



水 环 境 化 学

陈 静 生 编

上 册

北京大学环境科学中心
北京大学地理系环境地学教研室
一九八三年十月

说 明

本讲义为本校试用教材，有待在教学实践中充实和完善。
本讲义为非正式出版物，如需引用，必须征得作者同意。
敬希有关专家与读者提出宝贵意见。

目 录

	页
第一篇 天然水化学	4
第一章 天然水的化学组成与性质	4
一、水分子的组成、结构和性质	4
二、影响天然水溶质成分的因素	15
三、天然水中主要离子的来源、存在形态及反应	24
四、天然水中的主要气体	55
五、天然水的矿、强度和碱度	61
第二章 天然水的化学分类与主要类型水体、水化学特征	70
一、天然水的化学分类	76
二、天然水化学组成直观表示法	79
三、河水离子组成特征	85
四、湖水离子组成特征与溶解氧季节动态	105
五、地下水离子组成特征	114
六、海水离子组成特征及溶解氧与二氧化碳分布	119
第二篇 重金属水环境化学	124
第三章 重金属在水环境中的迁移转化机理	125
一、重金属迁移的概念	125
二、重金属化合物的沉淀、溶解作用	127
三、重金属离子的水解作用	141
四、络合、螯合作用与重金属迁移	151
五、吸附作用与重金属迁移	171

六、氧化还原作用与重金属迁移	196
七、某些重金属的生物甲基化作用	229
第四章 水体沉积物金属化学若干问题	237
一、沉积物——水环境金属污染的指示者	237
二、沉积物的金属背景值	240
三、沉积物金属测定值的地球化学校正	247
四、沉积物中金属的存在形态与分布规则	254
五、沉积物中金属的释放问题	268
第三篇 有机污染物水环境化学	273
第五章 耗氧有机物的降解机理与水体溶解氧平衡	274
一、有机物的化学氧化作用	274
二、有机物的生物化学氧化作用	283
三、代表性耗氧有机物的生化降解过程	308
四、有机物降解与水体溶解氧平衡	321
五、有机物降解与水体富营养化过程	333
第六章 持久性有机物在环境中的化学行为(以长效性农药为例说明)	343
一、土壤和沉积物对农药的吸附作用	347
二、农药在环境中的气迁移与水迁移	354
三、农药在环境中的降解与持续性	362
四、箱式模型在持久性有机物迁移研究中的应用	278

第一篇 天然水化学

〔说明〕：

地球表面71%的面积被水所复盖。水在环境系统中有巨大的作用。从化学与地球化学角度看，水是地表环境（包括生命过程中）化学反应的介质、催化剂和几乎所有化学反应的参与者。水是生命的必要条件。生物圈、岩石圈和水圈的相互作用都是通过水进行的。水是地球上物质和能量循环的载体。因此，研究天然水的化学具有重要的理论意义和生产实践意义。

在本篇中，首先简要阐述水分子的组成、结构和特性，然后以较多篇幅讨论天然水中主要溶质成分的来源及其在天然水中的积累规则，并在天然水化学分类概念的基础上，阐述河流、湖泊、地下水及海洋等水体的水化学特征。

第一章 天然水的化学组成与性质

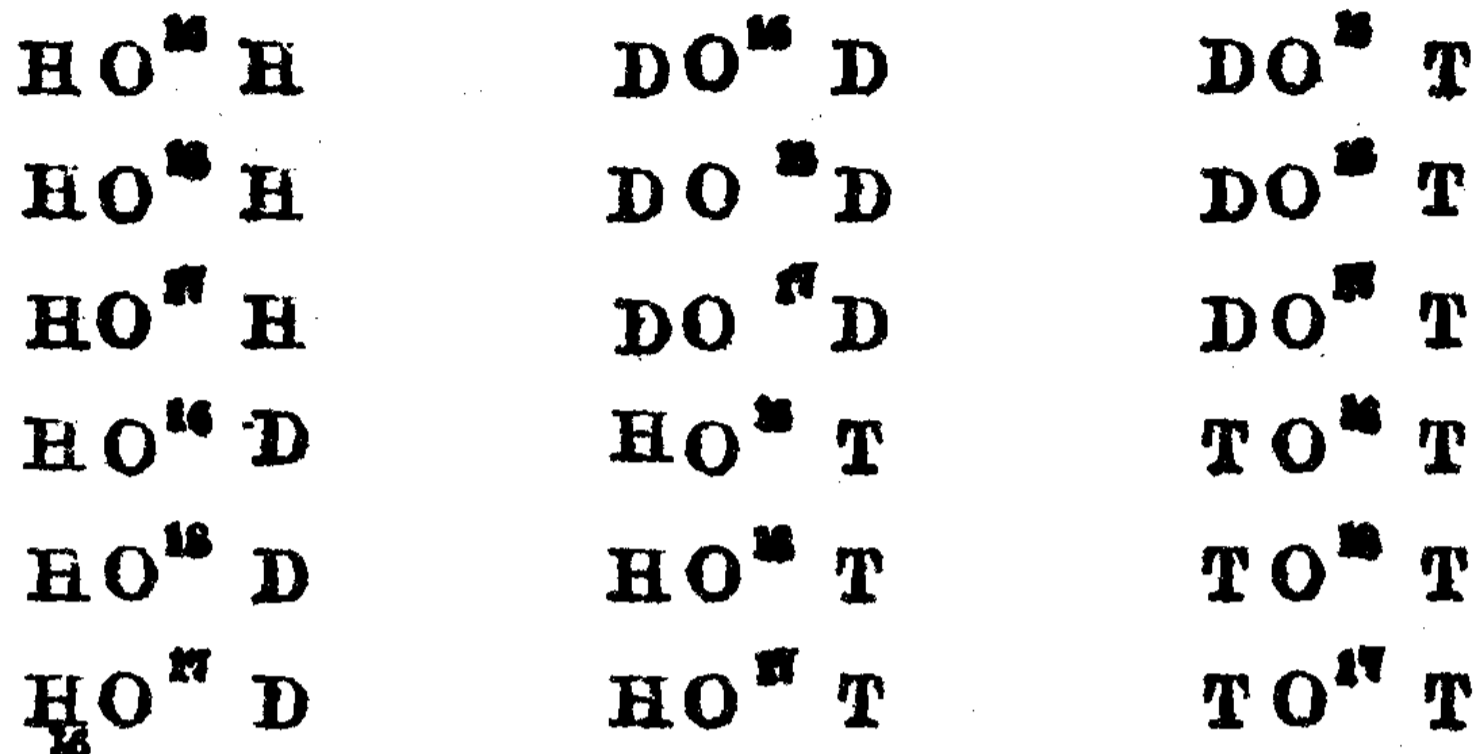
在讨论作为溶液的天然水的溶质化学之前，有必要简要介绍作为分子的水的组成、结构和特性，尤其是结构和特性。因为水在环境系统和人类生活中的巨大作用均与此有关。

