

中等专业学校教材

水文地球化学基础

王德明 主编

地质出版社

中等专业学校教材

水文地球化学基础

王德明 主编

地质出版社

内 容 提 要

本书除绪论外,全书共分六章,大体可分三个部分。第一部分〔1、2(其中一部分)、3、4章〕是水文地球化学的基本知识和基础理论,着重对水溶液的物理化学基本知识,以及能引起地下水成分发生改变的一些主要物理化学作用进行了较详细的阐述。对元素在地下水中的迁移性能及地下水成分特征和基本成因类型进行了重点论述;第二部分〔5和2(其中一部分)章〕是水文地球化学的研究方法,着重对地质-水文地质学方法、同位素方法和热力学法进行了较详细的阐述;第三部分(6章)是水文地球化学的实际应用,对地下热水、矿水及水文地球化学找矿等方面作了概括介绍。本书在叙述上力求系统完整,深入浅出,简明易懂,理论、方法、应用并重,对初学者建立水文地球化学思维是一本有益的读物。

本书可作为中等地质学校水文地质及工程地质专业的教材,对水文地质工作者和环境保护人员均有一定的参考意义。

* * *

本书由禹祥裕、潘华良主审,经地质矿产部中等地质学校水文地质及工程地质课程教学指导委员会于1989年3月召开的会议审稿,同意作为中等专业学校教材出版。

* * *

中等专业学校教材 水文地球化学基础

王德明 主编

*

责任编辑:屠湧泉

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 10 字数: 231000

1990年10月北京第一版·1990年10月北京第一次印刷

印数: 1—2505 册 定价: 1.85 元

ISBN 7-116-00681-8/P·579

前 言

本书是根据地质矿产部中等地质学校水文地质及工程地质课程教学指导委员会，1987年12月审定的水文地球化学基础课程教学大纲的要求编写而成。在编写过程中，充分考虑到中等地质学校水文地质及工程地质专业不设地球化学和物理化学等课程及中专学生化学基础低的特点，在内容的起点、深度、广度及与相关学科（主要是专业课）内容的衔接上都进行了适当的处理，力求尽量适合中专生的需求。

水文地球化学基础课程是中等地质学校水文地质专业学生，在学完普通水文地质学和地下水动力学之后，必选的专业基础理论课，为学习专门水文地质学和环境水文地质学课程打下基础。

学习本课程的目的，在于了解存在于地下水圈中水的成因类型划分，不同成因类型地下水的化学成分特征，以及元素在地下水中的迁移性能。为了更好地阐明这些问题，在第一、二章中叙述了水的特征，以及能引起地下水化学成分发生改变的一些主要物理化学作用，以作为一般理论基础；第三、四章是本书的主要部分，着重论述了元素在地下水中的迁移性能和地下水的基本成因类型。应当指出，在第三章的第一节，增加了“地壳的平均化学成分”的内容，目的在于让学生对整个地壳的化学成分特征有个初步的了解，从而为分析元素在地下水中的迁移、富集和分散等行为带来方便；第五章及第二章的一部分，主要论述了水文地球化学研究方法的一般特点；第六章概要地叙述了本学科与国民经济有关的一些应用情况。

本书除前言和绪论外共分六章，由王德明任主编。其中前言、绪论由王德明编写；第一、五章由王德明和苏养平编写；第二、四章由苏养平编写；第三、六章由蒋辉编写。最后，全部书稿由王德明汇总整理，修改定稿。

在编写过程中，为了使教材不断充实提高，我们曾先后两次印成讲义，除在本校水工专业试用外，还寄给兄弟学校及有关单位征求和听取意见。许多兄弟学校对本书的编写给予了大力支持和帮助。本书由南京地质学校禹祥裕、潘华良主审，赣州地质学校王有谟、郭生元等同志对初稿进行了认真的审查，提出了许多宝贵意见。在此，我们谨对兄弟学校的大力支持、帮助和审稿人的辛勤劳动表示衷心的感谢。李娜达同志清绘了书中的全部插图，在此，表示深切的谢意。

