

高等学校教材

Environmental Chemistry

环境化学

王凯雄 胡勤海 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

环境化学

王凯雄 胡勤海 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/王凯雄, 胡勤海主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 3
高等学校教材
ISBN 7-5025-8466-8

I. 环… II. ①王…②胡… III. 环境化学-高等学校-教材 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 025636 号

高等学校教材

环境化学

王凯雄 胡勤海 主编

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 顾淑云

封面设计: 胡艳伟

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 421 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8466-8

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

无论是人类面临的几大问题，还是世界科学的前沿交叉领域，环境问题和环境科学都在其中。环境化学随着人类社会的发展相继产生的各种环境污染问题而产生，并迅速发展，它是环境科学的核心组成部分，亦已成为化学学科的重要分支。的确如此，一切生物都打上了环境的烙印，环境的退化，其严重性不言而喻；中国既要发展，又要保护环境，其艰难性不言而喻；环境化学或可挽狂澜于一旦，其责任重大也不言而喻。作为一位从事环境化学科研与教学的教师，我一直在这样思考并自勉。

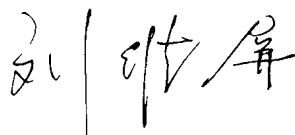
环境化学的发展历史不长，但由于环境问题的复杂性而使得其学科体系涉及面广而内容庞杂。在国内高校环境相关专业的课程设置中，环境化学均为必修课。但环境化学亦是学生较难理解和掌握的课程之一。浙江大学王凯雄教授连续在一线从事与环境化学相关的教学与科研工作 20 余年。其间，他曾在美国加州大学洛杉矶分校（UCLA）进修，亲听了许多国际一流环境化学家的课程，如 Dr. W. H. Glaze 讲授的《环境化学》和 Dr. J. M. Wood 讲授的《环境生物化学》等。回国后，他将许多前沿的知识注入了他讲授的课程。这本书是他与他的同事们的教学经验总结。我通读了该书，感到有如下特色：

1) 系统性强。以前的《环境化学》通常以环境要素为经，各要素的环境问题为纬。而这本书紧紧抓住化学原理为主线，从而展开对与环境问题有关的知识及其应用的论述。这使得教材结构更显紧凑。

2) 强调基础。由浅入深、从基础到应用的写法贯穿于全书。例如，化学动力学一节，先是深入浅出地介绍其基本原理，然后引出在环境化学中有重要影响的米氏方程、Monod 公式和 Streeter-Phelps 模式等。

3) 简明实用。本书并没有追求面面俱到，而是强调基本概念、基本原理及其应用。书中涵盖了重要的公式、化学反应方程和图表，并列有不少例题和精选的习题。书后的索引列出了那些学生需要知道或读者希望了解的术语，以便于学生复习和读者查询。

总之，本书内容丰富、条理清楚，涉及学科领域面广，论述具有一定深度。是一本大学本科环境科学、环境工程及相关专业的好教科书。很高兴看到本书出版，相信本书的出版有助于环境化学教学的百花齐放和教学水平的提高，对从事环境化学研究工作的同志亦有所裨益。



2006 年 2 月

前 言

最近二三十年来,随着人们对环境保护的重视,环境科学得到了迅速发展。作为环境科学的核心内容,环境化学自然也产生了很大的变化。现在环境化学的内容已变得十分庞杂,除了化学本身,还涉及数学、物理、生物、地学、气象、毒理、工程、信息等,因此要编写一本好的环境化学教材实属不易。

本书试图通过牢牢抓住化学原理的主线,简明阐述环境化学有关的基本概念和基本原理,并尽可能多地将这些基本理论与实际环境污染与控制应用相联系,使读者较系统地了解环境化学的主要理论基础及其实际应用,以从容面对在环境化学领域中日益扩展的研究成果。

本书共分为5章。第1章绪论;第2章水环境化学,包括天然水的组成与性质、化学平衡、化学动力学、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学、相间作用、水污染、水处理等;第3章大气环境化学,包括天然大气的环境特征与化学组成、大气光化学、气溶胶化学、酸沉降化学、平流层化学、温室效应与全球气候变化、大气污染防治应用等;第4章土壤环境化学,包括土壤的形成与组成、土壤的基本性能、水土流失、土壤污染、土壤污染防治及修复等;第5章环境生物化学,包括生物化学基础、毒理化学基础、污染物的生物积累与转化、污染物的化学毒性等。本书内容丰富、条理清楚,力求系统完整、简明实用。本书可作为大学本科环境科学、环境工程及相关专业的教科书,也可供从事环境保护、城乡建设、食品安全等行业的教学、科研、工程和管理人员参考。

