

地下水地球化学模拟 的原理及应用

B.J.Merkel B.Planer-Friedrich (德)著

朱义年 王焰新 译



中国地质大学出版社

地下水地球化学模拟 的原理及应用

B.J. Merkel B.Planer-Friedrich (德) 著
朱义年 王焰新 译

中国地质大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

地下水地球化学模拟的原理及应用/B. J. Merkel, B. Planer-Friedrich (德) 著,
朱义年, 王焰新译—武汉: 中国地质大学出版社, 2005.9
ISBN 7-5625-2058-5

I. 地…
II. ①朱…②王…
III. 地下水-地球化学-模拟-原理-应用
IV. P641

地下水地球化学模拟的原理及应用

B. J. Merkel B. Planer-Friedrich (德) 著

朱义年 王焰新译

责任编辑: 赵颖弘

技术编辑: 阮一飞

责任校对: 张咏梅

出版发行: 中国地质大学出版社 (武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮编: 430074

电话: (027) 87483101

传真: 87481537

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销: 全国新华书店

<http://www.cugp.cn>

开本: 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

字数: 234 千字 印张: 14.75

版次: 2005 年 9 月第 1 版

印次: 2005 年 9 月第 1 次印刷

印刷: 中国地质大学出版社印刷厂

印数: 1—1 000 册

ISBN 7-5625-2058-5/P · 650

定价: 20.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

I 前言

I.1 引言

为了解释水化学分析结果和分析对含水系统的自然的以及人为的影响，从 20 世纪 60 年代以来，特别是近年来，水文地球化学模型得到了广泛的应用。

与传统的确定性模型和解析法一样，地下水流动和迁移的数值模型也是非常重要的工具。模拟的结果可以用来作为解复杂的线性或非线性方程组的基础，这些方程组常常含有数百个未知参数。

通常，模拟水文地球化学过程需要尽可能完整的水化学分析，以及热力学和动力学数据作为初始值。热力学数据，例如络合物的形成常数和溶度积，在相应的程序中以标准数据库的形式给出。然而，描述表面控制的反应（吸附作用、阳离子交换、表面络合作用）以及动力学控制的反应的数据，必须通过自己的实验结果加以补充。

与地下水流动和迁移模型不同，热力学模型基本上不需要任何校准。但是，在考虑表面控制的反应或动力学控制的反应时，同样必须对水文地球化学模型进行校准。

地球化学模型主要应用于以下问题：

- 组分存在形态的计算
- 饱和指数的确定
- 矿物或气体的平衡/非平衡的调节
- 不同水的混合
- 温度变化效应的模拟
- 化学计量反应（例如滴定）
- 与固相、液相和气相的反应（在开放和封闭体系中）
- 吸附作用（阳离子交换、表面络合作用）
- 水形成的逆向模拟（反应路径的研究）

- 动力学控制的反应
- 物质的反应—迁移

水文地球化学模型不仅受原始数据（水化学分析）和数值方法误差的影响，而且还取决于程序中假定的边界条件，特别是热力学数据库的选择。所以，严格检查模拟结果是至关重要的。

为此，需要掌握有关化学和热力学过程的基本知识。在如下的几节中将对对此进行简要地介绍：水文地球化学平衡（1.1 节）、动力学（1.2 节）和迁移（1.3 节）。但它不能取代任何教科书。第二章综述常用的水文地球化学程序、存在的问题、模拟过程中误差的可能来源，以及本书中使用的 PHREEQC 程序的详细入门。借助于第三章中的例子，不仅介绍了模拟的实际应用，而且也再次加深了专门的理论知识。第四章详细地给出了第三章中所有例子的正确答案。

I.2 序

在本书中，某些术语的定义与先前的文献不同。

例如，我们仅把自由离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} ）看成是阳离子和阴离子，而 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等化合物则不是。这些分子——通常归之于“阴离子”——是带负电荷的络合物，因为它们是由一个带负电荷和一个带正电荷的部分构成。

