

高等学校教材

水文地球化学

钱 会 马致远 编著

SHUIWEN DIQIU HUAXUE

地质出版社

高等学校教材

水文地球化学

钱 会 马致远 编著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书着重阐述地下水化学成分形成作用及其演化机理等基本理论和基本方法,论述了水动力弥散的基本理论;加强了对同位素水文地球化学及水文地球化学模拟等新技术和新方法的阐述。此外,还介绍了地下水污染的调查及预防和治理。

本书可供水文地质与工程地质专业和水资源工程专业的本科生、研究生以及相关的专业工程技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

水文地球化学/钱会,马致远编著. —北京:地质出版社, 2005. 10

高等学校教材

ISBN 7-116-04655-0

I. 水... II. ①钱... ②马... III. 水文化学:地球化学-高等学校-教材
IV. P641.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 111315 号

SHUIWEN DIQIU HUAXUE

责任编辑:郑长胜 祁向雷

责任校对:关风云

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324577 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京印刷学院实习工厂

开 本:787 mm × 1092 mm^{1/16}

印 张:15.25

字 数:380 千字

印 数:1—1000 册

版 次:2005 年 10 月北京第一版·第一次印刷

定 价:26.00 元

ISBN 7-116-04655-0/P·2616

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社出版处负责调换)

前 言

这本《水文地球化学》教材，是在作者多年来给水文与水资源工程专业和水文地质与工程地质专业本科生、研究生讲授《水文地球化学》、《渗流理论》、《弥散理论与地下水水质模拟》的基础上编写的，其主要特点是：

(1) 注重了地下水化学成分形成作用及其演化机理等基本理论和基本方法的讲解，目的在于使读者学到分析问题和解决问题的基本方法。

(2) 适当增加了水动力弥散理论的论述，因为地下水中化学元素的迁移是水文地球化学的基本研究内容之一，但在以往的《水文地球化学》教材中往往涉及较少。

(3) 加强了同位素水文地球化学及水文地球化学模拟等新技术、新方法的论述。这方面的内容国外最近几十年来发展很快，积累了大量的研究成果。

(4) 地下水污染已成为环境污染中的一个重要问题，本教材把地下水污染作为一个非常重要的问题进行讲解，目的在于使学生学会地下水污染调查及预防和治理的基本方法。

(5) 引进了一些新内容、新成果、新观点、新方法。

本教材由绪论和 6 章基本内容组成，其中绪论、第一章、第二章、第三章、第五章、第六章和附录 I、II、III、IV 由钱会执笔，第四章由马致远执笔。长安大学李云峰教授和西北农林科技大学刘俊民教授分别审阅了全部书稿，提出了许多宝贵意见，在此深表感谢。在教材编写过程中，中国地质调查局武选民教授、长安大学环境科学与工程学院、教务处及教材科的领导和老师给予了很大的帮助，马驰、李梦耀博士校对了部分书稿，王晓娟、连璐绘制了书中的部分图件，地质出版社郑长胜等同志为本教材的出版付出了辛勤的劳动，在此一并致谢。

尽管作者自 1987 年以来多次给本专科生讲授了《水文地球化学》及其他相关的课程，但在教材写作过程中仍不时有词不达意之感，每遇到这种情况，我们都尽可能多地查阅相关文献，对不同作者的观点和论述进行对比，在教材中采用了我们认为合理和正确的观点。