全书由王凯雄组稿,第1、2章由王凯雄编写,第3章由胡勤海编写,第4章由李立编写,第5章由刘惠君编写,最后由王凯雄、胡勤海统稿并审阅。本书在编写过程中得到朱利中教授的鼓励和许利君、杜莉珍、叶荣民、詹秀明的帮助,在此表示衷心感谢。限于作者水平,书中一定还存在不少纰漏之处,恳请读者不吝指正。

王凯雄 胡勤海

2006年元月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 我们面临的世界	1
1.2 人与环境	1
1.3 什么是环境化学	2
1.4 环境化学的基本内容	3
1.5 环境化学研究	4
第 2 章 水环境化学	6
2.1 水的组成与性质 (The Composition and Properties of Water)	6
2.2 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	13
2.3 化学动力学 (Chemical Kinetics)	18
2.4 酸碱化学 (Acid-base Chemistry)	24
2.5 配位化学 (Coordination Chemistry)	44
2.6 氧化还原化学 (Oxidation and Reduction Chemistry)	56
2.7 相间作用 (Phase Interactions)	78
2.8 水污染 (Water Pollution)	95
2.9 水处理 (Water Treatment)	100
习题	103
第 3 章 大气环境化学	106
3.1 大气环境化学概述 (Introduction of Atmospheric Environmental Chemistry)	106
3.2 天然大气环境特征及化学组成 (Environmental Characteristics and Chemical Components of Natural Atmosphere)	107
3.3 大气光化学反应 (Photochemical Reaction in Atmosphere)	120
3.4 气溶胶化学 (Chemistry of Aerosol)	133
3.5 酸沉降化学 (Chemistry of Acid Precipitation)	141
3.6 平流层化学 (Chemistry of Stratosphere)	146
3.7 大气污染的控制化学 (Controlling Chemistry of Air Pollution)	154
习题	160
第 4 章 土壤环境化学	162
4.1 土壤的形成和组成 (Formation of Soil and its Composition)	162

4.2 土壤的基本性能 (Basic Capability of Soil)	165
4.3 水土流失 (Water and Soil Loss)	173
4.4 土壤污染 (The Pollution of Soil)	175
4.5 土壤污染防治及其修复 (Soil Pollution Prevention and Remediation)	191
习题	194
第 5 章 环境生物化学	195
5.1 生物化学基础 (Basis of Biochemistry)	195
5.2 毒理化学基础 (Basis of Toxicological Chemistry)	203
5.3 污染物的生物积累与生物转化 (Bio-accumulation and Bio-transformation of Pollutants)	216
5.4 污染物的化学毒性 (Chemical Toxicity of Pollutants)	236
习题	255
参考文献	257
索引	258

第1章

绪 论

1.1 我们面临的世界

当你漫步于西湖边，或登高在天目山中，那美丽的景色、新鲜的空气和清甜的泉水会令你感到：我们生活的世界是多么美好！

然而这一切却受到了人类活动的极大干扰。为了得到短期农作物的高产，人们过度砍伐森林而耕作，结果使土壤流失、土地肥力下降。在许多工业地区，由于河流、湖泊和地下水遭到严重污染，已难觅清洁的饮用水源。光化学烟雾使著名的巴黎埃菲尔铁塔时隐时现，城市空气的污浊使意大利米兰的警察有时需戴口罩指挥交通。

世界上曾发生过无数起严重的公害事件，最著名的有：比利时马斯河谷工业区烟雾事件、美国多诺拉工业区烟雾事件、美国洛杉矶光化学烟雾事件、英国伦敦烟雾事件、日本水俣病事件、日本骨痛病事件、日本四日市哮喘事件、日本米糠油事件、伊拉克汞污染事件、印度博帕尔农药厂泄漏事件、前苏联切尔诺贝利核电站泄漏事件、莱茵河污染事件、比利时二噁英污染事件等。国内污染事件也频繁发生，正在本书即将完稿之际（2005年末），就发生了松花江苯类化合物污染和北江韶关段镉污染两起严重的污染事件。

当今世界环境问题具有以下特点：生态环境的破坏已经产生了严重的后果；新的环境污染公害事件仍继续不断地产生；缺少有效的污染控制方法；一些环境问题的作用机理还不是很清楚；虽然环境问题已受到世界各国政府和人民的关注，但环境污染还远没有得到控制。

要保护我们的环境，解决棘手的环境问题，无疑科学与技术将起到关键的作用。人类只有具备强烈环境意识并合理应用环境科学与技术，才能使全人类在这个只有有限资源的地球上生存下来。