这里还应提到的是，沈照理主编的《水文地球化学基础》一书，是本书编写的重要参考文献。在此，我们也向作者表示深切的谢意。

由于我们理论素养不深，实践经验不足，编写时间较短，资料收集不够充分，同时限于篇幅，书中疏漏、缺点、错误在所难免，不妥之处，敬请读者批评指正。

王德明

1989年8月于郑州

目 录

绪 论	(1)
一、水文地球化学的含义及研究内容	(1)
二、水文地球化学与其它学科的关系	(2)
三、水文地球化学在国民经济建设中的意义	(3)
四、水文地球化学的发展概况	(3)
第一章 水溶液的物理化学基本知识	(6)
第一节 水的结构与性质	(6)
一、水分子的内部结构	(6)
二、水分子间的联结与排布	(7)
三、水的特异性质	(8)
第二节 物理化学的基本知识	(10)
一、热力学中的几个概念	(10)
二、焓、熵和自由能	(11)
三、平衡常数与自由能的关系	(16)
四、浓度与活度	(17)
第二章 热力学法在水文地球化学中的应用	(21)
第一节 概述	(21)
第二节 地下水的酸、碱度	(23)
一、酸和碱	(23)
二、pH值与自由能的关系	(24)
三、弱酸的存在形式与pH值的关系	(26)
第三节 地下水中的氧化还原反应	(29)
一、概述	(29)
二、电子活度方程	(29)
三、水的稳定场	(31)
四、氧化还原强度的应用	(33)
五、 $pE(Eh)$ -pH图	(39)
第四节 地下水中的配合作用	(42)
一、配合物的形成	(42)
二、配离子的稳定性	(43)
三、影响配合物稳定性的因素	(44)
第三章 地下水中元素(组份)的迁移	(46)
第一节 地壳中化学元素的分布与分配	(46)
一、化学元素在地壳中的丰度	(46)
二、元素在岩石和矿物中的分配	(47)
第二节 地下水中元素(组份)的迁移	(48)

一、不同相间元素的转移	(48)
二、元素(组份)进入地下水后的迁移	(50)
三、元素在地下水中迁移的基本微分方程	(55)
第三节 化学元素的移动性	(56)
一、化学元素在水-岩体系中的迁移强度	(56)
二、元素的水迁移强度	(57)
第四节 影响元素迁移的因素	(59)
一、影响元素迁移的内在因素	(60)
二、影响元素迁移的外部条件	(61)
第五节 地球化学垒	(68)
第四章 地下水化学成分特征及基本成因类型	(71)
第一节 天然水的化学成分特征	(71)
一、大气降水的化学成分特征	(71)
二、河水的化学成分特征	(72)
三、湖泊及水库水的化学成分特征	(73)
四、海水的化学成分特征	(74)
第二节 地下水化学成分特征	(76)
一、重碳酸盐类地下水的形成	(76)
二、硫酸盐类地下水的形成	(78)
三、氯化物盐类地下水的形成	(80)
四、硅酸盐类地下水的形成	(83)
第三节 地下水基本成因类型	(84)
一、溶滤水	(84)
二、沉积水	(86)
三、内生水	(88)
第四节 地下水化学成分的分带性	(90)
一、水平分带	(90)
二、垂直分带	(91)
第五章 水文地球化学的研究方法	(94)
第一节 地质-水文地质学方法	(94)
一、野外调查方法	(94)
二、室内工作方法	(95)
第二节 同位素方法的应用	(96)
一、同位素的基本概念	(97)
二、同位素的分馏作用	(98)
三、放射性同位素氚(T)和 ^{14}C 在水文地质中的应用	(101)
四、氢、氧稳定同位素在水文地质中的应用	(106)
第六章 水文地球化学的应用	(112)
第一节 地下热水	(112)
一、地下热水的形成	(112)
二、地下热水的化学成分特征	(113)

第二节 矿水.....	(116)
一、矿水的形成条件	(116)
二、矿水的水化学特征	(118)
第三节 水文地球化学找矿的一般原理	(123)
一、水文地球化学找矿一般原理及异常水晕	(123)
二、找矿标志	(124)
附录 I 在25℃与101325Pa下,某些物质的 ΔH°_f 、 S° 与 ΔG°_f 值	(126)
附录 II 地壳元素丰度表	(149)
主要参考文献.....	(152)

绪 论

一、水文地球化学的含义及研究内容

(一) 水文地球化学的含义

水文地球化学是建立在水文地质学与地球化学基础上的一门新兴学科。它以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,因此,地球化学工作者称它为地下水的地球化学。但严格地讲,水文地球化学是研究水与地球壳层岩石、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、分散及迁移规律和演化历史的学科。它不仅研究地下水的化学成分及其形成作用,而且探索地下水在地球壳层中所起的地球化学作用,这是因为,无论是外力地质作用还是内力地质作用都有水的参与,地下水起着各种不同的影响。由此不难看出:水文地球化学研究的对象,除地下水本身外,还有因地下水活动而形成的各种产物(包括固体与气体)和地下水对各种地质作用的影响。

地下水化学成分的形成条件与地表水有明显的不同,它经常受地质及水文地质因素的控制,在漫长的地质历史时期中,埋藏在地壳中的地下水循环着,并不断与周围的介质(大气、地表水、岩石)相互作用着。随着化学分析技术的不断提高,地下水中发现的组份越来越多。人们逐渐认识到地下水有些组份是由周围岩石溶滤得来的。正如古老的希腊名言所述“水流经的岩石怎样,水也就怎样”。但是,水文地质工作者还发现,在另外一些条件下,地下水的化学成分与其围岩作简单的对比,已不能圆满地解释地下水化学成分的形成。不同的岩石处于相同因素作用(如大气降水的冲刷溶滤作用)下,最后可形成化学成分相近的地下水。然而,在岩性相似的地层中,当所处的地球化学环境及地质历史发展过程不同时,其中水的化学成分就可以很不相同。这里,必须结合水文地质条件,特别是地质发展历史来研究地下水化学成分的形成。在这种情况下,用前述的希腊名言就不对了,此时,地下水的化学成分反映了地区的地质发展历史。