由于作者水平有限，教材中难免有错误、疏漏或不当之处，恳请各位专家、同行批评指正。

编 者
2005 年 7 月

目 录

前 言

绪 论	(1)
-----------	-----

第一章 地下水的化学成分	(6)
--------------------	-----

1.1 水的结构与性质	(6)
-------------------	-----

1.1.1 水分子的内部结构	(6)
----------------------	-----

1.1.2 水分子间的联接与排布	(9)
------------------------	-----

1.1.3 水的特异性质	(10)
--------------------	------

1.2 地下水的化学成分	(11)
--------------------	------

1.2.1 概述	(11)
----------------	------

1.2.2 无机物组分	(13)
-------------------	------

1.2.3 有机物组分	(14)
-------------------	------

1.2.4 气体成分	(15)
------------------	------

1.2.5 微生物成分	(15)
-------------------	------

1.3 地下水质的综合指标及图形表示	(17)
--------------------------	------

1.3.1 地下水质的综合指标	(17)
-----------------------	------

1.3.2 水质分析结果的可靠性检验	(21)
--------------------------	------

1.3.3 水化学成分的图形表示	(22)
------------------------	------

第二章 地下水化学成分的形成作用	(25)
------------------------	------

2.1 化学热力学基础	(25)
-------------------	------

2.1.1 热力学状态函数与平衡判据	(25)
--------------------------	------

2.1.2 各种形态物质化学势的表达式	(26)
---------------------------	------

2.1.3 化学反应与平衡	(27)
---------------------	------

2.1.4 平衡常数的计算	(28)
---------------------	------

2.1.5 非理想性的校正	(29)
---------------------	------

2.2 溶解/沉淀作用	(32)
-------------------	------

2.2.1 地下水系统固体物质的组成	(33)
--------------------------	------

2.2.2 溶解/沉淀作用及其对地下水化学成分的影响	(37)
----------------------------------	------

2.3 碳酸平衡	(50)
----------------	------

2.3.1 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系	(50)
---	------

2.3.2 碳酸盐的溶解平衡	(54)
----------------------	------

2.3.3 其他离子的影响	(60)
---------------------	------

2.3.4 方解石和白云石的非全等溶解	(61)
---------------------------	------

2.4 氧化还原反应与平衡	(62)
---------------------	------

2.4.1 基本概念	(62)
------------------	------

2.4.2 氧化还原强度及水的稳定场	(64)
--------------------------	------

2.4.3 pE (Eh) — pH 图	(65)
----------------------------	------

2.4.4 地下水系统的氧化还原条件及其影响因素	(72)
--------------------------------	------

2.5	吸附解吸及离子交替吸附作用	(75)
2.5.1	固体表面的电荷	(75)
2.5.2	离子交替吸附作用	(77)
2.5.3	等温吸附方程	(84)
第三章	化学元素在地下水中的迁移	(88)
3.1	水动力弥散现象及机理	(88)
3.1.1	水动力弥散现象	(88)
3.1.2	弥散现象的机理与几个相关的概念	(90)
3.2	弥散通量与弥散系数	(92)
3.2.1	弥散通量	(92)
3.2.2	弥散系数	(92)
3.2.3	通过一维弥散实验综合成果分析弥散系数	(96)
3.3	水动力弥散方程	(97)
3.3.1	弥散方程的推导	(98)
3.3.2	关于源汇项	(100)
3.4	定解问题的类别与定解条件	(103)
3.4.1	溶质运移定解问题的类别	(103)
3.4.2	关于溶质条件(c)的定解条件	(104)
3.5	简单问题的解析解	(108)
3.5.1	半无限含水层中的一维问题	(108)
3.5.2	瞬时点状注入示踪剂的二维弥散问题	(111)
3.5.3	连续点状注入示踪剂的二维弥散问题	(112)
3.5.4	径向弥散	(113)
第四章	同位素水文地球化学	(116)
4.1	同位素基本理论	(116)
4.1.1	地下水中的同位素及分类	(116)
4.1.2	同位素组成及其表示方法	(117)
4.1.3	同位素分馏	(118)
4.2	天然水的氢氧稳定同位素组成及应用	(124)
4.2.1	大气降水	(124)
4.2.2	海水	(129)
4.2.3	地下水的同位素成分	(129)
4.2.4	氢氧稳定同位素在水文地质研究中的应用	(133)
4.3	放射性同位素及地下水定年	(135)
4.3.1	放射性衰变定律	(136)
4.3.2	放射性氟	(136)
4.3.3	^{14}C 定年	(139)
4.4	地下水污染研究中环境同位素方法的应用	(144)
4.4.1	氮同位素及地下水的氮污染	(144)
4.4.2	硼同位素的应用	(147)
4.4.3	^{13}C 、 ^{37}Cl 及含氯有机物的污染	(148)
4.4.4	垃圾填埋场淋滤液及气体的同位素特征	(149)
第五章	地下水污染	(153)

5.1	概述	(153)
5.1.1	地下水污染的含义与特征	(153)
5.1.2	地下水的污染源	(155)
5.1.3	地下水的污染物	(158)
5.2	几种常见地下水污染源的分析	(160)
5.2.1	城市固体垃圾填埋场	(160)
5.2.2	工业垃圾填埋场及液体废弃物的处置	(164)
5.2.3	污水处理	(170)
5.2.4	农业及其他非点源污染	(175)
5.3	地下水污染的治理	(180)
5.3.1	换土法	(181)
5.3.2	物理化学方法	(181)
5.3.3	生物净化法	(181)
5.3.4	人工补给方法	(182)
5.3.5	抽水处理系统	(183)
5.3.6	水力截获技术	(183)
5.3.7	污染含水层净化实例	(188)
第六章	水文地球化学模拟	(191)
6.1	水溶组分平衡分布计算	(191)
6.1.1	水溶组分平衡分布计算的含义	(191)
6.1.2	水溶组分平衡分布计算的基本方程	(193)
6.1.3	方程的求解	(197)
6.1.4	计算实例及结果分析	(199)
6.1.5	常用模拟软件简介	(202)
6.2	质量平衡模拟	(203)
6.2.1	模拟方法概述	(203)
6.2.2	算例分析	(204)
6.2.3	常用模拟软件介绍	(210)
6.3	其他模拟方法简介	(210)
6.3.1	化学反应途径模拟	(211)
6.3.2	物质运输模拟	(212)
6.4	水文地球化学模拟中的几个问题	(212)
6.4.1	模拟对资料的要求	(212)
6.4.2	水文地球化学概念模型的建立	(215)
6.4.3	水文地球化学模拟的局限性	(217)
参考文献		(219)
附录 I		(225)
附录 II		(230)
附录 III		(232)
附录 IV		(234)