1.2 人与环境

人与环境的关系见图 1-1。人类从环境中获取空气、水、矿产资源、食品等，而向环境排放废气、废水、固体废弃物和有毒有害物质。人类活动同时也影响着大气圈、水圈、地圈和生物圈之间的物质交换。例如，人类活动使温室气体增加，从而引起全球气候变化，进而引发各种灾害。因此，人类必须改变破坏环境的坏习惯，逐渐养成与环境友好相处的好习惯。

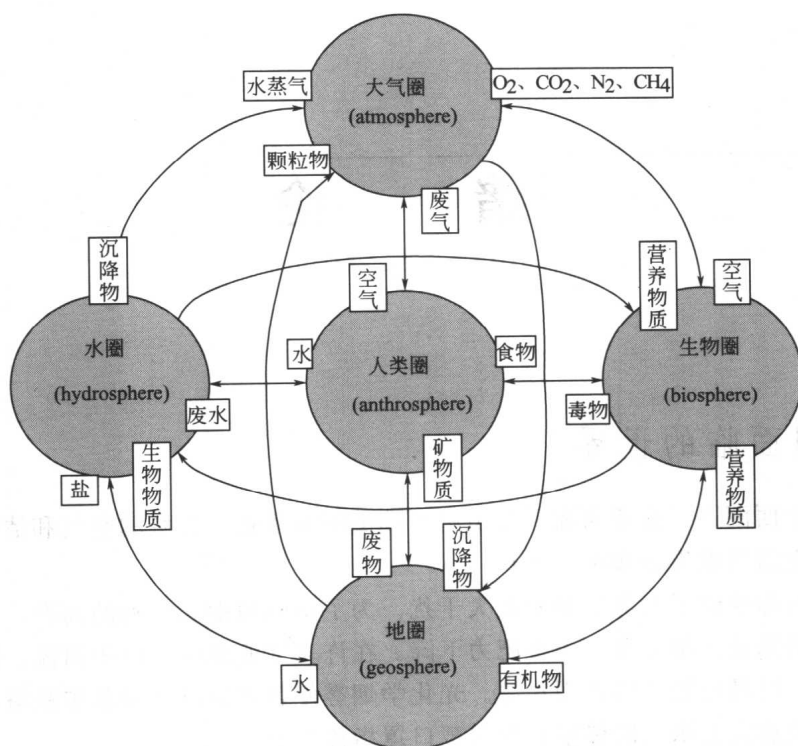


图 1-1 人与环境及各环境圈间的主要物质交换示意图

1.3 什么是环境化学

环境化学是环境科学的核心组成部分，它涉及面十分广泛。高到研究氟里昂在平流层中与臭氧的反应，低到分析多氯联苯在海洋底泥中的累积；大到了解碳、氮等元素在全球的循环，小到钻研有毒有害污染物对生物体和人体基因的影响。一个较完整的定义是：环境化学是研究水、大气、土壤和生物环境中化学物质的来源、反应、迁移、效应和归宿，以及人类活动对这些过程影响的科学。简单地说，环境化学是以化学原理为基础，研究环境污染及其控制的科学。

环境化学与我们以前学过的化学有所不同，它研究自然体系比“纯”化学更复杂。同学们，可能会发现，在环境化学中有些概念较模糊，常常对于一个环境化学的问题会找不到简单的答案。但随着知识的不断积累和发展，将能够对环境体系的行为作出合理的推断。

由于环境中污染物的性质复杂、含量很低，为了研究环境化学问题，需要有好的分析化学手段，常常要求分析方法达到很低的检出限。因此环境分析化学是环境化学的基础和重要组成部分（一般都另外设置“环境监测”课程）。但是，企图靠投入大量的人力、物力（包括昂贵的仪器）监测环境中每一种可能的污染物的行踪来达到控制环境污染的目的并不是明智的。我们可以更聪明一些，应该将对环境中化学物质的性质和行为的理解尽可能多地应用于解决环境问题。

1.4 环境化学的基本内容

环境化学的基本内容，根据环境要素分，一般可分为水环境化学、大气环境化学、土壤环境化学和环境生物化学；根据学科细分，又可分为环境分析化学、环境污染化学和环境污染控制化学等。

美国环境化学家 Stanley E. Manahan 编著的“环境化学”（第 7 版）一书，是目前同类教科书中内容涵盖面最为广泛的教材，全书共分 27 章，它们是：