络合物也不是以传统的方式，即以中心金属离子和配位体来定义的，而是当成由一个带负电荷和一个带正电荷的部分构成。因为，带正电荷部分的结合并不一定处于中心，而且它也不一定是金属离子。“配位体”的定义与习惯一致。

在 1.1.4.2 节（吸附作用）中，区别了基体吸附作用（matrix sorption）和表面吸附作用（surface sorption）。用这两个术语取代了习惯使用的术语：在矿物内部增长的“吸收（absorption）”和在外表层的“吸附（adsorption）”，因为旧的表达方式由于相似的拼写而经常引起混淆。

我们放弃传统的分类，因为它由于过分的简化而经常导致误解。所以，在络合物一节中，没有用离子电位或在周期表中的位置来对络合物的稳定性进行综合分类。

在德语区，逗号“,”用作小数位分隔符（例如 137,48），而点号“.”则用作较大数字中的千分位分隔符（例如 1.074.467,48）。在盎格鲁撒克逊语区则正好相反：1,074,467.48。尽管目前的程序和操作系统可以处理这一问题，但在转换时常带来更多的混乱，所以建议统一使用盎格鲁撒克逊语区的符号。这同样适用于 PHREEQC。出于该原因，在本书中使用盎格鲁撒克逊语区的符号。同时，建议所有 Windows 用户，对操作系统进行相应的调整，定义点号“.”为小数位分隔符，逗号“,”为千分位分隔符。

I.3 中文版序

水质对于人类健康和经济社会可持续发展的重要性与日俱增。水中无机和有机组分的测定是水化学研究的基础。然而, 化学分析通常只能提供元素的总含量, 而无法提供组分存在形态的信息。地下水地球化学模拟可能有助于解决这一问题。此外, 地下水地球化学模拟可用于计算相对于矿物的饱和指数, 求解水的混合比例, 模拟溶解、沉淀、吸附、阳离子交换、氧化还原、表面络合作用等水文地球化学过程, 以及进行逆向模拟。PHREEQC 还可以模拟反应动力学过程。因此, 地下水地球化学模拟已经成为科技人员从事水科学和水资源管理研究的基本工具。

本书得以在中国出版, 要感谢我的两位好友: 王焰新博士和朱义年博士。王教授在中国地质大学(武汉)工作, 是国际知名的水文地质和环境地质专家, 2004 年荣获了中国国家杰出青年科学基金; 朱博士在我的研究小组以博士后研究人员身份工作过一年, 现供职于桂林工学院。两位好友曾与我在中国和德国开展过紧密合作。他们慷慨相助, 将此书由德文译为中文, 对他们的辛勤劳动谨致谢忱!

希望本书的出版对于中国的地下水科学发展有所裨益, 欢迎对本书提出批评和改进意见。

Broder J. Merkel

德国 Freiberg 工业大学水文地质首席教授

2005 年 7 月 28 日

目 录

1 原理.....	1
1.1 平衡反应.....	1
1.1.1 绪论.....	1
1.1.2 热力学基础.....	5
1.1.2.1 质量作用定律.....	5
1.1.2.2 吉布斯 (Gibbs) 自由能.....	7
1.1.2.3 吉布斯 (Gibbs) 相律.....	8
1.1.2.4 活度.....	9
1.1.2.5 离子强度.....	11
1.1.2.6 活度系数的计算.....	11
1.1.2.6.1 离子离解理论.....	11
1.1.2.6.2 离子相互作用理论.....	14
1.1.2.7 离子离解与离子相互作用理论的比较.....	16
1.1.3 气相与液相界面上的相互作用.....	19
1.1.3.1 亨利 (Henry) 定律.....	19
1.1.4 固相与液相界面上的相互作用.....	21
1.1.4.1 溶解与沉淀.....	21
1.1.4.1.1 溶度积.....	21
1.1.4.1.2 饱和指数.....	23
1.1.4.1.3 边界矿物相.....	25
1.1.4.2 吸附作用.....	27
1.1.4.2.1 疏水 / 亲水物质.....	28
1.1.4.2.2 离子交换.....	28
1.1.4.2.3 吸附作用的数学表达方式.....	34
1.1.5 液相中的相互作用.....	38
1.1.5.1 络合作用.....	38
1.1.5.2 氧化还原作用.....	41
1.1.5.2.1 氧化还原电位的测定.....	41
1.1.5.2.2 氧化还原电位的计算.....	42