绪 论

一、水文地球化学的含义、研究对象和任务

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际中应用的一门学科。“水文地球化学”作为术语，1938年初次见之于文献，随后得到比较广泛的承认与使用。到20世纪50年代成为一门独立的学科。然而到目前为止，尚无统一公认的定义。根据多数人的阐述，这门学科的含义目前可用下述四句话加以概括（沈照理，1986），即：

- (1) 水文地球化学是水文地质学的一部分；
- (2) 它是在水文地质学与地球化学的基础上发展起来的，并已成为一门独立的学科；
- (3) 它是以下地下水化学成分的形成以及各种化学元素在其中的迁移规律为主要研究对象的一门学科；
- (4) 它是探索地球壳层各带中地下水的地球化学作用的一门新兴学科。

李学礼认为（李学礼，1988），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。从更严格的角度来说，水文地球化学是研究水与地壳岩石、气体和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、分配、集中分散及迁移循环的形式、规律和历史的学科。它不仅研究地下水的化学成分及其形成作用与途径，而且探索地下水在地球壳层中所起的地球化学作用，因为无论是外生循环还是内生循环的地质作用都有水的参与。这样，除地下水本身外，水文地球化学研究的对象有因地下水活动而形成的各种产物（包括固体与气体）和地下水对地质作用的影响。

按照张宗祜的定义（张宗祜，1979），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、化学演变的历史、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。

奥弗琴尼柯夫等人指出（杨成田、朱宛华，1981），水文地球化学有两项基本任务：一方面要对天然地下水中的所有元素作全面分析，研究离子平衡、分子平衡及气体平衡，研究有机物质、微生物及各种元素同位素的含量和水本身的结构；另一方面，根据各种元素之间比例关系的分析，根据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时促使水的成分发生改变及地下水中各种元素的富集作用，来研究地下水的形成过程。

根据水文地球化学的上述定义，其研究任务主要包括：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地下水同位素成分的形成、分布及其水文地球化学应用；⑤地下水中污染组分的迁移、转化规律及污染的治理方法研究；⑥各种数学、物理及化学的研究方法在水文地球化学中的应用研究。

地下水化学成分的形成与地表水有明显的不同，地质及水文地质因素常常起到了主导作用。埋藏在岩石空隙中的地下水，在漫长的地质历史时期处在不断地循环之中，并且与其周围的环境（大气、地表水、岩石）长期地相互作用，含水构造的性质、构造类型、火山作用、含水综合体的岩石-矿物成分和粒度成分、地下水本身的动力特征等都对地下水的化学成分产生着重要影响。在解决深层卤水成因这个复杂的问题时，不但要了解它所埋藏的地区的地质发展历史，而且要分析形成卤水的古水文地质条件。总之，在进行水文地球化学研究时，不应将地下水看作是静止的、孤立的，而应将它看作是运动的、与地质体紧密联系的“流体矿床”，要以水文地质规律和古水文地质方法为依据进行综合研究。

自然界的化学元素既可以存在于矿物、岩石等固相物质中，也可以以溶解态存在于各种天然水体中，当然，在气态及各种有机物和生物体中也有不同形式化学元素的存在。这些以不同形式存在的化学元素既是统一联系的整体，又各自保持着相对的独立。它们处在一个动平衡体系中，这些平衡体系包括：①天然水与气体的平衡；②天然水与地壳岩石的平衡；③天然水与有机物的平衡；④天然水与生物体的平衡。对这些平衡关系的深入研究是水文地球化学的基本任务之一。

二、水文地球化学的研究意义

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。

地下水是整个水圈的一个组成部分，地下水的形成与起源是水文地质学基本理论课题之一。水文地球化学的研究对这个课题的解决有着重大的促进作用。水是人们赖以生活的重要物质，没有水便没有生命。水又是自然界中物理、化学及生物等性质非常独特的物质，它的很多特性远非得到科学论证，它既平凡又奇特。例如，有的天然水是优质的饮用水，它们的成分早已研究得很全面，然而要人工制备它们却是很困难的事。正如 B. N. 维尔纳茨基指出的：“天然水与人工取得的水极不相同”。众所周知，不少矿泉水能治病，而人们多次尝试人造矿水的努力均以失败而告终。B. M. 费道洛夫斯基不得不承认：天然水包含着某些“未知数”，他设想，这些“未知数”可能是天然水的分子与同位素的独特结构，或者还有某些人所未知的东西。总之，水是自然界中极为复杂的物质，无怪乎美国学者约翰及台维斯把水称为科学的镜子（沈照理，1986）。

查明地下水的分布和形成规律，提出合理有效的兴利防害措施，为发展有关的国民经济诸方面服务，是水文地质工作者的职责。水文地球化学研究在这里本身就属于地下水分布和形成规律研究的一部分，从另一角度来看，它又为阐明水文地质条件增添了一些有效的方法。为了比较精确地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；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。