- ① 环境科学技术与化学；
- ② 人、工业生态系统与环境化学；
- ③ 水化学基础；
- ④ 氧化还原；
- ⑤ 相间作用；
- ⑥ 水生微生物的生物化学；
- ⑦ 水污染；
- ⑧ 水处理；
- ⑨ 大气层与大气化学；
- ⑩ 大气中的颗粒物；
- ⑪ 大气无机气体污染物；
- ⑫ 大气有机污染物；
- ⑬ 光化学烟雾；
- ⑭ 温室效应、酸雨和臭氧层破坏；
- ⑮ 地圈与地球化学；
- ⑯ 土壤环境化学；
- ⑰ 工业生态原理；
- ⑱ 工业生态、资源和能源；
- ⑲ 有害废物的性质、来源和环境化学；
- ⑳ 工业生态中废物的最少化、利用和处理；
- ㉑ 环境生物化学；
- ㉒ 毒理化学；
- ㉓ 化学物质的毒理化学；
- ㉔ 水与废水的化学分析；
- ㉕ 废物与固体的分析；
- ㉖ 空气与气体的分析；
- ㉗ 生物材料的分析。

国内较有影响的环境化学教科书有多种，它们以戴树桂主编的“环境化学”为代表。它们对“环境化学”学科的发展和教材建设做出了重要贡献。但环境化学涉及的内容十分广泛庞杂，各种教科书的侧重点有较大的不同。

本书希望通过牢牢抓住化学原理的主线，简明阐述环境化学的基本内容，以使读者从容面对环境化学领域中日益扩展的研究成果。

1.5 环境化学研究

1.5.1 环境化学的研究方法

环境化学的研究方法主要有现场实地研究和实验室模拟研究两种。例如,研究环境污染的状况必须进行实地调查、监测和研究,而研究污染物的迁移转化规律则可以在实验室通过模拟实际环境情况进行研究。这两种研究方法常常是相辅相成的。现场实地研究需要实验室模拟研究的配合,而实验室模拟研究需要现场实地研究的证实。

环境化学研究中涉及的技术主要有:样品采集技术、样品前处理技术、仪器分析技术、等温吸附实验技术、化学质量平衡方法、化学动力学实验技术、生物技术、工程技术和计算机辅助技术等。

1.5.2 环境化学研究的发展趋势

环境化学研究的发展趋势突出地体现在以下几个方面。

(1) 全球综合研究 如温室气体效应研究,将综合各国越来越多的研究成果,通过阐明全球碳循环和氮循环的变化来研究全球气候变化等问题。其他如臭氧层破坏、海洋污染等问题都需要大量的国际合作研究和全球综合研究。

(2) 原位修复研究 如土壤重金属或有机物污染,通过生物技术或电化学氧化还原技术等,使土壤污染得以修复。其他如地表水氮磷污染的修复、地下水有机污染的修复等都是原位修复研究的重要课题。

(3) 生态毒理研究 如内分泌干扰物对生物和人体健康的影响等。生态毒理研究越来越受到人们的重视,一方面因为与人体健康直接有关,另一方面也与生物技术的迅速发展有关。

(4) 实用技术研究 如室内污染清洁技术研究。实用技术研究包括清洁生产关键技术研究、高效低成本的三废治理技术研究和废物资源化技术研究等。

(5) 相关理论研究 如为什么苏丹红1号具有致癌作用,而其他大部分偶氮染料却没有?与环境化学有关的理论研究应包括化学理论在实际环境中的修正研究、构效关系研究和数学模型研究等。

1.5.3 有关杂志介绍

《Nature》(英国《自然》杂志)和《Science》(美国《科学》杂志)是国际著名的两本周刊杂志,登载自然科学领域中最新的有重要意义的创新成果,其中有不少与环境科学有关的文章。

《Environmental Science and Technology》(美国《环境科学与技术》杂志)是国际上在环境科学与工程领域中的权威杂志,半月刊,影响因子较高。其他有代表性的相关国际杂志有《Water Research》(《水研究》)、《Atmospheric Environment》(《大气环境》)、《Chemosphere》(《化学圈》)、《Journal of Chemical Ecology》(《化学生态杂志》)等。值得关注的还有《Advances of Environmental Research》(《环境研究进展》)、《Journal of Cleaner Production》(《清洁生产杂志》)、《Global Environmental Change》(《全球环境变化》)等。由中国

科学院生态环境研究中心主办的《Journal of Environmental Sciences China》(《英文版环境科学学报》)和由中科院南京土壤研究所主办的《Pedosphere》(《土壤圈》)在国际上也有一定影响。

国内重要的与环境化学相关的杂志有《环境科学学报》、《中国环境科学》、《环境科学》、《农业环境科学学报》、《环境化学》等。另外还有《中国环境监测》、《环境科学研究》、《环境科学与技术》、《环境污染与防治》、《环境工程》、《环境保护》、《化工环保》、《应用与环境生物学报》、《环境污染治理技术与设备》、《水处理技术》、《海洋环境科学》、《环境科学动态》等。此外,要特别提一下《环境科学文摘》,这是一份双月刊杂志,主要栏目包括:环境科学一般问题、环境科学基础理论、社会与环境、环境保护管理、环境污染及其防治、废物处理与综合利用。该杂志反映国内外最新研究成果,提供摘要和出处,信息量大。

