10],地下热水中的CO₂和HCO₃⁻均很高(表1)。

表1 四川黄龙沟、康定和云南中甸下给等地热水中CO₂和HCO₃⁻的含量及其成因^[10]

Tab.1 The genesis and contents of CO₂,HCO₃⁻ in thermal groundwater, in Huanglong and Kangding, Sichuan Province and Zhongdian' Xiagei, Yunnan Province and etc.

取样地点	水温(℃)	pH值	HCO ₃ ⁻	P _{CO₂}	CO ₂ 来源	备注
黄龙沟转花池泉	6.3	6.41	774.7	2.6		因黄龙地区气温低
黄龙沟8号观测点	7.8	7.86	658.8	0.079		及雪山源头等,可将
康定灌顶泉	88	7.20	976.3	1.6		该地归入地热系统
康定龙头沟泉	73	7.06	1521.6	2.6	主要为地幔成因	
康定折多塘泉	60	7.20	1288.9	1.3	CO ₂ 和石灰岩变质	
康定游泳池泉	29	6.40	1613.3	5.8	成因CO ₂ 的混合物	
康定二道桥泉	42	6.32	1387.6	7.2		
中甸下给3号泉	58	6.48	931.2	4.8		
中甸下给6号泉	47	6.19	666.7	5.6		
腾冲大滚锅泉	87.7	7.07	1232	2.9	深部岩浆起源	

表2中列出了一些碳酸型地下热水中CO₂的含量。值得提出的是,表1中所列情况中,其CO₂成因可能是深部热源造成含碳酸盐矿物岩石变质产生的CO₂,也可能是直接由岩浆分泌产生的CO₂,其详细区分还有待于进一步研究。

表2 一些碳酸型地下热水中CO₂的含量^[16]

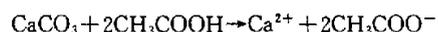
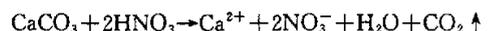
Tab.2 CO₂ content in some weak carbonic acid thermal groundwater

地点	气体性质	CO ₂ 的含量(体积百分比)
西藏羊八井	溢出	98.6
广东兴宁	溢出	91.8
福建永安	溢出	71.4
辽宁熊岳魏子窝	溶解	93.6
黑龙江五大莲池	溢出	95.4
内蒙纳纳阿尔山	溶解	97.1

另据闫庆桐研究统计,地下水中CO₂含量与地下水的温度相关。地下水的温度越高,CO₂含量越大^[4](见表3)。应该认为其原因主要是深部热源造成含碳酸盐矿物岩石变质产生的CO₂或直接由岩浆分泌产生的CO₂进入地下水中所致。

1.6 除碳酸外的其它酸对碳酸盐矿物的溶解产生的CO₂

除含碳酸外,由于酸雨的入渗、酸性废水的排放、火山活动、生物作用等,在地下水中(特别是侵蚀性较强的地下水中)常含一定量的硫酸、硝酸等无机酸和蚁酸、醋酸等有机酸。它们在与碳酸盐矿物相互作用产生溶解反应时,可放出CO₂^[2],而成为地下水中CO₂的来源之一:



至于地下水中各种酸的形成原因则是如酸雨的

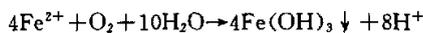
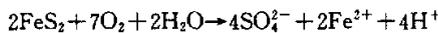
表3 不同温度水中 CO₂、HCO₃⁻ 平均含量^[4]Tab. 3 The mean contents of CO₂、HCO₃⁻ in the water under different temperature

水类型	水温(°C)		CO ₂ 含量(mg/l)		HCO ₃ ⁻ 平均含量(mg/l)		
	变化范围	均值	变化范围	均值	变化范围	均值	
冷水	地表水	8~24	16	0~9.95	2.29	76.34~186.66	142.08
	暗河及大泉	16~18	17.5	0~19.89	8.69	127.95~401.15	225.07
	井孔地下水	17~20	18.3	0~9.95	3.73	167.87~362.64	244.73
热水	低温	21.3~26.9	23.6	0~10.27	5.03	151.02~284.90	209.65
		30.5~38.5	33.7	0~15.65	5.59	105.44~320.11	232.38
	中温	40~49	45.2	1.75~63.45	19.75	116.85~972.29	434.88
		51~68	54	3.75~78.93	33.53	276.86~513.57	403.27
		62~68	64	16.45~157.13	76.24	475.59~710.94	563.42

入渗、酸性废污水的排放、火山活动、生物作用等多种多样的人为或天然原因产生的。

1.7 碳酸平衡条件改变,造成水中 CO₂ 含量变化

水中的 CO₂ 对环境条件极其敏感。由于环境条件发生变化,导致水中的碳酸平衡条件(压力、温度和 pH 值等)改变,并引起水体中某些金属或金属氧化物产生氧化还原反应,从而造成地下水中 CO₂ 含量增加。这种情况在煤矿或金属硫化矿床地区最为常见。其形成机理是原来处于饱水带中的一些含有黄铁矿(FeS₂)含水层,因矿坑疏干排水或枯季降水减少导致地下水位下降而直接暴露于包气带中,黄铁矿将发生下列氧化反应:



反应中放出大量 H⁺,造成地下水 pH 值降低。根据碳酸平衡理论,在酸性条件下水中 CO₂、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 三者中主要以 CO₂ 形式存在,造成水中 CO₂ 含量增加。