水文地球化学的研究，对于国民经济各部门的发展也有着十分重大的实际意义。各种形式的供水（农业用水、生活用水、工业用水等）都必须考虑到地下水的化学成分。在

水工建筑和矿山建设中,要预先对水泥和金属构件采取防腐蚀措施;在利用地下水进行灌溉时,为了评价农田盐渍化的过程和强度以及灌溉水中有害的盐类对植物的危害,都必须了解地下水的化学成分。近几十年来,由于在河流上建筑了许多巨大的水工建筑物,给水化学和水文地球化学提出了一系列的新问题,其中包括对这些水库、运河及改造后河流水质与水化学动态的预测。

近年来,由于人类活动的影响,地下水环境受到了不断增长的可溶性化学物质的污染。据报道(Freeze等,1979),美国至少有1700万个废物处理厂,每年有 $65 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上的液体废物排入地下。因此,由于人类活动的影响,随着时间的推移,巨大的地下淡水体将不断地被污染,水质也会日趋恶化。地下水污染的研究,是水文地质学的一个新课题,其主要内容可归纳为:①各种污染物在包气带和含水层中的变化机理及迁移规律;②影响地下水污染的地质和水文地质条件;③定量评价地下水污染程度和范围,预测地下水污染的发展趋势;④地下水污染的监测;⑤防止地下水污染,保护地下水源的措施;⑥地下水污染与人体健康的关系。应用水文地质学及水文地球化学的基本理论和方法,可对地下水水质在人为因素影响下的变化规律,以及水质变化与人类生活、生产及环境的关系进行研究,进而揭示人类活动对地下水水质的影响,以保护和改善地下水水质,利于人类的生存和发展。

地方病是发生在某一特定地区,与一定的自然环境有密切关系的疾病(田春声,1994)。地方病的发生与地质、水文地质及自然地理等因素密切相关,当然也离不开水的作用。水是自然界最活跃的环境因素,岩石、土壤、大气中元素的迁移、转化、富集常常都以水为媒介,各种有机物、无机物、有益和有害元素都可以通过水直接进入人体,人体对水中元素的吸收远比其他食物容易。水中元素的余缺可以直接影响人类健康,例如水中氟含量过高可以引起氟斑牙和氟骨症,水中碘含量过低可导致地方性甲状腺肿等。一些心血管疾病、内分泌疾病及消化系统疾病的发生也与水中元素或元素组合的余缺有关。水文地球化学的研究有助于对地方病成因和分布规律的认识,从而为防病改水提供理论依据和科学指导。

地热资源是一种新的能源,地球化学方法是地热资源勘探的一种重要方法。根据地下热水的化学成分及同位素资料,可以圈定地热异常区的分布范围,确定热储温度、热水的成因、年龄及流向等(黄尚瑶等,1986)。对于热水从热储上升到地表的过程中所发生的混合及蒸发作用,也可使用水文地球化学的理论和方法进行研究。

用水文地球化学方法寻找硫化矿床、多金属矿床、铀矿床、石油、天然气和盐矿床都收到了很好的效果。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。在矿水和泥疗的研究中,水文地球化学也具有特殊的意义。在农业、矿山、城市及水利水电建设的各种工程中,均有不少与水质有关的实际问题,这些问题的解决都需要水文地球化学基本理论的指导。总之,随着人们对地下水化学成分认识的不断深入,水文地球化学将会在更加广泛的领域中得到应用和发展。

三、水文地球化学的发展简史

作为一门独立的学科,水文地球化学只是在近20年来才逐步建立和形成的。但是它的萌芽却在很早以前就产生了。在我国周代,劳动人民就能根据地下水的不同水质分别予

以利用。如淡水作饮用，咸水煮盐，温泉用来沐浴。约在二千年前的秦朝，四川自贡就开凿了很深的自流井采卤水制盐，秦汉以前就已利用矿泉（如陕西临潼华清池）治病。在古希腊的思想家中，亚里士多德对于地下水的来源特别注意，他认为“流经怎样的岩石就有怎样的水”。由于广泛利用热水，在古罗马帝国时代就有人产生了研究地下水化学成分的兴趣，在当时的论文中就已经按化学成分将矿水分为碱性矿水、铁质矿水、含盐矿水和含硫矿水。18世纪俄国学者罗蒙诺索夫在他的著作《论地层》中，提出了天然水是一种复杂的溶液的学说，认为其成分的形成与其周围的介质有关，并提出了水循环过程中可溶盐分的迁移等问题。

到了19世纪末，20世纪初，随着科学技术的发展，对地下水化学成分进行研究的必要性越来越突出。特别是蒸汽机和其他技术的应用，更加促进了天然水化学成分的研究。1882年俄国地质委员会成立了专门机构，对自流盆地和高加索矿水的水文地质问题进行了研究。而其他学科，如化学、地球化学、地质学、水文地质学、土壤学、水化学等的迅速发展，促进了水文地球化学的产生。