应当指出: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,而应将地下水看作是运动的、与地质体紧密联系的“流体矿床”。在研究地下水成分的形成作用时,必须考虑地下水盆地的地质发展历史,对地下水盆地进行古水文地质条件的分析。另外,地下水与大气圈中的水和地表水有着互相转化、互相补给的关系。因此,在研究地下水的同时,也要研究地表水和大气圈中的水。

(二) 水文地球化学的研究内容

目前,水文地球化学的主要研究内容包括:

1. 地下水的化学成分及其来源;
2. 水的结构与物理性质和地下水化学成分之间的关系;
3. 地下水中元素的迁移和富集规律;
4. 地下水化学成分的形成及其影响因素;

5. 各类地下水（包括热水与矿水）的水文地球化学特征和分布与形成规律；
6. 水文地球化学的研究方法（包括热力学和同位素方法）；
7. 水文地球化学在国民经济建设中的应用。

以上内容除1和4部分外（在普通水文地质学中已有一定论述），其余各部分将在本书中论述。

二、水文地球化学与其它学科的关系

水是自然界普遍存在而且作用十分巨大的物质，各学科（化学、物理学、天文学、地质学、水文地质学、地球化学、水化学、水文学、生物学、地理学、土壤学等）均有科学家对其进行研究。各学科对水文地球化学的研究，有些理论基础是共同的，内容上也互有联系，并互有推动与促进作用。

作为一门新兴的发展中的边缘学科，它同相邻学科之间的关系是比较复杂的。下面仅对与本学科关系最为紧密的几个基础学科作一简略的论述：

(1) 水文地球化学与水化学（水文化学）之间的关系。一部分水化学工作者认为，水化学是一门很广泛的学科，它研究所有的天然水。观察到的大气降水、河水、海水和地下水之间水化学过程的统一性表明，没有理由将水化学的研究局限在地表水范围内，也没有必要分出只研究地下水化学成分的学科——水文地球化学。而大部分水文地质工作者则认为，水化学研究对象不应超出地表水的范围，而由于地下水具有特殊的存在和形成条件，它的化学成分及形成条件应当由另一门与水文地质学紧密相联的学科，即水文地球化学来研究。目前，随着生产和科学的发展，这个争论的问题实际上已经得到解决，水文地球化学作为一门学科已经建立起来了。在许多地质科研和生产单位，已经建立了专门研究水文地球化学的实验室和其它机构。国际上也组织了水文地球化学协会，召开过水文地球化学座谈会，并出版了一系列专著。这样水化学与水文地球化学之间有了明确的分工，前者主要研究地表水，后者则主要研究地下水。当然，地下水参与自然界水的总循环，降水和地表水对地下水化学成分的形成都会产生一定的影响。因此，水文地球化学与水化学之间有着密切的关系。

(2) 水文地球化学同水文地质学的关系更为密切。A.M.奥弗琴尼柯夫在《水文地球化学》一书中写道：“水文地球化学是地球化学和水文地质学的一部分，它主要注意地下水。它研究地下水的形成问题和它的成分，也同样研究水和岩石之间存在的动力联系”。地下水化学成分的形成条件明显地不同于地表水，这里起主导作用的经常是地质和水文地质因素。地下水的化学成分决定于含水构造的性质、构造类型、含水综合体的岩石（矿物和颗粒成分），决定于地下水本身的动力特征。在解决深层卤水成因这个复杂的问题时，不仅要了解它所埋藏地区的地质发展历史，而且还要分析形成卤水的古水文地质条件。在研究地下水的成分时，要以水文地质规律和水文地质方法为依据进行综合研究。

(3) 水文地球化学与地球化学紧密地联系着，某些研究者把水文地球化学看作是地球化学的一部分。在有关地下水的著作中，特别是在石油水文地质领域，经常会遇到“水的地球化学”一词，这实际上是水文地球化学一词的同义语。