刘再华、李强等对云南白水台钙华起源与水化学等方面的研究认为^[14,15],该区温度较低的雪水沿裂隙下渗进入含水层,同时接受深部的 CO₂ 补给并溶解周围的碳酸盐岩,当它出露地表后因温度升高、CO₂ 分压降低及水动力条件的改变等,造成水中 CO₂ 浓度降低,故形成大量的钙华沉积。同时也实测出溢出地表的泉水在径流过程中由于温度逐渐升高、CO₂ 分压下降等原因而表现出水中游离 CO₂、HCO₃⁻ 和硬度等的明显降低,而 pH 值则逐渐升高(表 4)。

表4 白水台泉水水化学特征沿途变化一览表^[15]

Tab. 4 Changing characteristics on Hydrochemistry of the water from Baishuitai spring along the running process

水样号	温度(°C)	pH 值	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	总硬度(mg/l)	游离 CO ₂ (mg/l)	备注
泉口	11.1	6.77	190.81	30.54	709.14	595.62	38.96	
1	11.2	7.57	108.21	20.09	422.11	352.96	13.43	
2	12.1	7.97	102.47	21.16	411.98	343.03	16.12	
3	12.0	8.19	95.4	19.82	386.65	319.87	9.4	水样号越大,距离泉口越远。
4	12.0	8.22	93.64	21.16	384.96	320.97	10.75	
5	12.0	8.20	81.27	19.56	339.37	283.47	5.37	
6	12.5	8.23	77.29	20.63	334.31	277.95	5.37	
7	13.2	8.24	61.84	19.29	275.21	233.83	2.69	

1.8 其它成因产生的 CO₂

除上述几种地下水中 CO₂ 来源外, 还有以下一些造成地下水中 CO₂ 增加的原因。如深部热水在上移过程中造成浅部常温地下水温度升高, 致使上部水中暂时硬度去除产生的 CO₂。



但从理论上讲此种情况属于碳酸平衡条件改变, 造成水中 CO₂ 含量增加的一种。

2 小结

通过对前人成果的总结得出, 不同地区由于水文地质条件不同, 其地下水中 CO₂ 成因也大不相同。地下水的 CO₂ 的成因可归纳为: 来源于大气溶解; 土壤中及水中有机物分解和生物呼吸; 深部热源造成碳酸盐岩或矿物变质; 直接由岩浆分泌; 除碳酸外水中其它酸对碳酸盐矿物的溶解; 热水中暂时硬度去除等成因类型。具体某一地区地下水中 CO₂ 主要成因为何种, 以及各种成因 CO₂ 在地下水中所占比例如何, 应结合具体情况并综合各种相关因素分析确定。

参考文献

[1] 沈照理等. 水文地球化学基础[M]. 地质出版社, 1993, 5.

- [2] 任美铎等. 岩溶学概论[M]. 商务印书馆, 1983, 4.
- [3] 中国科学院地质研究所岩溶研究组. 中国岩溶研究[M]. 科学出版社, 1979, 3.
- [4] 闫庆桐. 热水岩溶与热水成矿初探[J]. 水文地质工程地质.
- [5] 袁道先等. 岩溶环境学[M]. 重庆出版社, 1988, 5.
- [6] 徐胜有, 何师意. 碳酸盐岩土壤 CO₂ 的动态特征及其对溶蚀作用的驱动, 岩溶与人类生存、环境、资源和灾害[J]. 广西师范大学出版社, 1996, 6.
- [7] 李叔达主编. 动力地质学原理[M]. 地质出版社, 1983, 5.
- [8] 闫志为, 朱学稳等. 颜家湾岩溶温泉的水文地质特征及成因条件分析[J]. 中国岩溶, 2001, 2.
- [9] 张加桂等. 深大断裂对幔源 CO₂ 释放作用研究综述[J]. 中国岩溶, 1999, 1.
- [10] 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其 CO₂ 来源[J]. 中国科学(D 辑). 2000, 30(2): 209-214.
- [11] 上官志冠, 刘桂芬, 高松升. 川滇块体边界断裂的 CO₂ 释放及其来源[J]. 中国地震. 1993, 9(2): 147-153.
- [12] 上官志冠, 郑雅琴, 董继川. 长白山天池火山地热区逸出气体的物质来源[J]. 中国科学. 1997, 27(4): 318-324.
- [13] 侯定远. 地下水气态成分及其地球化学意义[J]. 水文地质工程地质, 1987, (1): 37-40.
- [14] 刘再华, 游省易, 李强, 等. 云南白水台钙华景区的水化学和碳氧同位素特征及其在古环境重建研究中的意义[J]. 第四纪研究. 2002, 22(5): 459-466.
- [15] 李强, 戴亚南, 游省易, 等. 云南白水台钙华沉积成因及主要沉积类型研究[J]. 中国岩溶. 2002, 21(3): 178-181.

SUMMARY ON THE GENESIS OF CO₂ IN GROUNDWATER

YAN Zhi-wei¹, WEI Fu-cai²

(1. Department of Resource and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin, Guangxi 541004 China;

2. Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Because the hydrogeologic conditions are different in different area, the genesis of CO₂ in groundwater is different. The CO₂ in groundwater mainly comes from dissolved CO₂ in the atmosphere, microbial transformation of carbon in groundwater or soil, metamorphism of carbonate rock by the geothermal source, exudation of magma, solution of carbonate rock by other acids except carbonic acid. This paper analyzes more completely the genesis about the CO₂ in groundwater.

Key words: Groundwater; CO₂; Genesis summary