水文地球化学这一学科的建立应与前苏联科学院院士维尔纳斯基的名字联系在一起。1929年春，他在俄国矿物学会“关于天然水的分类及化学成分”的报告中，第一个给水文地球化学规定了科学的内容。他在《天然水的历史》一书中进一步发展了这个报告中的许多思想，从而为水文地球化学奠定了基础，在这部著作中，他综合分析了大量系统的地下水化学成分和气体成分的实际资料，对天然水进行了分类，指出了天然水的统一性，即从地质时代的观点来看，地壳中的所有水是处于复杂的动平衡中的统一体，这种统一取决于水、岩石、气体和有机物质之间复杂的相互作用；他认为地下水是地球天然水系统的一部分，但是由于地下水在地壳地质系统中的特殊位置，即地下水处于岩石内部，与这些岩石强烈地相互作用并受地质动力作用的控制，因此可以将地下水从一般天然水系统中划分出来，并将地下水地球化学看作是一个专门学科。

奥弗琴尼柯夫的专著《矿水》（1947，1963）是第一本概括性较强的高等学校水文地球化学教材，该书论述了各种矿水的形成规律，研究了地下水矿化度和气体成分的形成，指出了氧化-还原条件对化学元素迁移的影响。他的另一部著作《水文地球化学》（1970）系统地论述了水文地球化学的主要内容。

20世纪70年代以来，热力学在水文地球化学与相关地质学科中的应用取得了十分可喜的进展。热力学理论在水文地球化学领域中的应用，正在深刻地改变着水文地球化学的研究内容和研究方法，且必将对水文地球化学的发展起巨大的推动作用。目前，在水文地球化学研究中，不仅注意定性的研究，而且越来越多地注意到了定量的研究，只有这样才能切实地解决某些水文地球化学实际问题。热力学方法就是这样一种很有发展前途的方法，应用它可以定量或半定量地解决一系列水文地球化学问题。

我国自20世纪50年代以来，就进行了大面积区域水文地质调查和供水水源勘探，并开展了水文地球化学找矿工作。地质矿产部水文地质工程地质研究所对我国地下水和温泉进行了大量的科研工作，编写了《中国地下水》一书，对我国地下水化学特征、地下热水及矿水进行了论述和总结；1977年出版了《水文地球化学找矿法》一书，对水文地球化学找矿方法和基础理论进行了初步总结。1973年全国环境保护会议后，在北京、上海、沈阳、包头、呼和浩特、西安、武汉、成都、南京等市开展了对地下水污染的调查研究。

黑龙江、吉林、山西、陕西、内蒙古、江苏、湖北等省、自治区，在研究地下水与地方病的关系方面取得了一定进展。1982年在重庆召开了首届全国水文地球化学学术讨论会，会上发表了大量论文，总结了我国历年来水文地球化学工作的经验和学术成就，并在此基础上于1985年出版了《水文地球化学理论与方法研究》一书。1982年原子能出版社出版了我国第一本《水文地球化学》高校试用教材。1986年和1993年地质出版社分别出版了目前广泛应用的高等学校教材——《水文地球化学基础》。这些都在一定程度上推动了我国水文地球化学工作的普及和发展。但是，在我国水文地球化学研究工作中，对水中的有机质、热力学在水文地球化学研究中的应用、区域水文地球化学、成矿水文地球化学等方面还缺乏系统而深入的研究，今后需要努力加速发展，把我国水文地球化学研究工作在理论和应用上都向前推进一步，在引进国外新理论和新技术的同时，应特别注意总结我们自己在生产、科研和教学实践中获得的成果和经验，继续努力普及、推广水文地球化学的理论，广泛应用这些理论来解决生产、科研中的有关问题，使这门学科能够为我国的经济建设发挥更大的作用，同时也使这门学科在我国得到更快的发展和提高。

第一章 地下水的化学成分

众所周知，自然界中不存在纯水，水自从在地球上产生以来就始终以多组分盐类溶液的形式出现（李雨新，1993）。溶液是指由两种或两种以上的物质所组成的、并在其中发生了一系列物理化学过程的均匀混合物。天然水是由水（溶剂）和溶于水中的各类物质（溶质）组成的。天然水为什么能够溶解一定数量的物质并成为多组分的溶液，这与水本身的特异性质有很大的关系。本章拟从水的溶剂性质出发，对天然水的化学成分及各类溶质在水溶液中的存在形式进行深入研究。

1.1 水的结构与性质

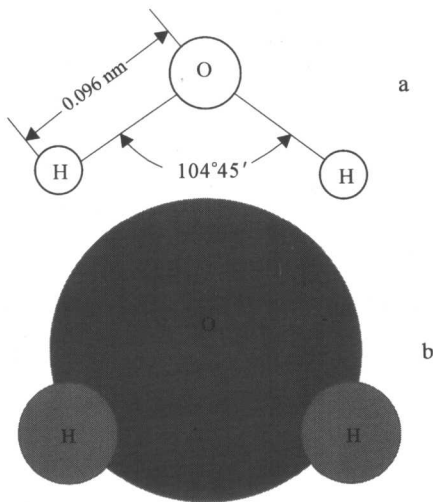
水是良好的溶剂，不仅能溶解许多固体物质，而且也能溶解许多液体和气体物质，自然界中不溶于水的物质几乎是不存在的，因此有人称水是“万能”溶剂。