1.1.5.2.3 氧化还原平衡的优势场图解表示	46
1.1.5.2.4 氧化还原的缓冲剂	51
1.1.5.2.5 氧化还原反应的意义	52
1.2 反应动力学	55
1.2.1 不同化学过程的反应动力学	55
1.2.1.1 半衰期	55
1.2.1.2 矿物溶解的动力学	56
1.2.2 反应速度的计算	57
1.2.2.1 连续反应	58
1.2.2.2 平行反应	59
1.2.3 影响反应速度的因素	60
1.2.4 研究动力学控制反应的经验方法	61
1.3 物质的反应迁移	64
1.3.1 绪论	64
1.3.2 流动模型	64
1.3.3 迁移模型	65
1.3.3.1 基本概念	65
1.3.3.2 理想的迁移关系	67
1.3.3.3 实际的迁移关系	67
1.3.3.3.1 双孔隙度含水层中的交换作用	69
1.3.3.4 迁移模拟的数值方法	71
1.3.3.4.1 有限差分 / 有限单元法	71
1.3.3.4.2 耦合的方法	73
2 水文地球化学模拟程序	75
2.1 概述	75
2.1.1 地球化学运算法则	75
2.1.2 基于最小自由生成焓方法的程序	78
2.1.3 基于平衡常数方法的程序	78
2.1.3.1 PHREEQC	79
2.1.3.2 EQ3/6	80
2.1.3.3 PHREEQC 与 EQ3/6 的比较	81
2.1.4 热力学数据库	84
2.1.4.1 概述	84

2.1.4.2 热力学数据库的构成	87
2.1.5 模拟过程中的问题和误差来源	89
2.2 PHREEQC 的应用	94
2.2.1 PHREEQC 的视窗界面结构	94
2.2.1.1 输入 (Input)	94
2.2.1.2 数据库 (Database)	103
2.2.1.3 输出 (Output)	104
2.2.1.4 网格 (Grid)	105
2.2.1.5 曲线图 (Chart)	106
2.2.2 PHREEQC 模拟的入门实例	106
2.2.2.1 平衡反应	106
2.2.2.1.1 例 1: 标准输出——海水分析	106
2.2.2.1.2 例 2: 平衡反应——石膏溶解	109
2.2.2.2 动力学模拟的入门实例	111
2.2.2.2.1 动力学批次反应 (Batch Reaction)	112
2.2.2.2.2 PHREEQC 中的 Basic	115
2.2.2.3 物质反应——迁移模拟的入门实例	119
3 作业	125
3.1 平衡反应	126
3.1.1 地下水—岩石圈	126
3.1.1.1 标准输出—井水分析	126
3.1.1.2 石膏溶解的平衡反应	127
3.1.1.3 石膏溶解的不平衡反应	127
3.1.1.4 石膏在井水中溶解与温度的关系	127
3.1.1.5 石膏在蒸馏水中溶解与温度的关系	127
3.1.1.6 方解石溶解与温度和 CO_2 分压的关系	128
3.1.1.7 方解石与白云石的溶解	128
3.1.1.8 方解石在开放和封闭体系中溶解的比较	128
3.1.1.9 黄铁矿的风化	129
3.1.2 大气—地下水—岩石圈	131
3.1.2.1 土壤 CO_2 影响下的雨水	131
3.1.2.2 土壤中的缓冲体系	131
3.1.2.3 含硫热泉水的沉淀析出	131