一、水分子的组成、结构和特性

（一）水的同位素组成

水的化学式为 H_2O ，从高温水蒸汽的密度测得的分子量为18.015，恰与水的分子式符合。但是氢和氧都有同位素，因此会形成各种不同分子量的水分子。在自然界中，氢和氧各有三种同位素（ H^1 、 H^2 （简称为D）、 H^3 （简称为T）、 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} ）。

因此普通水实为下列18种水分子的混合物。



其中 H_2O^{16} 是最普通的水分子，含量占99.745%（摩尔百分数）。其余为重水，但含量极微，表1—1列举了天然水中不同水分子的相对含量。

表1—1 天然水中不同水分子的相对含量
(Hutchinson, 1957 转引自 Lurie, 1978)

分子	摩尔%	分子	摩尔%
H_2O^{16}	99.745	H_2O^{17}	0.000006
H_2O^{18}	0.198	D_2O^{16}	0.000002
H_2O^{17}	0.042	D_2O^{17}	0.0000000004
HDO^{16}	0.015	D_2O^{18}	0.0000000008
HDO^{18}	0.000029		

由于不同起源的水中所含的各种水分子的比例不完全一样，因而使各种水有不同的密度值。表1—2和表1—3列举了不同水体中水的密度值。

表1—2 不同水体水的增密值

水体名称	水的增密值 ($\sigma_t \cdot 10^{-6}$)
大西洋, 北纬45	+2.3
大西洋, 赤道	+2.9
大西洋, 洋面下4500米深处	+2.3
黑海, 表层	+0.7
地中海	+2.1
大盐湖(美国)	+2.7
哈得逊湾	+1.8
浅间火山附近的泉(日本)	-2.0
5000尺深的石油水中	+2.0
雨水(英国)	-0.6

自然界各类水中的增密值

(阿列金, 19)

	增密值 ($\sigma_t \times 10^{-6}$)	
	以大洋水为标平	以陆地水为标平
雪	-3.8	-2.3
雨	-2.5	-1.0
陆地水	-1.5	0
大洋水	0	+1.5
动物体内的水	-0.3	+1.2
植物体内的水	+0.2	+1.7
矿物水	+0.9	+2.4

•注：P. B. 契斯指出，大雷雨时的水具正的增密值（达2.7），而在通常条件下的雨水具有负的增密值。

从表1—2与表1—3的数据中可知，在自然界中进行的一系列物理过程和生物过程使水中的同位素产生了局部分离。据研究，蒸发作用是促成天然水中同位素分类的重要原因之一。因为蒸发是水循环的基本因素，而重水的蒸汽压比普通水的蒸汽压略小一些，所以在蒸发区水中重水成分稍高。在植物有机体水中重水成分也稍高可能是蒸腾作用的结果。

（二）水的异常特性

与同类化合物相比，水具有一系列异常特性，其中最主要的异常特性是：

1、具有相对高的融点和沸点

在周期表中，与氧同族的元素是硫、硒、碲，它们的氢化物分别为 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te ，现将它们的融点、沸点及其它特性参数列于表1—4中。

表1—4 水与类似的化合物特性的比较
(转引自汤鸿育, 1979)

化合物	分子量	融点 (°C)	融解热 (千焦/克分子)(°C)	沸点 (°C)	蒸发热 (千焦/克分子)(D)	偶极矩
H_2O	18	0.0	1.44	+100	4.72	1.84
(H_2O)	18	-100	0.50	-80	300	—
H_2S	34	-85.5	0.57	-60.3	4.46	1.10
H_2Se	81	-65.7	0.60	-41.3	4.62	0.40
H_2Te	130	-51	1.00	-2.2	5.55	<0.20

按周期表规律，这几和化合物的特性应呈单一倾向变化，对于 H_2Te 、 H_2Se 、 H_2S 来说，确实是这样变化的。按此规律推算，水应具有为表中 (H_2O) 一行所列的数值，即水呈液态的温度范围应该在 $-100^{\circ}C$ 至 $-80^{\circ}C$ 之间。也就是说，在地表温度条件下水应该完全呈气态存在。而事实上在地表温度条件下水主要呈液态存在 (图 1—1)。甚至存在这样的现象：在地表温度条件下，除水、水银和石油外，几乎没有什么化合物以液态形式存在。水具有异常高的融点和沸点，水在地表温度条件下主要呈液态存在，这是水能够在环境系统中发挥巨大作用的重要原因之一。