第 2 章

水环境化学

2.1 水的组成与性质 (The Composition and Properties of Water)

2.1.1 自然界水的分布 (Water distribution in nature)

地球表面 70%覆盖着水。水的总体积约为 $1.36 \times 10^9 \text{ km}^3$ ，其中海水占 97.3%，淡水（包括冰川、地下水、湖泊、河流等）占 2.7%。水的具体分布列于表 2-1。

表 2-1 自然界水的分布

水 源	水量/ Mm^3	水 源	水量/ Mm^3	水 源	水量/ Mm^3
海洋	1.3×10^{12}	淡水湖泊	1.3×10^8	大气	1.3×10^7
冰川与高山积雪	2.9×10^{10}	咸水湖与内海	1.0×10^8	河流	1.3×10^6
深层地下水	8.4×10^9	浅层地下水	6.7×10^7	生物体	1.3×10^5

我国水资源并不丰富，按人均计仅为世界人均占有量的 1/4，且时空分布也不均匀。

2.1.2 水的循环

在太阳能和地球表面热能的作用下，地球上的水不断被蒸发成为水蒸气，进入大气。水蒸气遇冷又凝聚成水，在重力的作用下，以降水的形式落到地面，这个周而复始的过程称为水的循环 (water cycle)。水的循环示意图见图 2-1。

从水的循环中，可看到水圈与岩石圈（土地）、大气圈、生物圈有着密切的联系，而人类活动同时影响着它们。例如，当人们将森林、草地转变为农田或过度耕种而使植被减少，这时通过植物蒸发的水分减少了，并进而影响微气候。同时，增加了水的地表径流，使水土流失加重和水中淤泥的积累增多，也可能造成水体中营养物质增多，这将影响水体的化学和生物学特性。

2.1.3 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)

水具有很多共同的特性，没有这些特性，生命将不可能存在。水对许多物质来说是一种很好的溶剂，又是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。水具有很高的介电常数，比任何其他纯液体高。因此，绝大部分离子化合物可以在水中电离。除了液氨，水的比热容比任何其他液体和固体高，为 $4.1840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。因此，需要较多的热量才能改变水的温度，水可以起到稳定周围地区气温的作用，同时可保护水体中水生生物免受由于温度急剧

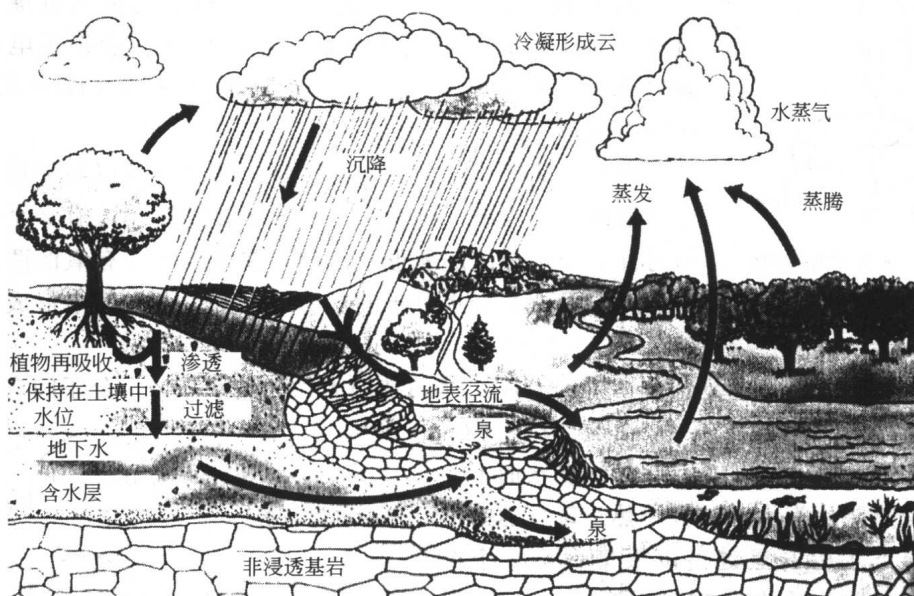


图 2-1 水的循环示意图

变化而造成的伤害。水的汽化热很高，为 $2.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (20°C)，这也是稳定水体温度和周围地区气温的因素。它还对水体与大气之间热量与水蒸气的转化产生影响。水在 4°C 时密度最大，因而，冰能浮在水面上，大的水体一般不会全部冰冻成固体。此外，湖泊中垂直方向的循环由于密度的不同而受到一定的限制。水具有突出的界面特性，除汞以外，水的表面张力最大，达到 $7.3 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ ，而其他液体大多在 $(2.0 \sim 5.0) \times 10^{-2} \text{ N/m}$ ，水的这种特性对各种物理化学过程和机体生命活动都有显著的影响。以上水的特性及其意义归纳于表 2-2。