3.1.2.4 岩溶溶洞中钟乳石的形成	132
3.1.2.5 蒸发作用	133
3.1.3 地下水	135
3.1.3.1 铁体系的 $pe-pH$ 图	135
3.1.3.2 在 C 或 S 存在条件下铁体系的 $Fe-pe-pH$ 图的变化	138
3.1.3.3 铀存在形态随 pH 值的变化	138
3.1.4 地下水的来源	139
3.1.4.1 泉水的来源	140
3.1.4.2 干旱地区古地下水的开采	141
3.1.4.3 盐水— / 淡水—界面	143
3.1.5 人类对地下水的利用	144
3.1.5.1 取样: EDTA 滴定测定 Ca	144
3.1.5.2 碳酸侵蚀	144
3.1.5.3 水的曝气处理——井水	145
3.1.5.4 水的曝气处理——含硫泉水	145
3.1.5.5 水的混合	146
3.1.6 地下水修复	147
3.1.6.1 甲醇对硝酸盐的还原	147
3.1.6.2 $Fe(0)$ —墙(障)	147
3.1.6.3 用石灰石来升高 pH 值	147
3.2 反应动力学	148
3.2.1 黄铁矿的风化	148
3.2.2 石英—长石的溶解	148
3.2.3 在氧化还原敏感元素 (Fe、As、U、Cu、Mn、S) 的 还原作用下, 地下含水层中有机物的降解	149
3.2.4 非饱和带中氚的衰减	150
3.3 物质的反应迁移	155
3.3.1 测渗计	155
3.3.2 岩溶泉水的出露	155
3.3.3 岩溶作用(裂隙侵蚀)	156
3.3.4 酸性矿坑水 pH 值的升高	157
3.3.5 原地浸取 (In situ leaching)	158
4 解答	161

4.1 平衡反应.....	161
4.1.1 地下水—岩石圈.....	161
4.1.1.1 标准输出—井水分析.....	161
4.1.1.2 石膏溶解的平衡反应.....	163
4.1.1.3 石膏溶解的不平衡反应.....	164
4.1.1.4 石膏在井水中溶解与温度的关系.....	164
4.1.1.5 石膏在蒸馏水中溶解与温度的关系.....	165
4.1.1.6 方解石溶解与温度和 CO_2 分压的关系.....	165
4.1.1.7 方解石与白云石的溶解.....	166
4.1.1.8 方解石在开放和封闭体系中溶解的比较.....	167
4.1.1.9 黄铁矿的风化.....	168
4.1.2 大气—地下水—岩石圈.....	170
4.1.2.1 土壤 CO_2 影响下的雨水.....	170
4.1.2.2 土壤中的缓冲体系.....	170
4.1.2.3 含硫热泉水的沉淀析出.....	170
4.1.2.4 岩溶溶洞中钟乳石的形成.....	171
4.1.2.5 蒸发作用.....	172
4.1.3 地下水.....	174
4.1.3.1 铁体系的 pe — pH 图.....	174
4.1.3.2 在 C 或 S 存在条件下铁体系的 Fe — pe — pH 图的变化.....	175
4.1.3.3 铀存在形态随 pH 值的变化.....	177
4.1.4 地下水的来源.....	179
4.1.4.1 泉水的来源.....	179
4.1.4.2 干旱地区古地下水的开采.....	179
4.1.4.3 盐水— / 淡水—界面.....	181
4.1.5 人类对地下水的利用.....	182
4.1.5.1 取样: EDTA 滴定测定 Ca.....	182
4.1.5.2 碳酸侵蚀.....	183
4.1.5.3 水的曝气处理——井水.....	183
4.1.5.4 水的曝气处理——含硫泉水.....	183
4.1.5.5 水的混合.....	185
4.1.6 地下水修复.....	187
4.1.6.1 甲醇对硝酸盐的还原.....	187
4.1.6.2 $\text{Fe}(0)$ —墙 (障).....	188