2、温度—体积效应异常
与普通物质不同，当水冻结时其体积不是收缩而是膨胀。在 $0 \sim 4^{\circ}C$ 这段温度内，随着温度的升高，水的体积反而缩小，至 $4^{\circ}C$ 时体积最小而密度最大。超过或低于此温度时体积都会膨胀。另外，当压力加大时，一般物质的凝固点均有所升高，而水的冰点却略为下降。一般物质在压力升高时热膨胀系数均减小，而水在 $0^{\circ}C$ 至 $4.5^{\circ}C$ 这段范围内，热膨胀系数随压力升高而增大。这些都是水在温度或压力变化时体积效应上的异常现象。

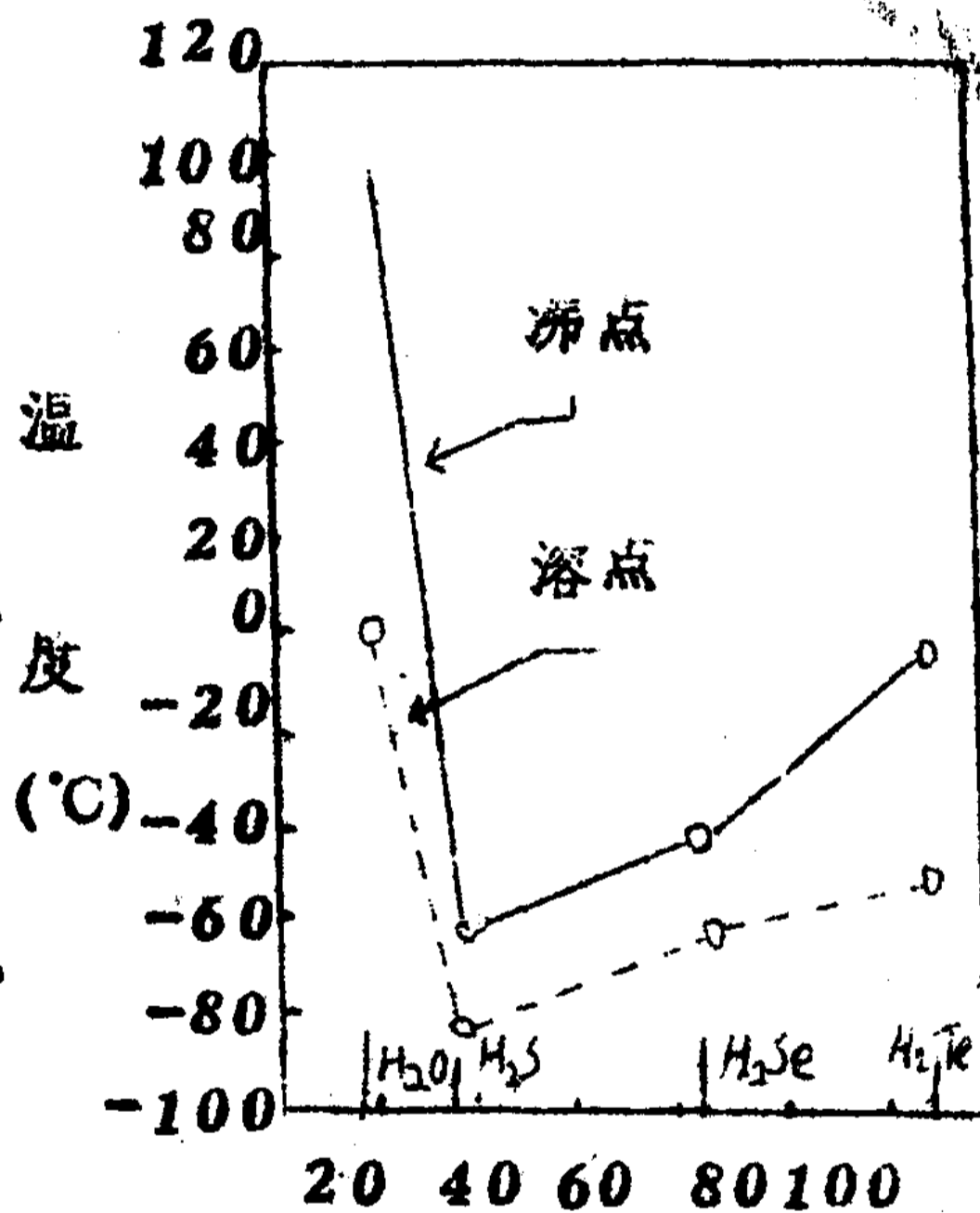


图 1—1 与氧同族的元素的氢化物的沸点与熔点

3、热容量最大

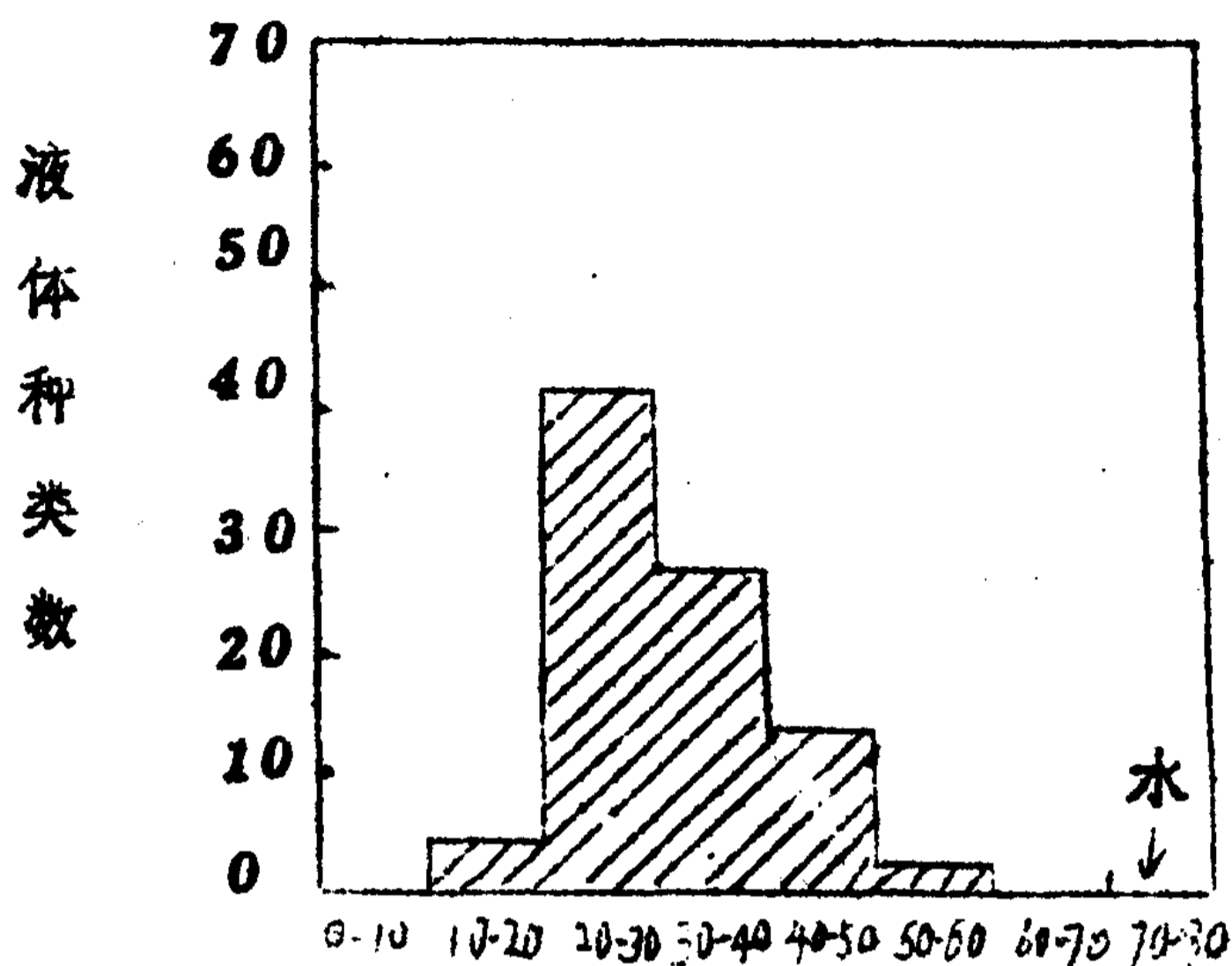
在所有液体和固体物质中，水具有最大的比热，即1克水每升高或降低1℃温度时所吸收或放出的热量比任何1克其它物质都多。因此大的天然水体可以调节气温，使其变幅不至过分剧烈。从表中可见，水的融解热和蒸发热也是异常的。由冰融解为水时，其热容量要增大两倍以上。而一般固体熔化时热容量的变化很微小。由于这一特性，冰在融化时可使冰水混合液的温度保持在冰点。而当水沸腾时，可使水温保持在沸点。这些都是水在热容量方面的特有现象。

4、溶解及反应能力极强