表 2-2 水的重要性质及其意义

性 质	作用 和 意义
优良的溶剂	输送营养物质和排泄物,使水介质中的生物学过程成为可能
介电常数比任何一种纯液体都高	离子型物质具高溶解性,在溶液里这些物质易电离
表面张力比任何其他液体都高(除汞外)	生理学上的控制因素,控制水的滴落和表面现象
无色,能透过可见光和紫外光的长波部分	使光合作用要求的光能达到水体相当的深度
在 4°C 时液体密度最大	冰浮于水,使垂直循环只在限定的分层水体里进行
汽化热比任何其他物质都高	决定大气和水体之间热和水分子的转移
比热容比任何其他液体(除液氨外)都高	对生物的体温和地理区域的气温起稳定作用

2.1.4 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)

水的分子结构如图 2-2 所示。

在 H_2O 分子中的三个原子核呈等腰三角形排列，据对水蒸气分子的测定， $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 所夹键角为 105° ， $\text{O}-\text{H}$ 距离为 0.096nm ， $\text{H}-\text{H}$ 距离为 0.514nm 。氧原子外层电子

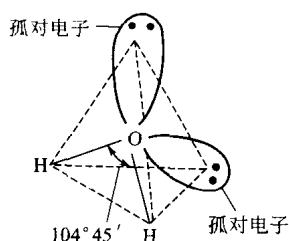


图 2-2 水分子结构图

($2s^2 2p^4$) 经杂化与 2 个氢原子的 2 个电子构成共价键及两对孤对电子。 H_2O 是极性分子, 在 2 个氢原子一边带正电, 在氧一侧带负电, 水分子的偶极矩很大, 为 $1.84D$ ($1D = 3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$)。

水分子间形成很强的氢键。每个水分子可以与邻近的 4 个水分子形成 4 个氢键。因为每个水分子在正极一方有 2 个氢核, 可与另外 2 个水分子的氧形成氢键, 在负极一方有氧的两对孤对电子, 可与另外 2 个水分子的氢形成氢键。水在冰中形成的氢键如图 2-3 所示。

冰的水分子间氢键达到饱和, 排列有序。冰的结构为六方晶系晶格, 分子间有较大的空隙。在不同温度压力条件下, 冰的结构可以有 13 种相变。普通冰的密度为 $0.92g/cm^3$, 因此能浮在水面上。

当冰受热融化为水时, 分子热运动增强, 使一部分氢键解体。在常温下水中的氢键可以聚集到 100 个 H_2O 分子左右。气态水大多是单分子, 间或有二聚体, 很少有三聚体。

水的各种异常特性均可由其结构来说明。由于水分子具有很强的极性和分子间能形成氢键, 分子间作用力较强, 其内聚力很大, 因此使水的熔点、沸点高, 比热容大, 汽化热和熔化热高, 表面张力大。水的温度体积效应异常是由于温度变化时, 其分子结构随之改变。冰融化为水后, 温度升高时有两种过程影响其体积和密度: 一种是正常的热运动增加, 使体积膨胀, 密度减少; 另一种是氢键解体, 一部分水分子填充至晶体的空隙中去, 使体积缩小, 密度增大。在 $0 \sim 4^\circ C$ 之间, 后一过程占优势, 因而有异常现象。在 $4^\circ C$ 以上, 前一过程占有优势, 表现正常的趋势。

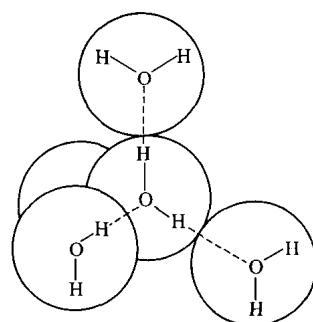


图 2-3 在冰中, 每个水分子与邻近的 4 个水分子形成氢键, 构成空间四面体结构 (虚线代表氢键)

2.1.5 天然水的组成 (Components of natural water)

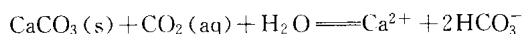
天然水的组成, 根据其存在形态可分为三大类, 即悬浮物质、胶体物质和溶解物质, 见表 2-3。