4.1.6.3 用石灰石来升高 pH 值	189
4.2 反应动力学	190
4.2.1 黄铁矿的风化	190
4.2.2 石英—长石的溶解	192
4.2.3 在氧化还原敏感元素 (Fe、As、U、Cu、Mn、S) 的 还原作用下, 地下含水层中有机物的降解	194
4.2.4 非饱和带中氟的衰减	197
4.3 物质的反应迁移	199
4.3.1 测渗计	199
4.3.2 岩溶泉水的出露	200
4.3.3 岩溶作用 (裂隙侵蚀)	201
4.3.4 酸性矿坑水 pH 值的升高	202
4.3.5 原地浸取 (In situ leaching)	204
参考文献	207
关键词索引 (德中文对照)	211

1 原理

1.1 平衡反应

1.1.1 绪论

水文地球化学的研究对象是控制水中水形态组分存在、分布和行为的化学过程。水形态组分包括所有溶解于水中的无机和有机组分。一方面，它们可能是严格意义上的自由阳离子和阴离子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 F^- ，另一方面可能为不同元素的化合物，即络合物（1.1.5.1 节）。络合物包括带负电荷的化合物，如 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} ；带正电荷的化合物，如 ZnOH^+ 、 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ 、 CaCl^+ ；零价的化合物，如 CaCO_3^0 、 FeSO_4^0 、 NaHCO_3^0 以及含有机配位体的络合物。表 1 概括了有关的无机化合物及其重要的存在形态。

表 1 水中部分无机组分及其重要形态

元素	
主要元素 (>5mg/L)	
钙 (Ca)	Ca^{2+} , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaSO_4^0 , CaHSO_4^+ , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2^0$, $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, CaCl^+ , CaCl_2^0 , CaF^+ , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, CaHPO_4^0 , CaNO_3^+ , $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$, CaPO_4^-
镁 (Mg)	Mg^{2+} , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgOH^+ , MgSO_4^0 , MgHSO_4^+
钠 (Na)	Na^+ , NaCO_3^- , NaHCO_3^0 , NaSO_4^- , NaHPO_4^- , NaF^0
钾 (K)	K^+ , KSO_4^- , KHPO_4^-
碳 (C)	HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, Me^ICO_3^- , $\text{Me}^I\text{HCO}_3^0$, $\text{Me}^{II}\text{CO}_3^0$, $\text{Me}^{II}\text{HCO}_3^+$, $\text{Me}^{III}\text{CO}_3^+$
硫 (S)	SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g/aq})}$, $\text{Me}^{(2)}\text{SO}_4^0$, $\text{Me}^{(2)}\text{HSO}_4^+$ 和其它带一个或多个金属的硫酸盐络合物
氯 (Cl)	Cl^- , CaCl^+ , CaCl_2^0 和其它带一个或多个金属的含 Cl 络合物
氮 (N)	NO_3^- , NO_2^- , $\text{NO}_{(\text{g/aq})}$, $\text{NO}_{2(\text{g/aq})}$, $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g/aq})}$, $\text{NH}_3_{(\text{g/aq})}$, $\text{HNO}_{2(\text{g/aq})}$, NH_4^+ , $\text{Me}^{II}\text{NO}_3^+$
硅 (Si)	H_4SiO_4^0 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, SiF_6^{2-} , $\text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+$