水作为一种溶剂，其溶解能力极强。而且由于其介电常数很大（80），使溶质电离的能力也极强。许多物质在水中不仅有大的溶解度，而且有最大的电离度。水中溶解的各种物质可以进行各种化学反应，而且也可同溶剂水发生各种反应。水与许多金属氧化物、非金属氧化物以及活泼金属都可产生化合作用，其生成物再进一步参加不同性质的各种反应。所有这些都使水在环境中起着巨大的地球化学营力的作用。

5、有很大的表面张力

在所有常温下的液体中，除汞以外，水具有最大的表面张力，达73达因/厘米，而其它液体大多在20~50达因/厘米范围内（图1-2）



表面张力范围 (达因/厘米)

图 1-2 90 种代表性液体的表面张力

(三) 水分子的结构

如前所述，水所以具有许多异常特性与水分子的结构有关。水在分子结构方面有两个突出的特点：水分子有很强的极性 & 水分子间有很强的氢键。

在 H_2O 分子中，三个原子核排列成以氢核为底，以氧核为顶的等腰三角形方式 (图 1-3)。据对水蒸汽分子的测定，其 $O-H$ 距离为 0.96 \AA ， $H-H$ 距离为 1.54 \AA ， $H-O-H$ 所夹键角为 105° 。在水分子中 $O-H$ 为共价键。由于氧的电负性远大于氢，使它们的共用电子对在很大程度上偏向氧原子核，使氢核几乎“裸露”出来。水分子的电子层被设想为图 1-4。氢原子的 s 电子云向氧原子的 p 电子云相重叠，形成整个水分子的统一电子云，其形状类似一个扭转了一半的十字体。电子云的密度主要集中在氧核附近。