水文地球化学与地质学、矿物学、土壤学以及物理化学等的某些基础知识，也有着密切的关系。近年来，在成矿、成岩理论的研究中也离不开水文地球化学的研究。环境水文

地质学已把水文地球化学看作为基础学科。

三、水文地球化学在国民经济建设中的意义

水文地球化学的研究不仅具有重要的理论意义（它把地下水的形成与起源和年龄的理论建立在更加科学的基础上，在解决这些理论方面起着重大的作用），而且对国民经济许多部门的发展也具有十分重大的实际意义。对人民生活和生产起重要作用的各种形式的供水（生活用水、工业用水、农业用水等），都必须考虑地下水的化学成分，针对不同用水要求，作出相应的评价；开发医疗矿水（建设疗养院，医疗某些疾病）、工业矿水（从中提取工业原料）、肥水（灌溉农田、水肥兼得，具有良好的增产效益）和地下热水（估算热储温度，判断热储类型，确定热水循环时间）等都必须研究地下水中的各种化学成分；利用水的化学成分又可以作为找矿标志，在地质勘探事业中，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；随着多源成矿说的兴起，地下水成矿作用的研究也得到了高度的重视，现代热卤水的发现，更加促进了地下水成矿理论的发展；地下水化学成分是鉴别地质环境最敏锐的标志，与地下水水质有关的环境（地方病与地下水污染）保护，也必须运用水文地球化学的研究成果；在水工建筑和矿山建设中，为了预先采取对水泥和金属构件的防腐措施，也必须了解地下水的化学成分。近几十年来，大型水工建筑物的兴建也给水化学和水文地球化学提出了一系列新的研究课题，其中包括对这些水库、运河、水池及被改造后的河流的水质及水化学动态的预测问题，这些问题主要是水化学问题，但是不了解基本的水文地球化学知识，是不能解决这些问题的。例如，在干旱地区，有些蓄水池建成蓄水后几年内，库水的矿化度便达到了 $5-10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，既不能用于灌溉，也不能供牲畜饮用，更不能作为生活用水，这些水池的盐化往往是由于没有预计到潜水所带来的盐分所致；利用水文地球化学方法预报地震，近些年来引起了国内外有关方面的重视。目前，正寻求用地下水中多元素和多气体成分作为地震前兆的可能性。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。

四、水文地球化学的发展概况

水文地球化学作为一门独立的学科，是在近30年来才逐步建立、形成和发展起来。但是它的萌芽却在很早以前就产生了。据记载，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，淡水饮用，咸水煮盐，温泉用来沐浴；约在2000年前的秦朝，四川自贡就开凿了很深的自流井，采井中卤水制盐；秦汉以前，人们就利用矿泉（如陕西临潼华清池）治病。18世纪中叶俄国学者M.B.罗蒙诺索夫在他的著作《论地层》中，就提出了天然水是一种复杂的溶液的学说，认为它的成分的生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，特别是蒸汽机和其它技术的应用，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进行了水文地质研究。而其它学科，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，也促进了水文地球化学的产生。

在近60年来，以苏联科学院院士B.И.维尔纳斯基为首的一些苏联学者，为水文地球

化学这一学科的建立和发展作出了巨大的贡献。B.И.维尔纳斯基的天然水分类学说, H. K. 伊格纳托维奇的地下水分带学说, Г.Н. 卡明斯基的地下水成因类型学说, 以及 A.M. 奥弗琴尼柯夫的《矿水》和《水文地球化学》等专著奠定了现代水文地球化学的理论基础。

70年代以来, 苏联在理论水文地球化学、区域水文地球化学、水文地球化学找矿及矿水水文地球化学等方面又出版了一系列著作。其中 A. И. 别列尔曼的《景观地球化学》和《后生地球化学》对了解浅层地下水中所进行的地球化学过程和推动水文地球化学的进一步发展是很有价值的。

自60年代以来, 欧美各国学者在工业废水排放对地下水的污染方面, 做了大量的工作, 并对地下水流系统的弥散性和吸附性进行了研究, 建立了地下水流系统中污染物运动的基本微分方程(弥散方程), 从而解决了溶质在地下水中的运移问题。欧美学者还对海底(如太平洋、大西洋、红海等)矿藏及热卤水和环境的同位素研究等方面都做了大量的工作。美国热水专家 D.E. 怀特利用氢、氧稳定同位素对世界高温热水进行了系统研究, 证明大部分热水是大气降水成因的, 如果有“初生水”的话, 其含量最多也不超过 5—10%。所有这些不仅充实了水文地球化学的内容, 而且促进了这门学科的发展。

我国地质事业的先驱者章鸿钊、吴兴等人, 于1926年搜集了我国古代各史书中有关温泉的资料, 按地区汇编成《中国温泉辑要》一书。全国解放后, 此书经地质出版社增补新资料后再版, 为我国地热和矿水研究提供了重要线索, 直到现在仍有参考价值。

我国自50年代以来, 进行了大面积的区域水文地质调查和供水水源勘察, 与此同时, 地质系统还开展了水文地球化学找矿工作。直到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; 在云南、江西、西藏、广东等省区对一系列温泉的水化学成分进行了系统的调查研究; 地质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, 并编写了《中国地下水》一书, 对中国地下水化学特征、地下热水及矿水进行了描述和总结。1965年以来, 北京水文地质大队开展了对北京西郊地下水中的酚、氰污染的研究。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、江苏、湖北等省, 研究地下水与地方病的关系并取得了一定进展。北京大学、中国科学院贵阳地球化学研究所和地质矿产部宜昌地质矿产研究所, 对水中氢、氧同位素的研究也取得了一些成果。所有这些虽然仅是一个开端, 但对我国水文地球化学事业的发展已作出了一定的贡献。1980年以来, 我国各地地质院校已将水文地球化学列为水文地质专业必修的专业基础课, 并陆续出版了有关教材。1982年在重庆召开了首届全国水文地球化学学术讨论会, 在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。以上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, 我国与国际发展水平比较, 还有一定的差距, 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未能开展系统而深入的研究工作, 今后尚需努力加速发展, 使我国的水文地球化学研究工作在理论和应用上都向前推进一步。