续表 1

元素	
主要元素 (0.1~5 mg/L)	
硼 (B)	$B(OH)_3^0$, $BF_2(OH)_2^-$, BF_3OH^- , BF_4^- , BH_4^- , BO_2^- , $BaB(OH)_4^+$
氟 (F)	F^- , AgF^0 , AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^- , AsO_3F^{2-} , $BF_2(OH)_2^-$, BF_3OH^- , BF_4^- , BaF^+ , CaF^+ , CuF^+ , FeF^+ , FeF^{2+} , FeF_2^+ , $H_2F_2^0$, $H_2PO_3F^0$, $HAsO_3F^-$, HF^0 , HF_2 , HPO_3F^- , MgF^+ , MnF^+ , NaF^0 , PO_3F^{2-} , PbF^+ , PbF_2^0 , $Sb(OH)_2F^0$, SiF_6^- , SnF^+ , SnF_2^0 , SnF_3^- , SrF^+ , ThF^{3+} , ThF_2^{2+} , ThF_3^+ , ThF_4^0 , UF^{3+} , UF_2^{2+} , UF_3^+ , UF_4^0 , UF_5^- , UF_6^{2-} , UO_2F^+ , $UO_2F_2^0$, $UO_2F_3^-$, $UO_2F_4^{2-}$, ZnF^+
铁 (Fe)	Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3^-$, $FeSO_4^0$, $FeH_2PO_4^+$, $Fe(OH)_2^0$, $FeHPO_4^0$, $Fe(HS)_2^0$, $Fe(HS)_3^-$, $FeOH^{2+}$, $FeHPO_4^+$, $FeSO_4^+$, $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3^0$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^0$, $Fe(OH)_4^-$, $FeH_2PO_4^{2+}$, FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3^0 , $Fe(SO_4)_2^-$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$
锶 (Sr)	Sr^{2+} , $SrCO_3^0$, $SrHCO_3^+$, $SrOH^+$, $SrSO_4^0$
微量元素 (<0.1 mg/L)	
锂 (Li)	Li^+ , $LiSO_4^-$, $LiOH^0$, $LiCl^0$, $LiCH_3COO^0$, $Li(CH_3COO)_2^-$
铍 (Be)	BeO_2^{2-} , $Be(CH_3COO)_2^0$, $BeCH_3COO^+$
铝 (Al)	Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)^{+}$, $Al(OH)_4^-$, AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^- , $AlSO_4^+$, $Al(SO_4)_2^-$, $Al(OH)_3^0$
磷 (P)	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $H_3PO_4^0$, $MgPO_4^-$, $MgHPO_4^0$, $MgH_2PO_4^+$ (dito Ca, Fe^{II}), $NaHPO_4^-$, $KHPO_4^-$, $Fe^{III}H_2PO_4^{2+}$, $UHPO_4^{2+}$, $U(HPO_4)_2^0$, $U(HPO_4)_3^{2-}$, $U(HPO_4)_4^{4-}$, $UO_2HPO_4^0$, $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$, $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2^0$, $UO_2(H_2PO_4)_3^-$, $CrH_2PO_4^{2+}$, $CrO_3H_2PO_4^-$, $CrO_3HPO_4^{2-}$
铬 (Cr)	Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$, $Cr(OH)_4^-$, CrO_2^- , $CrBr^{2+}$, $CrCl^{2+}$, $CrCl_2^+$, $CrOHCl_2^0$, CrF^{2+} , CrI^{2+} , $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(NH_3)_5OH^{2+}$, $Cr(NH_3)_4(OH)_2^+$, $Cr(NH_3)_6Br^{2+}$, $CrNO_3^{2+}$, $CrH_2PO_4^{2+}$, $CrSO_4^+$, $CrOHSO_4^0$, $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2^0$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, $H_2CrO_4^0$, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_3Cl^- , $CrO_3H_2PO_4^-$, $CrO_3HPO_4^{2-}$, $CrO_3SO_4^{2-}$, $NaCrO_4^-$, $KCrO_4^-$
锰 (Mn)	Mn^{2+} , $MnCl^+$, $MnCl_2^0$, $MnCl_3^-$, $MnOH^+$, $Mn(OH)_3^-$, MnF^+ , $MnSO_4^0$, $Mn(NO_3)_2^0$, $MnHCO_3^+$
钴 (Co)	Co^{3+} , $Co(OH)_2^0$, $Co(OH)_4^-$, $Co_4(OH)_4^{4+}$, $Co_2(OH)_3^+$, $Co(CH_3COO)^+$, $Co(CH_3COO)_2^0$, $Co(CH_3COO)_3^-$, $CoCl^+$, $CoHS^+$, $Co(HS)_2^0$, $CoNO_3^+$, $CoBr_2^0$, CoI_2^0 , $CoS_2O_3^0$, $CoSO_4^0$, $CoSeO_4^0$
镍 (Ni)	Ni^{2+} , $Ni(CH_3COO)_2^0$, $Ni(CH_3COO)_3^-$, $Ni(NH_3)_2^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NO_3)_2^0$, $Ni(OH)_2^0$, $Ni(OH)_3^-$, Ni_2OH^{3+} , $Ni_4(OH)_4^{4+}$, $NiBr^+$, $Ni(CH_3COO)^+$, $NiCl^+$, $NiHP_2O_7^-$, $NiNO_3^+$, $NiP_2O_7^{2-}$, $NiSO_4^0$, $NiSeO_4^0$
银 (Ag)	Ag^+ , $Ag(CH_3COO)_2^-$, $Ag(CO_3)_2^{2-}$, $Ag(CH_3COO)^0$, $AgCO_3^-$, $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$, AgF^0 , $AgNO_3^0$