水为什么是一种良好的溶剂呢？研究表明，水的溶剂性质与水分子的化学成分、物理结构、水分子间的联接与排布以及由此决定的水的一系列特异性质有关。

1.1.1 水分子的内部结构

1.1.1.1 水分子中氢、氧原子核的空间排布

研究表明，水分子中氢原子围绕氧原子的排布是不对称的，即两个氢原子不是排列在通过氧原子中心的一条线上，而是以 $104^{\circ}45'$ 的夹角进行排布的（也有研究者认为该夹角为 $104^{\circ}52'$ 或 $104^{\circ}31'$ ），见图 1-1-1a。而且由于当氢原子唯一的一个电子被氧原子所共享后，氢原子核就成为一个赤裸裸的质子，该质子与氧原子核相比是微不足道的，并侵入于氧原子的核外电子云中。



这样，在水分子中，氢、氧原子核是呈等腰三角形排布的，从而构成水的分子核。氧原子核位于两腰相交的角顶上，而两个氢原子核（质子）则位于等腰三角形的两个底角上，两腰间夹角为 $104^{\circ}45'$ 。整个水分子核则浸于其核外十个电子所组成的电子云中，见图 1-1-1b。水分子的半径为 0.138 nm。

水分子中氢、氧原子的这种排布，使水分子在结构上正、负电荷静电引力中心不相重合，从而形成水分子的偶极性质，即位于氧原子的

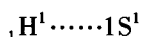
一端为负极，而位于氢原子的一端为正极。这是决定水分子在结构上具有偶极性的根本原因。

1.1.1.2 水分子的核外电子运转轨道与电子云

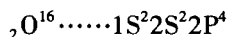
水分子核外共有 10 个电子，其中氧原子有 8 个电子，两个氢原子共有 2 个电子。它们分别沿着各自的轨道和一定的运转方向在不停地运转，从而构成水分子的核外电子云。所谓的电子云就是电子在原子核外出现的几率分布，也就是电子在核外空间出现的机会及其分布情况。

水分子的核外电子云是由氢、氧原子键合后，以氧原子核外电子运转轨道为主，发生轨道杂化的结果。

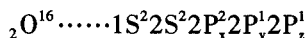
我们知道，氢原子的核外电子结构是比较简单的，只有一个电子在第一主能层中绕核不停地运转，即：



氧原子的核外电子结构就复杂得多了，8 个电子中有 2 个在第一主能层，6 个在第二主能层，即：

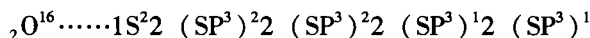


根据洪特 (Hund) 规则，电子在每个轨道上配对偶合之前，每个电子都力求独占一个 P 轨道，因而按轨道分布的氧原子电子结构应为：

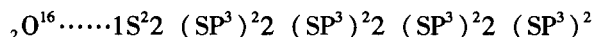


当两个氢原子和一个氧原子化合形成水分子时，假如生成的水分子是由两个氢原子的 1S 电子和氧原子的 2P_y 、 2P_z 电子成键的话，则两个氢原子之间应获得 90° 的键角。而实际上水分子中两个氢原子之间的键角经实验室测定为 $104^\circ 45'$ 。与上述 90° 的理论值偏差很大，这就使人们对上述的成键方式产生了怀疑。

那么，水分子的核外电子结构形式究竟是怎样的呢？目前最恰当的解释似乎是杂化轨道理论。这一理论认为，当两个氢原子与一个氧原子成键后，使氧原子中的一个 2S 轨道和 3 个 2P 轨道产生杂化，从而形成四个新型轨道，即 SP^3 杂化轨道。这四个杂化轨道具有相同的能量，稍小于 2P 轨道的能量，而稍大于 2S 轨道的能量。经计算，这四个 SP^3 杂化轨道之间的夹角应为 $109^\circ 47'$ 。这时，氧原子的核外电子就应有如下的构型：



当形成水分子时，每个氢原子的 1S 轨道就和氧原子中仅有 1 个电子的 $2(\text{SP}^3)$ 杂化轨道交叠成键，形成如下的水分子核外电子构型：



这样，水分子核外的十个电子共有 5 个电子运转轨道。其中，氧原子 1S 层的两个电子仍保持原来的圆球形运转轨道，并保持了原来的能量状态。在四个椭球形的 SP^3 杂化轨道中，两个轨道是由两个氢原子中的 1S 电子与氧原子中仅有 1 个电子的 $2(\text{SP}^3)$ 杂化轨道交叠成键而形成的，称其为共享电子对轨道；另外两个椭球形轨道则是氧原子中的 $2(\text{SP}^3)^2$ 电子轨道，这两个轨道通常被称为“孤对”电子对轨道。最终所形成的水分子电子运转轨道图形如图 1-1-2 所示。

在理想情况下，这样形成的水分子的内键角应为 $109^\circ 47'$ 。但是，由于两个“孤对”