表 2-3 天然水的组成

分类	主要物质
悬浮物质	细菌、藻类及原生动物; 泥沙、黏土等颗粒物
胶体物质	硅、铝、铁的水合氧化物胶体物质; 黏土矿物胶体物质; 腐殖质等有机高分子化合物
溶解物质	氧、二氧化碳、硫化氢、氮等溶解气体; 钙、镁、钠、铁、锰等离子的卤化物、碳酸盐、硫酸盐等盐类; 其他可溶性有机物

关于悬浮物质、胶体物质和溶解物质在相间作用一节中将有较多的叙述。

在无机盐类中, 对于大多数天然水系, 水中钙盐的浓度最高, 钙在许多地球化学过程中充当重要角色。其存在形式主要有 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaSO_4$ 、 $CaMg(CO_3)_2$ 和 $CaCO_3$ 。水中有较高 CO_2 时很容易将钙溶解出来



当水中失去 CO_2 时, 反应逆向进行, 这时 CaCO_3 又沉淀出来。 Ca^{2+} 在水中的典型浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

水中铝主要来源于含铝的矿物。 $\text{pH} < 4.0$ 时, 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形式存在; 在 $\text{pH} = 4.5 \sim 6.5$ 时, 失去 H^+ 产生 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, 形成羟基桥式聚合物, 最后形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉淀; 当 $\text{pH} > 10$ 时, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; 与 F^- 生成强配合物; 与二氧化硅和正磷酸盐生成沉淀物。

水中氯化物 (Cl^-) 来源于矿物和污染。在较低浓度时无害; 在含量较高时, 为与盐度有关的主要阴离子; 作为配位体可与金属形成配合物。

水中氟化物 (F^-) 来源于矿物和水添加物。在低 pH 值时, 形成 HF ; 与 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 生成不溶性盐; 浓度高于 10 mg/L 时, 对骨骼与牙齿有害; 在含量约 1 mg/L 时, 保护牙齿免受损害, 为此目的有时需在水中加氟。

水中铁来源于矿物和酸性矿排水。在还原条件下, 以可溶性的 Fe^{2+} 存在, 像地下水或湖底水中的那样; 在 pH 值高时, $\text{Fe}(\text{III})$ 必然是以颗粒物状态或有机结合铁的状态存在; 一般地下水中铁的含量为 $1 \sim 10 \text{ mg/L}$ 。

水中镁来源于矿物, 如白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 以 Mg^{2+} 存在; Mg^{2+} 的原子半径为 0.065 nm , 比 Ca^{2+} 小得多, 因而其水合离子结合得更牢固, 性质类似于 Ca^{2+} ; 浓度一般比 Ca^{2+} 低, 典型的是 10 mg/L 。

水中锰来源于矿物。在有氧气存在的情况下, 以 MnO_2 形式出现; 在地下水和其他缺氧的水中, 还原为可溶性的 Mn^{2+} ; 低毒, 但城市用水中, 因 Mn^{2+} 的氧化会形成 MnO_2 的染色倾向, 所以要求含量很低; 常常以 MnCO_3 形式沉淀。

水中氮来源于矿物、含氮有机物的腐烂和污染。氮是水中最重要物种之一, 无机氮在有氧时以 NO_3^- 存在; 而缺氧时, 则以 NH_4^+ 存在, NH_4^+ 离子的 $\text{pK}_a = 9.26$, 为一种弱酸; 有毒的亚硝酸盐 NO_2^- 可能是一种中间体; 硝酸盐是一种可能促使藻类急剧生长的营养物; 微生物催化水中多种氧化态氮的相互转化; 水中有机氮结合于各种各样的污染有机化合物和生物化合物上。

水中钾 (K^+) 来源于矿物质、肥料径流和森林火灾径流。可从矿物里被淋溶, 例如钾长石 KAlSi_3O_8 ; 它是植物的基本营养物; 一般每升以几毫克数量级存在, 在此数量级下它不是污染物。

水中磷来源于矿物、肥料径流和生活污水。在天然水体中, 以正磷酸的阴离子形式存在, 正磷酸 H_3PO_4 , $\text{pK}_{a_1} = 2.17$, $\text{pK}_{a_2} = 7.31$, $\text{pK}_{a_3} = 12.36$; 在正常水的 pH 值范围里, H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 阴离子是主要的; 可能以有机磷的形式存在; 它是藻类营养物, 常常可促进藻类的急剧生长; 在天然水体里, 以百分之几或十分之几 mg/L 数量级存在。