续表 1

铜 (Cu)	Cu^+ , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , $\text{Cu}(\text{S}_4)_2^{3-}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CuCl^+ , CuCl_2^0 , CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , CuF^+ , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, CuSO_4^0 , $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$, CuHCO_3^+
锌 (Zn)	Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnCl_2^0 , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , ZnF^+ , ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, ZnOHCl^0 , $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, ZnSO_4^0 , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, ZnBr^+ , ZnBr_2^0 , ZnI^+ , ZnI_2^0 , ZnHCO_3^+ , ZnCO_3^0 , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
砷 (As)	H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HASO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , H_4AsO_3^+ , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{AsO}_3\text{F}^{2-}$, HASO_3F^-
硒 (Se)	Se^{2-} , HSe^- , H_2Se^0 , MnSe^0 , Ag_2Se^0 , $\text{AgOH}(\text{Se})_2^{4-}$, HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , H_2SeO_3^0 , FeHSeO_3^{2+} , AgSeO_3^- , $\text{Ag}(\text{SeO}_3)_2^{3-}$, $\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2^{2-}$, SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , MnSeO_4^0 , NiSeO_4^0 , CdSeO_4^0 , ZnSeO_4^0 , $\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2^{2-}$
溴 (Br)	Br^- , ZnBr^+ , ZnBr_2^0 , CdBr^+ , CdBr_2^0 , PbBr^+ , PbBr_2^0 , NiBr^+ , AgBr^0 , AgBr_2^- , AgBr_3^{2-} (以及 Tl-, Hg- 和 Cr-络合物)
钼 (Mo)	Mo^{6+} , H_2MoO_4^0 , HMoO_4^- and MoO_4^{2-} , $\text{Mo}(\text{OH})_6^0$, $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$, MoO_2^{2+} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-}
镉 (Cd)	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdF^+ , CdF_2^0 , $\text{Cd}(\text{CO}_3)_3^{4-}$, CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, CdOHCl^0 , CdNO_3^+ , CdSO_4^0 , CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2^0$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$, CdBr^+ , CdBr_2^0 , CdI^+ , CdI_2^0 , CdHCO_3^+ , CdCO_3^0 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$
锑 (Sb)	$\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, HSbO_2^0 , SbOF^0 , $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{F}^0$, SbO^+ , SbO_2^- , $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, SbO_3^- , SbO_2^+ , $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$
钡 (Ba)	Ba^{2+} , BaOH^+ , BaCO_3^0 , BaHCO_3^+ , BaNO_3^- , BaF^- , BaCl^+ , BaSO_4^0 , $\text{BaB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2^0$
汞 (Hg)	Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, HgBr^+ , HgBr_2^0 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , HgBrCl^0 , HgBrI^0 , HgBrI_3^{2-} , $\text{HgBr}_2\text{I}_2^{2-}$, $\text{HgBr}_3\text{I}^{2-}$, HgBrOH^0 , HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgClI^0 , HgClOH^0 , HgF^+ , HgI^+ , HgI_2^0 , HgI_3^- , HgI_4^{2-} , HgNH_3^{2+} , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, HgNO_3^+ , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2^0$, HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, HgS_2^{2-} , $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, HgSO_4^0
铊 (Tl)	Tl^+ , $\text{Tl}(\text{OH})_3^0$, TlOH^0 , TlF^0 , TlCl^0 , TlCl_2^- , TlBr^0 , TlBr_2^- , TlBrCl^- , TlI^0 , TlI_2^- , TlIBr^- , TlISO_4^- , TlNO_3^0 , TlNO_2^0 , TIHS^0 , TI_2HS^+ , $\text{TI}_2\text{OH}(\text{HS})_2^{2-}$, $\text{TI}_2(\text{OH})_2(\text{HS})_2^{2-}$, TI^{3+} , TlOH^{2+} , $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$, $\text{Tl}(\text{OH})_4^-$, TlCl^{2+} , TlCl_2^+ , TlCl_3^0 , TlCl_4^- , TlBr^{2+} , TlBr_2^+ , TlBr_3^0 , TlBr_4^- , TlI_4^- , TlNO_3^{2+} , TlOHCl^+
铅 (Pb)	Pb^{2+} , PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbF^+ , PbF_2^0 , PbF_3^- , PbF_4^{2-} , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, PbNO_3^+ , PbSO_4^0 , $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$, $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, PbBr^+ , PbBr_2^0 , PbI^+ , PbI_2^0 , PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, PbHCO_3^+