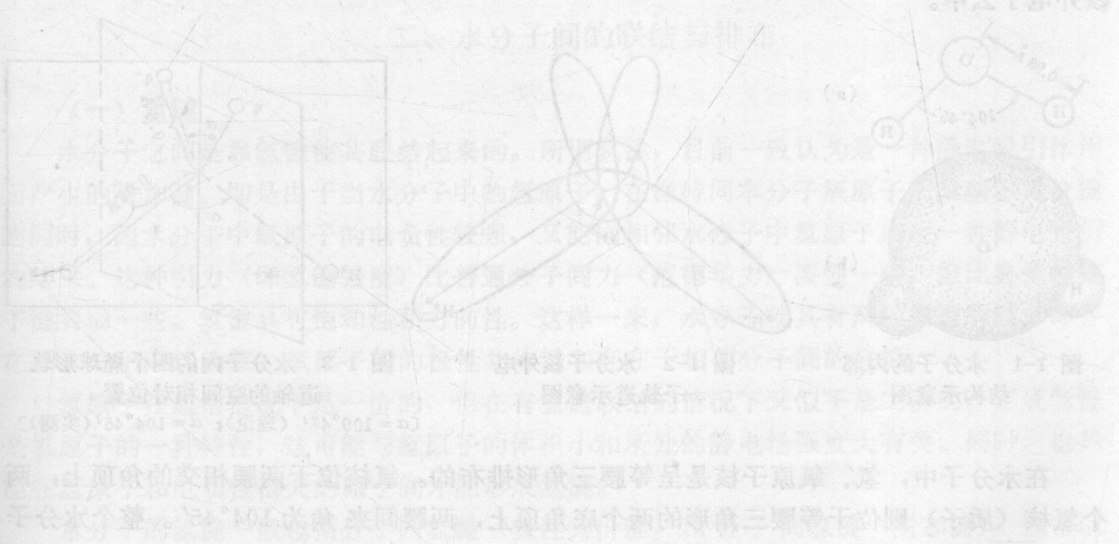
今后我们在引进和介绍外国新理论和新技术的同时, 应特别注意总结我们自己在生产、科研和教学实践中获得的成果和经验, 广泛应用水文地球化学方面的理论来解决生

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地发展和提高。

随着生产实践和科学技术的不断发展，水文地球化学无论在研究对象，还是在研究方法方面，都将会继续向深度和广度发展。我们坚信，在今后的生产实践和科学技术发展中，水文地球化学的研究成果将更显示出它的作用，并作出应有的贡献。

复习思考题

1. 何谓水文地球化学？它研究的内容有哪些？
2. 水文地球化学与其它有关学科的关系如何？
3. 水文地球化学在国民经济建设中有何意义？如何使它在国民经济中发挥更大的作用？



第一章 水溶液的物理化学基本知识

地下水在循环过程中，与周围介质进行着广泛而复杂的物理化学作用，使水中含有许多不同成分，形成一种成分极其复杂的溶液（水本身为溶剂，而溶解于水中的物质为溶质）。地下水的化学成分是水与周围介质（大气圈、生物圈、岩石圈）在长期的历史过程中相互作用的结果。这种相互作用的机理应服从于现代物理-化学理论。学习本章的目的，在于了解该理论，熟悉一些物理、化学参数，为该理论在水文地球化学中的应用打下基础。地下水的一系列物理、化学作用以及元素迁移与再分配现象之所以发生，既与水中溶质的地球化学性质有关，也与水本身的性质有关。因此，研究和了解水的性质则是解决一系列水文地球化学问题的一个不能回避的问题。

第一节 水的结构与性质

水是一种良好的溶剂，大多数化学元素都能在水中发生迁移。这与水的化学成分、自身结构及分子间排布有关，即与水的偶极性结构、氢键联结以及由其决定的一系列特异性质有关。

一、水分子的内部结构

一个水分子是由两个氢原子和一个氧原子化（键）合而成。其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直线上，而是以 $104^{\circ}45'$ 的夹角进行排布的（见图 1-1a）。而且当氢原子唯一的一个电子为氧原子所共享后，由于氧的电负性(3.5)大于氢的电负性(2.1)，它们的电子对很大程度地偏向氧原子核，使氢原子核几乎成为一个赤裸裸的质子，质子与氧原子核相比是微不足道的，并浸入于氧原子的核外电子云中。