水中硅来源于矿物, 如钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。一般以 $1 \sim 30 \text{ mg/L}$ 存在于水中; 以 SiO_2 胶体及多核的硅酸盐物种形式存在, 如 $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 或硅酸 H_4SiO_4 , $\text{pK}_a = 9.46$ 。

水中硫来源于矿物、污染物、酸性矿排水和酸雨。硫酸根离子 SO_4^{2-} 是好氧条件下的主要存在形式; 在厌氧水中产生硫化氢 H_2S ; H_2S 是有毒的, 而中等含量的 SO_4^{2-} 是无害的。

水中钠 (Na^+) 来源于矿物和污染。 Na^+ 被沉淀或吸收的反应极少; 在含量较低时, 没有直接危害, 但含量较高时则与杀死植物的盐水污染有关; 淡水中的正常含量约几个 mg/L 。

2.1.6 海水 (Sea water)

海水是总离子浓度（阳离子浓度和阴离子浓度之和）约为 1.1mol/L 的溶液，海水的详细组成见表 2-4。

表 2-4 海水的组成

组分	浓度/(mg/L)	组分的基本存在形式	组分	浓度/(mg/L)	组分的基本存在形式
Cl	19000	Cl ⁻	V	0.002	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻
Na	10500	Na ⁺	Al	0.001	—
SO ₄	2700	SO ₄ ²⁻	Ti	0.001	—
Mg	1350	Mg ²⁺	Sn	0.0008	—
Ca	410	Ca ²⁺	Co	0.0004	Co ²⁺
K	390	K ⁺	Cs	0.0003	Cs ⁺
HCO ₃	142	HCO ₃ ⁻ 、H ₂ CO ₃ 、CO ₃ ²⁻	Sb	0.0003	—
Br	67	Br ⁻	Ag	0.0003	AgCl ₂ ⁻
Sr	8	Sr ²⁺	Hg	0.0002	HgCl ₂ (aq)
SiO ₂	6.4	H ₄ SiO ₄ (aq)、H ₃ SiO ₄ ⁻	Cd	0.00011	Cd ²⁺
B	4.5	H ₃ BO ₃ (aq)、H ₂ BO ₃ ⁻	W	0.0001	WO ₄ ²⁻
F	1.3	F ⁻	Se	0.00009	SeO ₄ ²⁻
N	0.67	NO ₃ ⁻ (未包括可溶性 NO ₂)	Ge	0.00007	Ge(OH) ₄ (aq)
Li	0.17	Li ⁺	Cr	0.00005	—
Rb	0.12	Rb ⁺	Ga	0.00003	—
C(有机碳)	0.10	—	Pb	0.00003	Pb ²⁺ 、PbCl ₃ ⁻ 、PbCl ⁺
P	0.09	HPO ₄ ²⁻ 、H ₂ PO ₄ ⁻ 、PO ₄ ³⁻	Bi	0.00002	—
I	0.06	IO ₃ ⁻ 、I ⁻	Au	0.00001	AuCl ₄
Ba	0.02	Ba ²⁺	Nb	0.00001	—
Mo	0.01	MoO ₄ ²⁻	Ce	0.000001	—
Zn	0.01	Zn ²⁺	Sc	<0.000004	—
Ni	0.007	Ni ²⁺	La	0.000003	La(OH) ₃ (aq)
As	0.003	HAsO ₄ ²⁻ 、H ₂ AsO ₄ ⁻	Y	0.000003	Y(OH) ₃ (aq)
Cu	0.003	Cu ²⁺	Be	0.0000006	—
Fe	0.003	—	Th	0.0000005	—
U	0.003	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	Pa	2×10 ⁻⁹	—
Mn	0.002	Mn ²⁺	Ra	1×10 ⁻¹⁰	Ra ²⁺

注：引自申献辰，天然水化学，1994。

由于海洋中的溶解与沉淀平衡，使海洋的成分相对恒定，也控制了海洋的 pH 值约为 8.0。海水的总溶解固体含量为 3.45×10⁴ mg/L，它足以使海水的密度明显超过纯水。20℃ 时海水的密度为 1.0243g/cm³。

2.1.7 雨雪水 (Rain and snow water)

代表性的雨雪水的主要成分及其含量见表 2-5。

从表中可看出，雨雪水的总溶解固体（TDS）已降到百万分之几。说明从海水“蒸馏”成淡水的效率是很高的。

从表中还可看到雨雪水的 pH 值偏酸性，这是由于大气中 CO₂ 与之平衡的结果，雨雪水很干净，缓冲能力差，pH 值容易受 CO₂ 酸性气体的影响而变低。当大气受到化石燃料燃烧释放的 SO₂、NO_x 等气体的污染后常会形成酸雨（pH<5.6）。