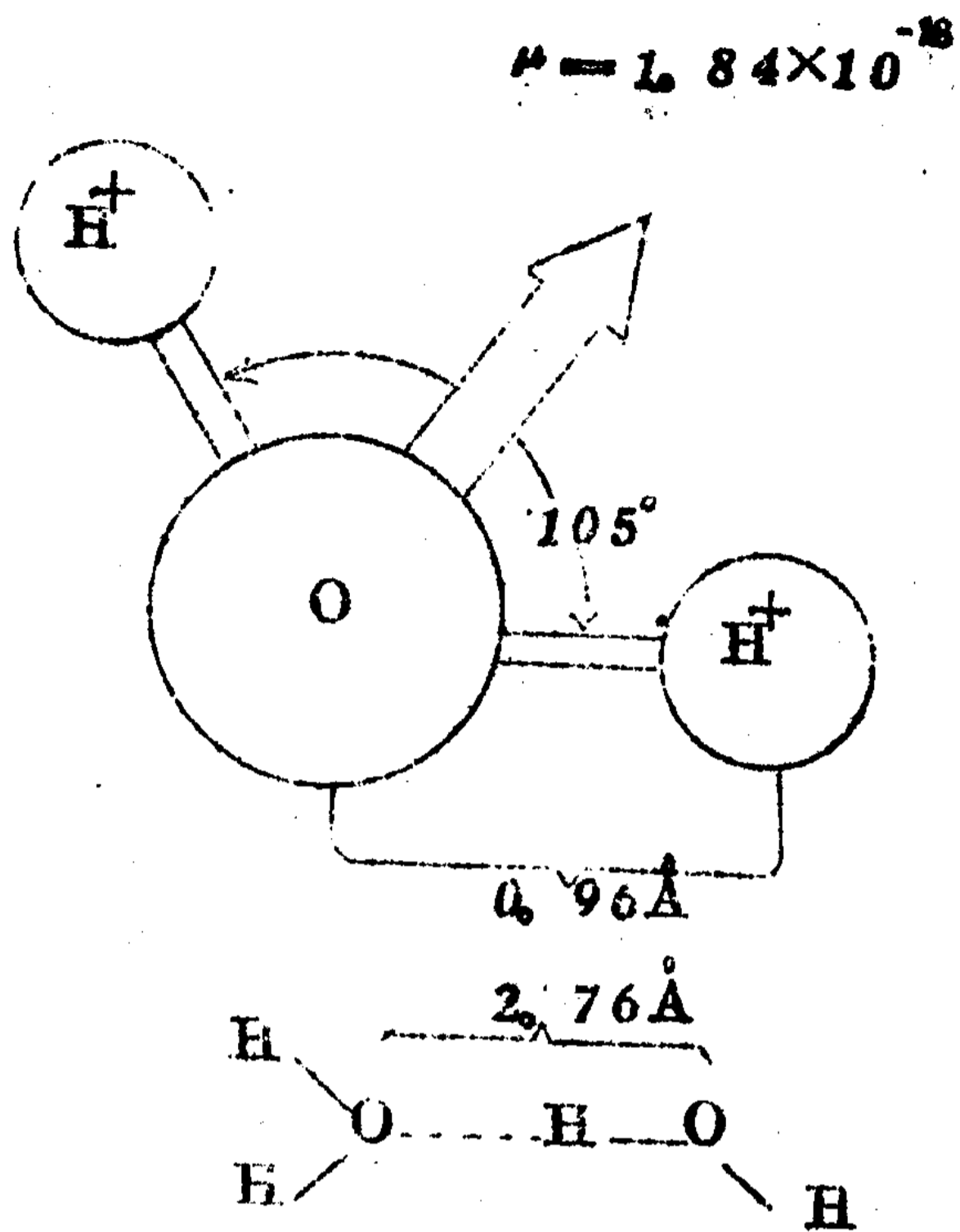


图 1—3 水分子的结构及氢键 (引自 Horne, 1978)