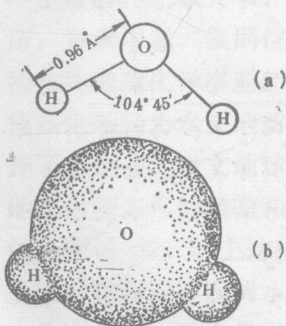


图 1-1 水分子的内部结构示意图

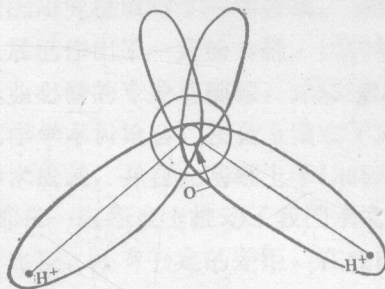


图 1-2 水分子核外电子轨道示意图

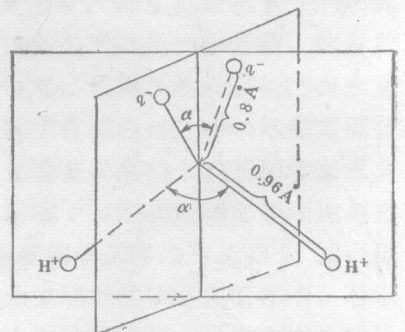


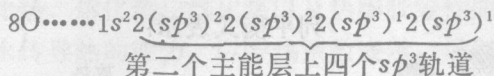
图 1-3 水分子内的四个椭圆形轨道轴的空间相对位置
[$\alpha = 109^{\circ}47'$ (理论); $\alpha = 104^{\circ}45'$ (实测)]

在水分子中，氢、氧原子核是呈等腰三角形排布的。氧核位于两腰相交的角顶上，两个氢核（质子）则位于等腰三角形的两个底角顶上，两腰间夹角为 $104^{\circ}45'$ 。整个水分子

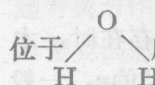
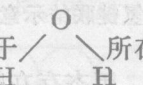
核则浸于核外十个电子所组成的电子云中(见图1-1b)。水分子的半径为 1.38 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, 下同), 键长为 0.96 \AA 。

在水分子核外共有十个电子组成, 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。水分子的核外电子云是由氢与氧原子键合之后, 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为 $1\text{H}\cdots\cdots 1s^1$ 。氧原子的核外电子结构为 $8\text{O}\cdots\cdots 1s^2 2s^2 2p^4$, 而当两个氢原子与一个氧原子化合形成水分子时, 氧原子中的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道产生杂化, 此时, 氧原子的核外电子结构为:



组成水分子时, 每个氢原子的 $1s^1$ 轨道就和氧原子中仅有一个电子的 $2(sp^3)^1$ 轨道交叠成键(电子云重叠), 形成水分子如图1-2所示的电子运转轨道图形。即在水分子核外的十个电子, 它们在分别配对偶合之后沿五个轨道运转, 其中一个是氧原子的 $1s^2$ 电子轨道(球形); 两个是由两个氢原子中的 $1s^1$ 电子同氧原子中两个 $2(sp^3)^1$ 电子组成共享电子对的轨道(长椭球形); 而另两个椭球形轨道则分别是氧原子两个 $2(sp^3)^2$ 电子轨道, 被称为两对“孤对”电子对的轨道。这四个椭球形轨道的空间相对位置如图1-3所示。即两对共享电子对轨道轴

位于  所在平面上, 而两对“孤对”电子对轨道轴则位于  所在平面的垂直平面上。

在理想的情况下, 这样构成的水分子内的键角应为 $109^\circ 47'$, 但由于两对“孤对”电子对之间有较强的排斥作用, 因此使水分子中的两个氢原子向一起靠拢, 水分子内键角减小为 $104^\circ 45'$ 。

由于水分子内的两对“孤对”电子对带负电荷, 这是水分子中负电荷的集中区。即氢带有部分正电性, 而氧带有部分负电性, 这就形成了一种极性键, 这在水分子的结构中具有特殊的重要意义。它们吸引着相邻水分子中的氢原子核(质子), 使相邻水分子间彼此互联结, 是形成水分子间氢键联结的根本原因。

二、水分子间的联结与排布

(一) 氢键

水分子之间是靠氢键使其联结起来的。所谓氢键, 目前一致认为是一种静电吸引作用而产生的附加键。即是由于当水分子中的氢原子, 在保持同本分子氧原子的最基本共价键的同时, 因水分子中氧原子的电负性较强, 又能同相邻水分子中氢原子产生一种静电吸引的结果。这种引力(即氢键强度)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。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的氢、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, 但在有氢键联结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和所处的静电场强度大有关。同时, 也只能在氢原子和电负性很大的原子间才能形成氢键。

水分子的氢键一般包括分子内氢键(极性共价键)和分子间氢键(附加键), 通常以

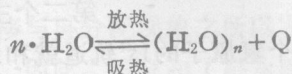
$O \overset{0.96 \text{ \AA}}{\text{H}} \cdots \cdots 1.8 \text{ \AA} \cdots \cdots O$ 表示, “—”表示极性共价键, “·····”表示分子间氢键。