续表 1

钍 (Th)	Th^{4+} , $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Th}(\text{OH})_4^0$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_4^{4-}$, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$, ThCl^{3+} , ThCl_2^{2+} , ThCl_3^+ , ThCl_4^0 , ThF^{3+} , ThF_2^{2+} , ThF_3^+ , ThF_4^0 , $\text{ThH}_2\text{PO}_4^{3+}$, $\text{ThH}_3\text{PO}_4^{4+}$, ThHPO_4^{2+} , ThOH^{3+} , ThSO_4^{2+}
镭 (Ra)	Ra^{2+} , RaOH^+ , RaCl^+ , RaCO_3^0 , RaHCO_3^+ , RaSO_4^0 , $\text{RaCH}_3\text{COO}^+$
铀 (U)	U^{4+} , UOH^{3+} , $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_3^+$, $\text{U}(\text{OH})_4^0$, $\text{U}(\text{OH})_5^-$, $\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$, UF^{3+} , UF_2^{2+} , UF_3^+ , UF_4^0 , UF_5^- , UF_6^{2-} , UCI^{3+} , USO_4^{2+} , $\text{U}(\text{SO}_4)_2^0$, UHPO_4^{2+} , $\text{U}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$, UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, UO_2^{2+} , UO_2F^+ , UO_2F_2^0 , UO_2F_3^- , $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$, UO_2Cl^+ , UO_2SO_4^0 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{HPO}_4^0$, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^0$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$, $\text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+$

除了无机组分外, 水中有机组分 (表 2) 和生物组分 (表 3) 对于水的性质亦有着重要意义。

表 2 水中有机组分

物质	地质成因	人为因素	典型的浓度范围
腐殖质	+	—	mg/L
脂肪族的 C: 石油、燃料	+	+	mg/L
酚类	+	+	mg/L
BTEX (苯、甲苯、乙苯、二甲苯)	(+)	+	$\mu\text{g/L}$
PAHs (多环芳烃类碳氢化合物)	(+)	+	$\mu\text{g/L}$
PCBs (多氯联苯)	—	+	$\mu\text{g/L}$
DNAPLs (高密度非水相液体)	(+)	+	$\mu\text{g/L}$
CFC's (氟氯化碳)	—	+	ng/L
二氧(杂)芑、呋喃	(+)	+	pg/L
杀虫剂	(+)	+	ng/L
激素	(+)	+	pg/L
药物	—	+	pg/L

(括号中的“+”代表“可能由地质成因引起的痕量组分”, 其典型的浓度范围仅仅是一个线索)