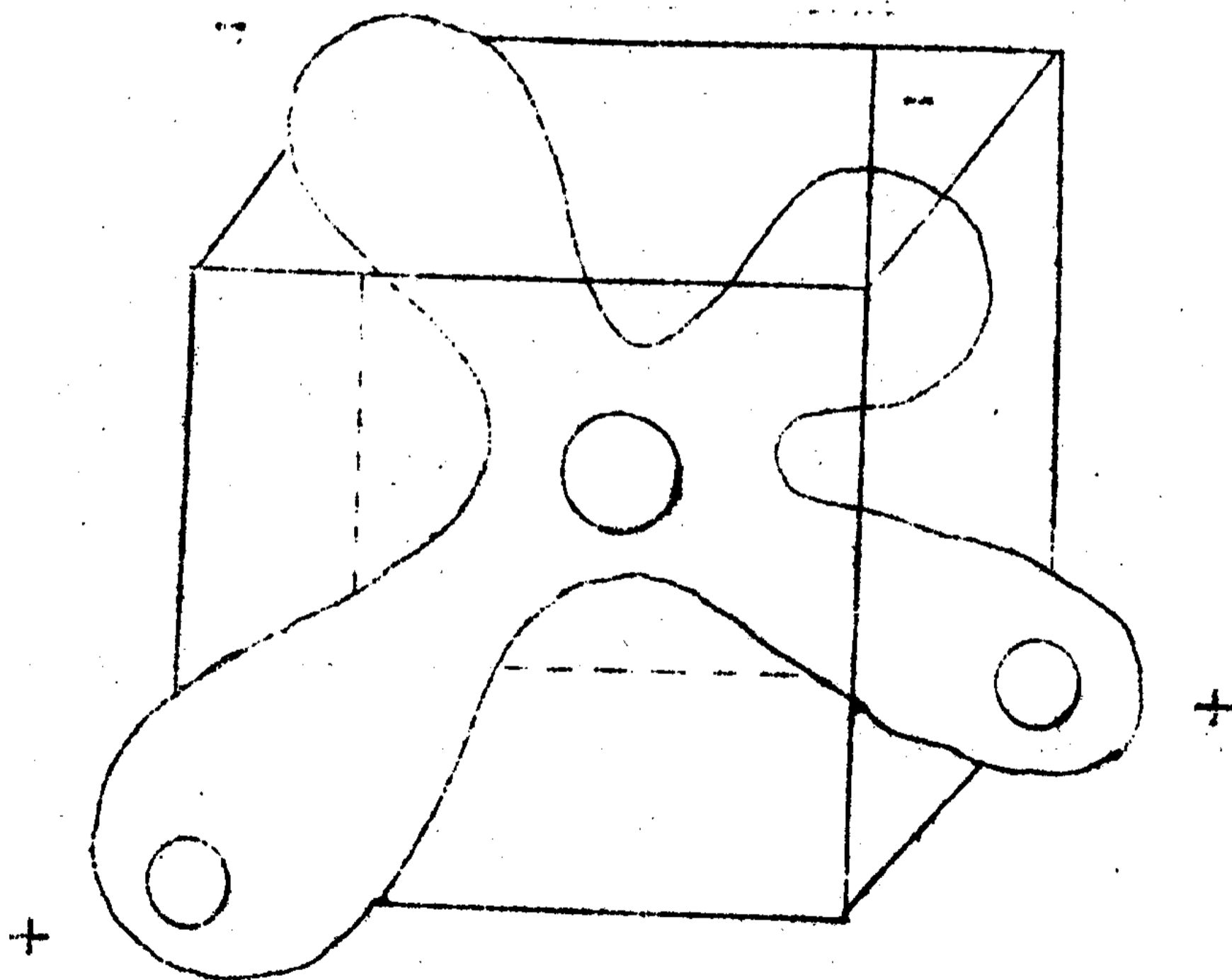


图 1—4 水分子的电子云 (引自 Horne, 1978)

这样在氧核附近的大量电子完全屏蔽住原子核的正电荷，两对电子呈现为两个带负电的极。在氢核附近，电子密度小，不能完全屏蔽住原子核的正电，裸露出来形成两个带正电的极。这四个极并不在一个平面上，它们的相对位置类似于一个楔形四面体（图1—5）。从而构成一端带正电另一端带负电的典型的极性分子。水分子的偶极矩很大， $\mu = 1.84$ 德拜，故极性很强。

水分子结构方面的另一特点是分子间有很强的氢键。每个水分子可以与相接近的4个水分子生成4个氢键。因为每个水分子在正极一方有两个裸露的氢核，在负极一方有氧的两对孤对电子。这样，每个水分子都可以把自己的两个氢核交出，与其它两个水分子共有。而同时又可以由两对孤对电子接受第3及第4个水分子的氢核。这样在这5个水分子之间就形成了4个氢键。同时，其中每一外围分子又可再与另外的分子继续生成氢键，从而无限地扩展下去。由于水分子内的键角是一定的，所以水分子之间的氢键结合也具有方向性，彼此按照四面体顶点的方式排列起来，构成立体空间结构。

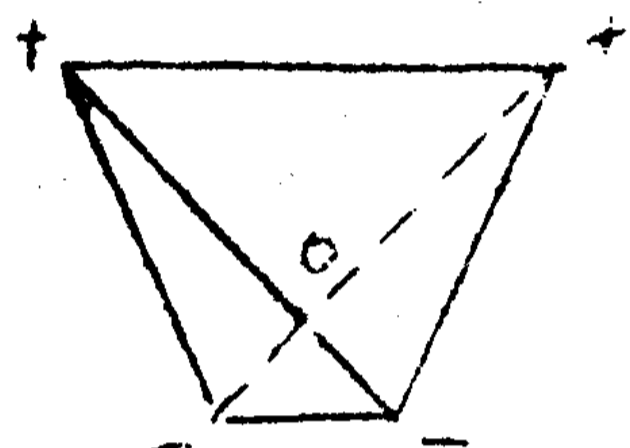


图1—5 水分子的结构

在固体的冰的结构中，水分子氢键数目达到最高饱和值。即每个分子生成4个氢键，但每两分子间只存在1个氢键。这样就形成整齐排列的六方晶系晶格，使分子间保持较大空隙（图1—6）。

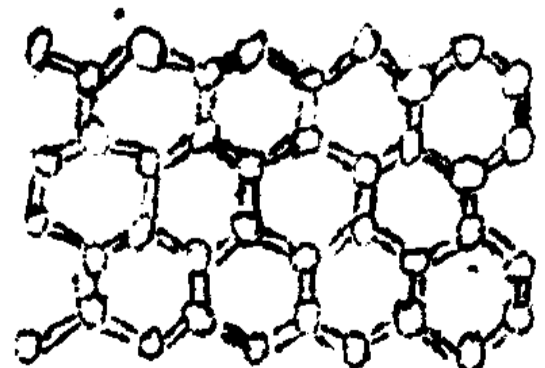


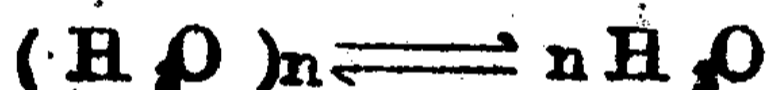
图1—6 冰的结构（六方晶系）（由顶面看）

(Davis 等, 1965)

通过氢键连接的各水分子间排列紧密，它们彼此的中心距离为 2.76\AA 。但是虽相邻却不直接结合的各分子的间距要大得多，最远的达 3.47\AA 。可见冰的结构相当疏松，其比重才为 0.92 。

当冰受热融化为水时，分子热运动增强使一部分氢键解体，但远不是所有氢键都被破坏，由 0°C 的冰转化为 0°C 的水时，大约有 15% 左右的氢键解体。若继续升高温度，将有更多的氢键随之解体。关于氢键解体的数量在各种研究中所得结果是不一致的。一般说来，在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 范围内大约有一半左右的氢键解体，而即使到达 100°C ，也仍然有相当大一部分氢键仍然存在。只有在水蒸汽中各分子间氢键才完全消失，水分子呈单个气体分子存在。

在液态水中若干个分子仍由氢键结合在一起的现象称为水的缔合。Frank 与 Wen (1957) 提出，液态水是由水的缔合体和单体水（或称游离水）组成的。水分子的缔合体不是固定不变的，它在某一瞬间受到破坏，而在下一瞬间各自又与新的对象相结合。