氢键就是联结相邻水分子内两个氧原子的桥梁, 使水分子间较牢固地联结起来。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。

(二) 水分子的缔合作用

相邻水分子由于有氢键联结, 使水能以 $(H_2O)_n$ 巨型分子形式存在(见图1-4)。水以巨型分子(分子群)存在是液态及固态水的基本存在形态。这种由单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。水分子缔合一般可用下列平衡式表示:

下列平衡式表示:



式中 Q 表示热量。当温度升高时, 平衡向左移动(吸热), 缔合程度减少, 在沸点时只有少数缔合分子。温度降低时平衡向右移动(放热), 水缔合作用增强, 在温度 4°C 时, 缔合程度最大, 此时水的密度最大, 体积最小。

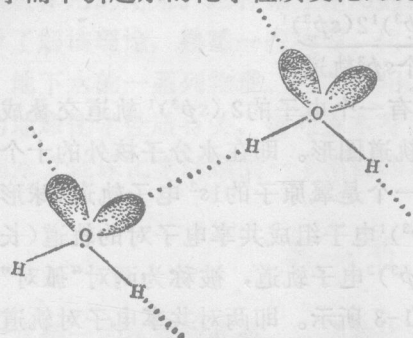


图 1-4 巨型水分子氢键联结示意图

事实上, 自然界中的水只有以汽态存在时, 才呈单分子水, 而以液、固态存在时均呈巨型分子形式存在。具体而言, $(H_2O)_n$ 的 n , 一般变化于 $12-860$ 之间, 主要取决于温度的变化, 仅在 $250-300^\circ\text{C}$ 时, n 值接近 1 , 以单个水分子形式存在。

(三) 水分子间的四面体结构

目前对水分子结构与排布的研究, 多是以对冰的结构研究为基础的, 在冰的晶格中每个水分子均与周围四个水分子相联结, 构成较规则的四面体状。在每个四面体中, 居中心的水分子间均被四个相邻的水分子所环绕, 形成四个氢键并构成冰晶体的中空结构, 因而使冰的密度变小。由许许多多这样的四面体相互联结, 便形成了一个网层状的庞大冰体。

当温度升高时, 冰开始融化, 这时四面体结构即部分地遭到破坏, 以致水分子的堆积较为密集, 使液体水的密度大于冰。就是在熔点时的水中仍残留有多数氢键, 因此中空四面体结构的水分子集合体依然存在。随着温度的继续升高, 冰晶体的四面体结构进一步松动, 以韧性较强的氢键联结的水分子间摆动加剧, 造成四面体结构变形以至于消失。

三、水的特异性质

水分子的偶极性结构和水分子间的氢键联结, 使水具有一系列特异性质。

(一) 水具有独特的热理性质

1. 水的生成热很高

水的生成热为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所谓生成热是指由稳定单质(H与O)生成 1 mol 水时的反应热。由于水的生成热很高, 故水的热稳定性很高, 在 2000°C 的高温下其离解的 $(H_2O$ 中H与O的分离) 百分数也不及百分之一, 约为 0.5% 。这是水能在地球初期的炽热环境下留下来。

2. 水具有很高的沸点和达到沸点以前的极长液态阶段

在101325Pa下, 水的沸点为100℃, 冰点为0℃, 这比氧的同族元素氢化物的沸点和冰点均高出很多。例如 H_2S , H_2Se 的标准沸点分别为-61℃和-41℃, 这是由水分子间的氢键强度大大超过其它氢化物之间的氢键强度及水中强烈的氢键缔合作用引起的。

水随着温度的变化可在物相上发生三相的改变, 而水分子的结构却基本保持不变, 只是氢键断裂得越来越多而已。

水的这一反常特性, 使得地球上大量液态水的存在, 因此地球上才有生命物质繁衍存在。

3. 水的热传导、比热、熔化热、汽化热以及热膨胀等性能几乎比其它所有液体都高
所谓热传导, 是指水传导热的能力, 以导热系数表示。所谓比热, 是指1g物质在温度升高1K时所需的热量。所谓熔化热, 是指1mol固体物质在熔点时转变为液体所吸收的热量。所谓汽化热, 是指1mol液体在沸点时转化为汽体所吸收的热量。热膨胀是物体受热后所具有的膨胀能力。水的热传导能力强, 能使热迅速传导和散失。水的热膨胀也是其它物质难以比拟的。

由于水具有上述一系列特殊的热理性质, 特别是非常高的比热, 因此水能很好地起到调节自然界温度的作用, 防止温度变化过大。如海洋的巨大热容量对昼夜和冬夏的温差都起着调节作用, 使地球上的气候适于人类居住与动植物生长。相反, 在无水的月球, 昼夜温差竟高达200℃。

(二) 水具有较大的表面张力

如图1-5所示, 就水内部分子a来说, 四周分子对它的作用是各向相等的, 彼此相互抵消, 合力等于零。位于表面层的b分子所受内部分子的引力与外界分子的引力是不相同的。因为液体的上方为气体, 气体的密度小于液体, 因此对表面层分子的引力也小。于是表面层b分子受到一个指向液体内部的合力 P 。这个内向合力能使表面具有缩小的趋势。