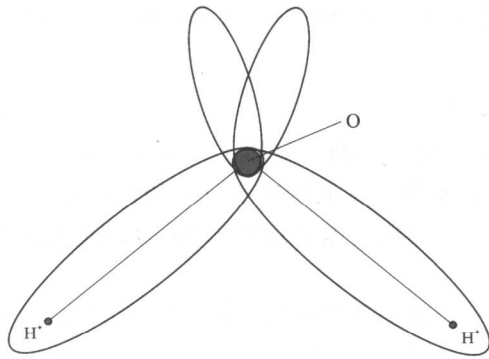


图 1-1-2 水分子核外电子轨道示意图
联接。

电子之间较强的排斥作用，使水分子中的两个共享电子对轨道向一起靠拢，从而造成了水分子的内键角为 $104^{\circ}45'$ 。

由于水分子核外电子的这样一种构型，使得水分子的正负电荷中心并不重合。在两对“孤对”电子一侧，是水分子中负电荷的集中区；而在两对共享电子对一侧，则是水分子中正电荷的集中区。由于水分子中“孤对”电子一侧的负电荷对其他水分子中氢原子核（质子）的吸引，从而造成了水分子间的氢键

1.1.1.3 水分子的空间几何形状及电子云外形

由于水分子核外电子的上述排布与构型，同时也由于两对“孤对”电子的影响，使得水分子的核外电子云呈现为其中两个轮叶被折去部分、然后又被扭转 90° 角的四叶风扇轮叶的形状，其中两个短叶为两对“孤对”电子的轨道，而两个长叶则为两对共享电子对的轨道（图 1-1-3）。水分子的整个核外电子云犹似被配置在被砍掉了尖锥的四棱体内，也像是对顶交叉摆放着的四个梨子（图 1-1-4）。

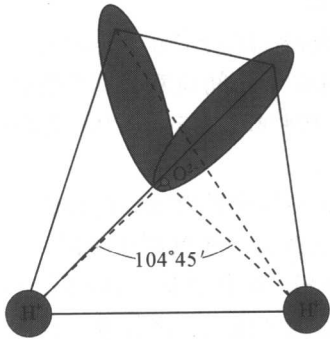


图 1-1-3 水分子的几何外形

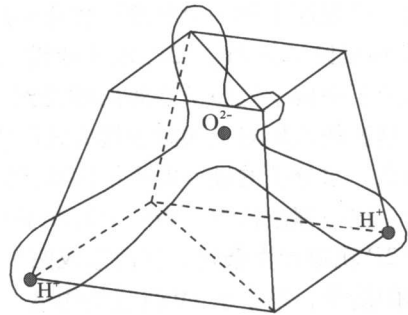


图 1-1-4 水分子核外电子云外形

1.1.1.4 水分子的极性

氧的电负性是 3.5，氢的电负性为 2.1，氢和氧的这种电负性差别导致了氢和氧之间形成共价键时电子分布的不均匀性，氢带有部分正电性，氧带有部分负电性，这就形成了一种典型的极性键。由极性键所形成的分子被称为极性分子，在极性分子中，正负电荷中心不相重合，即存在着两个“极”，故极性分子亦称偶极分子。

一个极性分子极性程度的大小，可根据其偶极矩的大小进行衡量。所谓偶极矩，指的是如果一个分子中带有两个相反电荷 $\pm q$ 的质点，其点间距为 d ，则偶极矩就可定义为：

$$\mu = q \times d \quad (1-1-1)$$

偶极矩是一个表示电场性质的物理量，可通过实验测定，它是一个矢量，其方向由正到负。水分子的偶极矩 $\mu = 1.86 \times 10^{-18}$ 厘米·静的单位。习惯上把 10^{-18} 厘米·静的单位作为偶极

矩的单位，并称其为“德拜”，以 D 表示。这样，水分子的偶极矩又可写成 $\mu = 1.86 \text{ D}$ 。

由于水分子中正负电荷中心之间的距离较大，故水分子的偶极矩较其他物质均大一些，因此水分子表现出较强的极性。当水分子相互靠拢时，相邻水分子就会因其所具有的极性而发生相互间的静电吸引。

1.1.2 水分子间的联接与排布

水分子之间是靠氢键使其联接和排布起来的。所谓的氢键，是指水分子中的氢原子，在保持同本水分子中的氧原子最基本的共价键的同时，又能同相邻水分子中的氧原子产生一种静电吸引。这种吸引力（即氢键的强度）比普通分子间力（范德华力）要强一些，但比典型的离子键要弱一些。氢键具有饱和性和方向性，饱和性是指每个水分子最多只具有两个氢键；方向性是说氢键按一定方向产生于氧原子的两个“孤对”电子处。这样一来，水分子就具有两种类型的键，即存在于水分子内部氢、氧原子间的极性共价键和存在于相邻分子间的氢键。

氢原子在通常情况下是一价的，但在有氢键联接的情况下又似乎是二价的。形成氢键是氢原子的一种特性，这可能与氢原子的体积小及所处的静电场强度大小有关。生成氢键的相邻两个水分子，共同占有一个氢原子核（质子），但双方占有的程度不是对等的，氢键的键强度为 21.353 kJ/mol ，共价键的键强度为 498.229 kJ/mol 。相比较而言，范德华力的键强度仅为 21.353 kJ/mol 。