缔合体水

单体水

水分子缔合体的稳定时间约为 $10^{-6}\sim 10^{-12}$ 秒，但从统计观点看，在一定的温度和压力下存在一定的缔合状态。

(四) 水的异常特性与结构的关系

根据水的结构可以对水的异常特性加以说明。

水具有相对高的融点和沸点，水的热容量很高以及水的表面张力很强，对所有这些可作如下解释。因为水分子间有氢键结合，而氢键的作用比范德华作用强得多。所以在提高温度增强水分子热运动时，不但要克服分子间的范德华力，而且更要摆脱分子间氢键的

束缚。这样，改变水的物态就需要更多的热量和更高的温度。因此水的融点和沸点都比按周期表推算要高得多，融解热和蒸发热也都有较高的数值。同样，水具有很大的比热，能够储存或释放较多的热能，也是由于需要热能来调整分子间的氢键数量。另外，由于氢键的作用使水的内聚力很大，内部水分子强烈倾向于把平面的分子拉向内部，从而造成了很强的表面张力。

水的温度-体积效应异常的原因可作如下解释。当水受热升高温度时，同时进行着两种对水的密度发生影响的过程。一方面是分子的热运动，使分子间距增大，使水的体积膨胀，密度减小。另一方面，温度升高会使若干氢键解体。这就使单体水分子有可能填充到原有晶格的空隙中去。水分子排列得更紧密，空隙减少，就使体积缩小，密度增大。水的密度随温度变化的实际结果是上述两种相反过程的综合表现。在 4°C 以前，氢键解体使密度增大的过程占优势，而在 4°C 以后，分子运动增强使密度减小的过程占主导地位，因此，在约 4°C 时水具有最大的密度，而在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 这一温度内，出现了温度升高水的体积缩小的异常现象。另外，水在结冰时体积膨胀是因为形成完整的晶格排列使结构更加疏松之故。再有， $0\sim 4.5^{\circ}\text{C}$ 范围内，随着压力升高而水的膨胀系数反而增大，这是由于在高压下水分子填充空隙而缩小体积的作用不如低压下那样显著，因而使得随着热运动增强体积膨胀的作用得以充分地显示出来。

水的溶解能力强，介电常数大，电离能力强，化学反应活泼，这在很大程度上是由于水分子的极性很强，易于同另外的物质生成氢键，产生水合作用。

二、影响天然水的溶质成分的因素

在自然界，不存在化学概念上的“纯水”，因为天然水在循环过程中不断地与环境中的各种物质相接触，并且或多或少地溶解它们。天然水实系一种溶液，并且是成分极其复杂的溶液。

到目前为止，已经在天然水中测定出了近种元素的含量，从道理上讲，周期表中所有元素都有可能天然水中发现，不过有些元素由于含量过低，不易发现。图1—7列举了海水和河水中比较重要的27种元素的含量及优势存在形态。