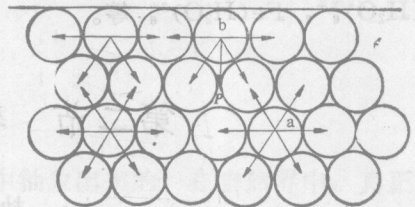


图 1-5 水的表面状态示意图

当液体表面缩小时, 一部分表面分子被内向引力拉回到了液体的内部, 内向引力对外界作了功。若过程为可逆的, 则所作的功应为 δ_w , 其量值与缩小的表面积 $(-dA)$ 成正比, 即: $\delta_w = -\sigma dA$, 式中“ σ ”为比例常数, 叫表面张力。其物理意义是: 沿着与液体表面相切的方向垂直作用于表面上任意单位长度上, 使液体表面收缩的力。它是物质的一种特性, 其值与体系的温度、压力和物质性质有关。水的表面张力随温度的升高而降低。在常温下, 液体中除汞以外, 水的表面张力最大(20℃时为 $72.75 \times 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$), 影响着水溶液的吸附现象, 对研究包气带水的地球化学现象将具有重要意义。水的表面张力产生着毛细现象, 此现象在胶体结构的物理化学性质中起着重要作用。

(三) 水具有较小的粘滞性和较大的流动性

粘滞性是一种表征液体内部质点间阻力(内摩阻)程度的性质。一般来说, 液体的运动可视为是液体的变形, 而粘滞性就是一种阻抗液体质点间形变的能力。不同液体具有不同的粘滞性。水的粘滞性小, 流动性大, 从本质上来说, 同样也是由于水分子的极性和氢键联结所决定的。水分子间的韧性, 是氢键使水分子间联结不易断开, 但可作一定距离的

摆动和拉长，所以水易于变形。

(四) 水具有高介电效应

当水与盐类接触时，盐类离子晶体便发生离解。一些水分子围绕着每个离子形成一层抵消外部静电引力（或斥力）的“绝缘”外膜，它会部分地中和离子的电荷，并阻止正、负离子间的再行键合。这种水分子的封闭外壳起着类似绝缘介质的作用，从而减少离子间的引力（或斥力）。这种绝缘效应（或屏蔽效应）称为介电效应。水的介电效应高，是由于水具有很高的介电常数（水的介电常数 ϵ 在常温下为81。介电常数 ϵ 表示某介质中两电荷间引力或斥力比真空中的引力或斥力减小的倍数）。盐类离子间的引力（或斥力）随水的介电常数 ϵ 增大而减弱。故水成为离子化合物的良好溶剂，几乎所有物质都能被水溶解，当然，有的物质易溶解些，而有的则难溶解些。

(五) 水具有使盐类离子产生水化作用的能力

水分子是一种偶极分子并且有很大极性，因此它们可借助相当强的静电引力来吸引和牵制溶于水中的离子。水分子的正极（氢端）吸引水中阴离子，而负极（氧端）吸引阳离子。这种水中离子与水分子偶极间的相互吸引作用，使水中正、负离子周围为水分子所包围的过程称为离子的水合作用（或离子的溶剂化作用）。离子的水合作用减弱了正、负离子之间的相互吸引力，这就是多数盐能够溶解于水的重要原因。离子水合后生成水合离子，如水合氢离子 H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 等，又如水合金属离子 $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 等。

第二节 物理化学的基本知识

一、热力学中的几个概念

热力学是研究物质热运动规律及其应用的一门学科。

(一) 体系和环境

热力学中把被研究的那部分物质对象称为热力学体系，简称体系。体系以外与体系关联的其它物体称为环境。一杯水、一个地质露头、一个蓄水构造、一个矿体、磨片中的一个矿物……，都可作为一个体系。

体系常分成三种。与环境之间只有能量交换而无物质交换的体系，称为封闭体系，简称闭系。既有能量交换又有物质交换的体系，称为敞开体系，简称开系。能量交换和物质交换两者全无的体系，称为孤立体系，简称孤立系或孤系。

闭系、开系和孤立系的划分不是固定不变的，视需要和方便而定。例如，考虑一个蓄水构造，如果我们只关心地下水在蓄水构造中径流，只有温度、压力等变化，地下水不与含水介质发生化学作用，它就是一个闭系，含水介质就是它的环境。如果我们既要关心地下水受温度、压力等的变化，还要关心地下水与含水介质发生化学作用，它就是一个开系，而含水介质仍是它的环境。但是，也可把地下水与含水介质看成一个整体，地下水与含水介质间发生的化学作用看作是在这个整体内部发生的，这个整体就是一个孤立体系了。

(二) 状态和过程

当体系的各种性质（如：温度、压力、体积、浓度、密度、比热、粘度……等等）同