氢键是联接相邻水分子内两个氧原子的桥梁，使水分子间较牢固地联接起来。尤其是当水处于液态时，氢键表现出高度的韧性，键长往往不固定，可发生摆动，但却不易断开，以此来阻止水分子向蒸汽飞脱。

相邻水分子间由于有氢键的联接，使水能以 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 巨型分子存在。这里， n 一般在 $12 \sim 860$ 之间变化，主要由温度所决定。水以巨型分子（分子群）存在是液态及固态水的基本形态。这种由单个水分子结合成比较复杂的多分子而不引起水的化学性质变化的现象，称为水分子的缔合作用。水分子的缔合作用一般可用下列平衡式表达：



式中 Q 表示热量。由于缔合作用是放热反应，因此当温度升高时，平衡 (1-1-2) 向左移动，缔合程度减少，在沸点时只有少数缔合分子。而当温度降低时，水的缔合作用加强，在 4°C ，缔合程度最大，此时水的密度最大，体积最小。事实上，自然界中的水只有以气态存在时才呈单分子水，而以液、固态存在时均以巨型分子形式存在。

目前对水分子结构与排布的研究，多是以对冰结构的研究为基础的。根据 X 射线及电子衍射法对冰体的研究，在冰的晶格中，每一个水分子均与其周围的四个水分子相联接，构成了比较规则的四面体形态（图 1-1-5）。在每个四面体中，位居中心的水分子均被四个相邻的水分子所环绕，形成

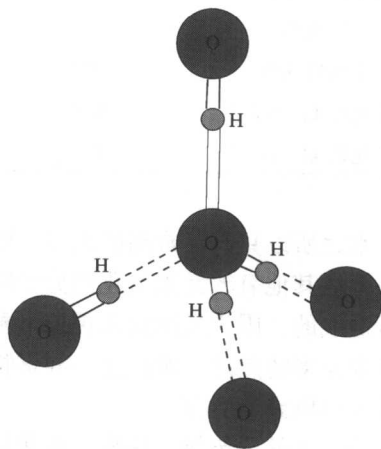


图 1-1-5 相邻冰分子间的四面体构形

四个氢键并构成冰晶体的中空结构，从而使冰的密度减小。由许多这样的四面体相互联接起来，便形成了网层状的庞大冰体。

当温度升高时，冰开始融化解体，冰的四面体结构逐渐遭到破坏，但由韧性键来继续维持原来的四面体结构。随着温度的继续升高，四面体联接才一个个地断开。研究表明，当温度为 20℃ 时，水的氢键从整体上已经解体了 53.8%，但这时以各种缔合体形式存在的水分子群仍占 70.6%。据统计，其中拥有四个氢键的水分子约占 23.3%，拥有 3 个氢键的水分子约占 20.2%，拥有 2 个氢键的水分子约占 4.1%，拥有一个氢键的水分子约占 23%，各类缔合体的平均水分子数 n 为 57。

1.1.3 水的特异性质

水与一般的液体物质相比，其物理化学性质在许多方面不符合一般的规律，而表现出一系列独特的行为。水就是靠这些特异性质在自然界中发挥着巨大的作用。水的特异性质是多方面的，可概括为以下几个方面。

1.1.3.1 水具有独特的热理性质

(1) 水的生成热很高。水具有很高的生成热，为 -285.8 kJ/mol (-68.32 kcal/mol)。生成热是指由稳定单质生成 1 mol 化合物时的反应热。由于水的生成热很高，故其热稳定性很高，在 2000℃ 的高温下其离解的百分数不及百分之一，约为 0.588%。

(2) 水具有很高的沸点及达到沸点以前极长的液态阶段。众所周知，水的沸点在一个大气压下 (760 mm 汞柱压力) 为 100℃，其熔点为 0℃。这比氧的同族元素氢化物均高出很多 (表 1-1-1)。由表 1-1-1 可见，随着分子量的减小，由 H_2Te 到 H_2Se 再到 H_2S ，其熔点和沸点都是有规律地降低，如果按这种趋势来预测水的熔点和沸点的话，则它们应分别为 -106°C 和 -81°C 。这与水的实际熔点 0℃ 和沸点 100℃ 相差甚远。

表 1-1-1 氧族元素氢化物某些热理性质的比较

性质	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
分子量 (碳单位)	18.1	34.1	81.0	129.6
熔点/℃	0	-86	-66	-49
标准沸点/℃	100	-61	-41	-2
溶化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	6.02	2.38	2.51	4.18
汽化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	40.7	18.7	19.3	23.2

水之所以具有反常高的熔点、沸点以及很高的溶化热和汽化热，是由于水分子间的氢键联接比其他氧族元素氢化物分子间的氢键联接更牢固，以及水分子中强烈的氢键缔合作用所造成的。因为从冰到水再到水蒸气，需要破坏越来越多的氢键才可能实现，因此也需要越来越多的热能。水的这一异常特性，使得地球上存在大量液态水的存在，地球上的生命物质才得以繁衍生存。

(3) 水的热传导、热容、溶化热、汽化热以及热膨胀，几乎比所有其他液体都高。

(4) 水的体积变化也很特殊，在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 这段温度区间内，一反“热胀冷缩”的普遍