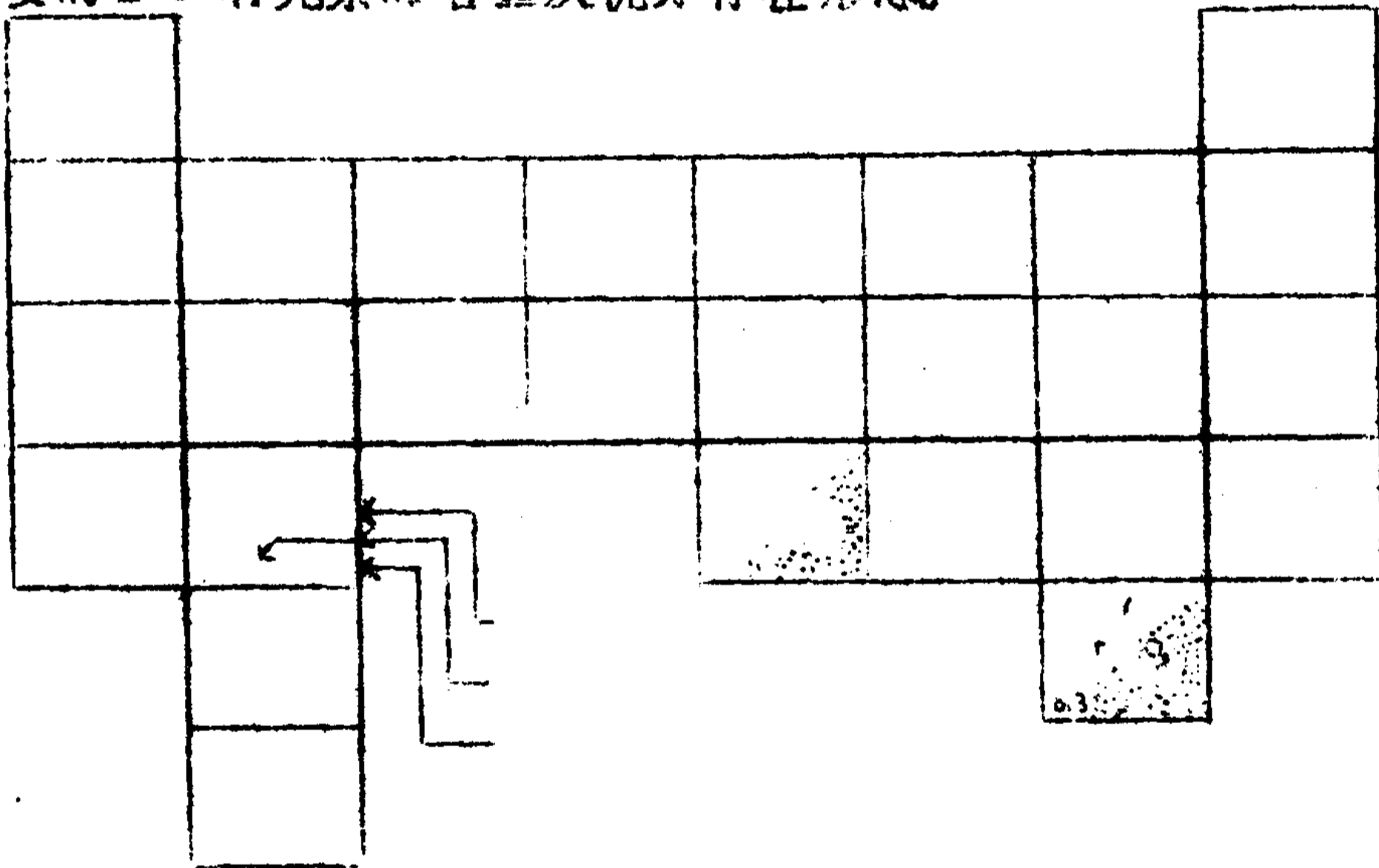


图1—7 天然水中的比较重要的元素、及其存在形式与浓度（有阴影线者为与生物有关的元素！有全阴影线的 N, P, S 在表层水中全部被生物消耗殆内为海水中的主要离子对，浓度单位摩尔/升），（引自Stumm, 1980）

图给出了陆地水中18种成分和总溶解固体含量的累积频数曲线。图1—8中的资料清楚地说明，在陆地水中许多组分含量上的差异是有限的。例如80%的水样中溶解性 SiO_2 的含量介于 $10^{-3.8}$ ~ $10^{-3.2}$ 摩尔之间。大部分天然水中 $[\text{H}^+]$ 的浓度介于 $10^{-6.5}$ ~ $10^{-8.5}$ 摩尔之间，而海水的成分则几乎是完全相同的。不同大洋中的水在化学成分上差异极小。一个很有意义的事实是，地质研究表明，至少在过去的1亿年内海水成分基本上没有变化。

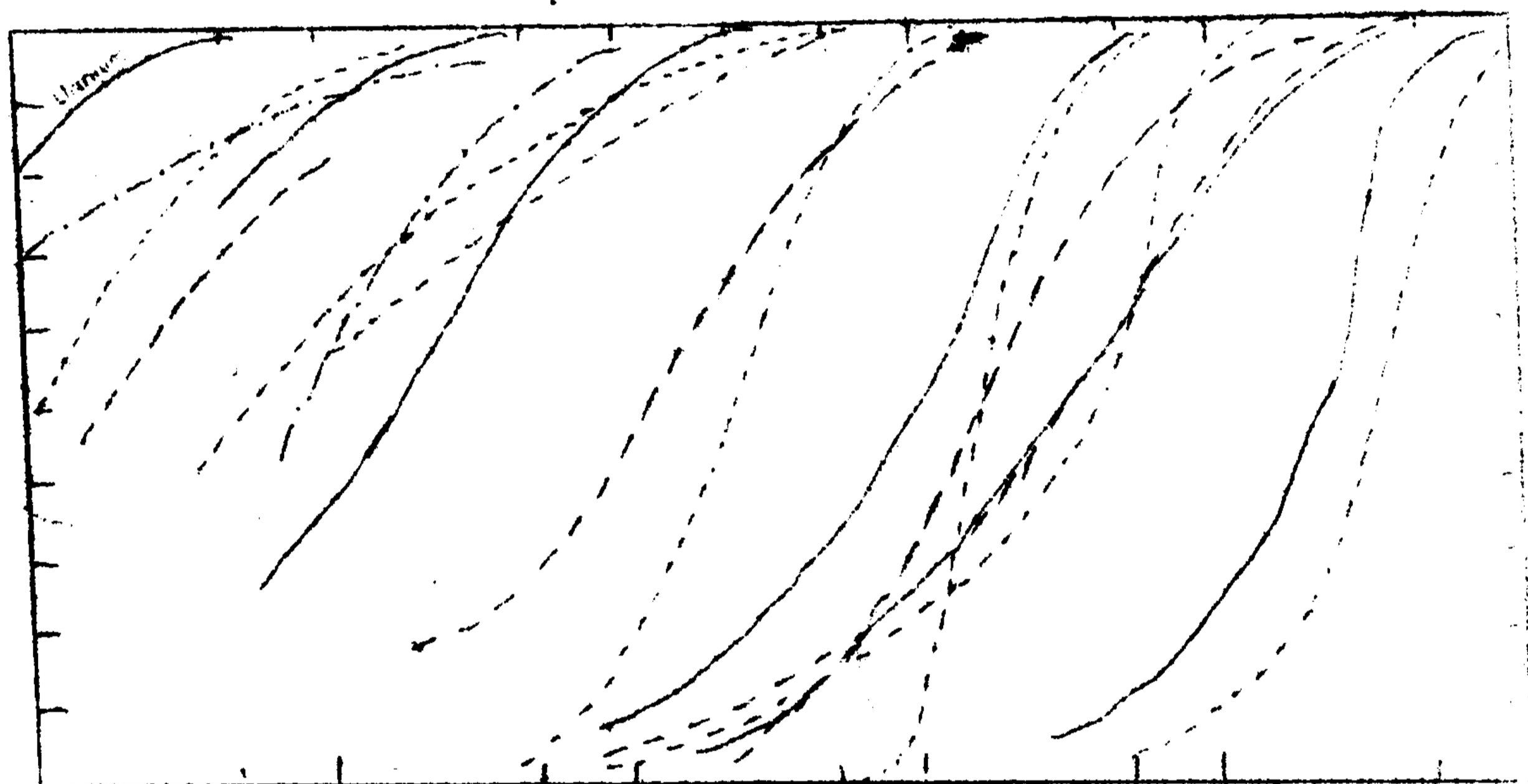


图1—8 陆地水中不同组分的频数分布累积曲线
(Stumm, 1980)