



普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

沈照理 朱宛华 钟佐荣 编

地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

沈照理 朱宛华 钟佐燊 编

地质出版社

(京)新登字085号

内 容 简 介

书中简明地介绍了水化学的基本理论及热力学计算方法；叙述了地下水化学成分的特征及其形成过程，以及地壳中水的地球化学循环的基本理论和概念，对地下水污染、地球化学环境与人体健康以及矿泉水等水文地球化学方面的实际应用问题，也作了概括的介绍。

本书为水文地质及工程地质专业的主要教材，对从事生产和科研的本专业及有关专业人员也有一定参考意义。

本书由孙杉主审，经地质矿产部水文地质课程指导委员会主任、副主任会议于1992年月讨论通过，同意作为高等学校教材出版。

普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

地质矿产部教材编辑室编辑

沈照理 朱宛华 钟佐桑 编

责任编辑：屠涌泉

地质出版社出版

(北京和平里)

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：12.25 字数：288000

1993年5月北京第一版·1993年5月北京第一次印刷

印数：1—3700册 定价：5.65元

ISBN 7-116-01210-9/P·1024

前 言

水文地球化学的有关内容以前是放在《专门水文地质学》中讲授的。1980年7月在长春召开的地质部门院校修订教学计划会议上，把水文地球化学基础单列为一门课程，并安排在《专门水文地质学》之前讲授。1986年6月出版了新编的《水文地球化学基础》一书。根据1990年地矿部水文地质课程教学指导委员会的意见，并参考了上述《水文地球化学基础》一书多年使用中所提出的问题，重新编写出现在的《水文地球化学基础》。

本书编写时主要考虑到以下几点：(1)在保证有一定理论深度和最新学科信息的基础上，使内容更加具体，并增加了例题和习题，便于教员讲授及学生理解，使其既具有理论性也具有实用性；(2)删去原书内容重复和不适部分，使其既简明又具系统性，以便更适合本科的教学要求；(3)本书着重水文地球化学基础理论方面的阐述，在水文地球化学应用方面，鉴于其涉及的方面很广，不可能都单独成章详细阐述。因此，在第五章仅简明阐述三个方面的内容。至于水文地球化学应用其它方面的内容，读者在掌握本书基本理论的基础上，加上参阅其它有关书籍，就不难掌握了。

本课程在现行教学计划中的地位说明，它与《地下水动力学》课程性质一样，是地质院校四年制水文地质及工程地质专业本科生学完水文地质学基础后必修的专业基础理论课。它的学习，为专门水文地质学课程学习打下了基础。

本书的前言及绪言由沈照理执笔；第二、三、四章由朱宛华执笔；第一、五章由钟佐燊执笔，共同讨论后，由钟佐燊修改，沈照理定稿。此书稿由孙杉教授主审，并于1992年月经地矿部水文地质课程指导委员会正、副主任会议审查，提出了宝贵意见，编者在此表示感谢。

目 录

前言

绪论	(1)
第一章 水化学基础	(5)
第一节 溶解平衡	(5)
一、质量作用定律	(5)
二、化学平衡与自由能	(6)
三、活度及活度系数	(8)
四、地下水中的溶解-沉淀	(10)
第二节 碳酸平衡	(16)
一、电中性条件	(16)
二、水及弱酸的高解	(16)
三、地下水中的碳酸平衡	(17)
第三节 地下水中络合物的计算	(26)
一、地下水中溶解组分的存在形式	(26)
二、地下水中的络合物	(26)
三、地下水中络合物的计算	(27)
第四节 氧化还原作用	(33)
一、氧化还原平衡基本原理	(33)
二、Eh-pH图的绘制	(36)
三、地下水中的氧化还原反应	(41)
第五节 吸附作用	(45)
一、吸附种类和吸附机理	(45)
二、离子交换	(46)
三、阳离子交换质量作用方程	(50)
四、等温吸附方程	(55)
五、溶质迁移迟后方程	(59)
思考题及习题	(59)
参考文献	(60)
第二章 地下水化学成分组成	(62)
第一节 天然水的组成	(62)
一、水的结构及特性	(62)
二、天然水组成分类	(65)
第二节 天然水的化学特性	(67)
一、大气降水的成分特征	(67)
二、海水的成分特征	(68)
三、河水的成分特征	(69)

四、湖泊及水库水的成分特征	(70)
第三节 元素的水文地球化学特性	(71)
一、硅、铝、铁、锰	(71)
二、宏量元素	(77)
三、营养元素	(81)
第四节 天然水化学成分的综合指标	(33)
一、第一组指标	(83)
二、第二组指标	(84)
三、第三组指标	(85)
第五节 地下水化学成分的数据处理	(86)
一、水分析数据可靠性审查	(86)
二、比例系数分析法的应用	(87)
三、地下水化学成分的图示法	(89)
四、水质资料的数学处理	(90)
思考题及习题	(92)
参考文献	(92)
第三章 地下水化学成分的形成与特征	(94)
第一节 地下水基本成因类型的概念	(94)
第二节 渗入成因地下水化学成分的形成与特征	(95)
一、渗入水与包气带及岩石的相互作用	(96)
二、表生带地下水成分特征	(98)
三、磷酸盐地区地下水化学成分的形成与特征	(101)
四、复杂沉积系统地下水化学成分的形成和演变	(107)
五、结晶岩地质地下水化学成分的形成与特征	(110)
第三节 沉积成因地下水化学成分的形成与特征	(113)
一、沉积成因水的形成	(113)
二、沉积成因水水化学成分的形成	(114)
第四节 火山成因——热水循环系统地下水成分的形成与特征	(118)
一、现代热泉的基本类型及成分特征	(118)
二、热水溶液成因	(120)
思考题及习题	(123)
参考文献	(123)
第四章 水的地球化学循环	(124)
第一节 地下水圈的概念	(124)
一、“地下水”一词的概念及其相态	(124)
二、地下水圈中水的数量的估算	(125)
第二节 地壳中水的地球化学循环	(126)
一、水在地球中的全循环	(126)
二、地壳中水的地球化学循环	(127)
第三节 成矿过程中水的地球化学循环	(131)
一、地壳中水循环对成矿作用的影响	(131)

二、地下水循环过程中成矿物质的转移	(132)
思考题及习题	(133)
参考文献	(133)
第五章 水文地球化学的应用	(134)
第一节 地下水污染	(134)
一、地下水污染含义	(134)
二、污染物、污染源及污染途径	(135)
三、地下水系统的氮污染及氮循环机理	(136)
四、微量金属及非金属污染	(141)
五、微量有机化合物污染	(145)
六、其它污染	(149)
七、地下水环境质量评价及含水层保护	(151)
第二节 地球化学环境与人体健康	(155)
一、地壳元素丰度与人体的化学组成	(156)
二、人体必需的常量元素	(158)
三、人体必需的微量元素	(160)
四、对人体有毒的元素	(164)
第三节 矿泉水	(167)
一、基本概念	(167)
二、饮用天然矿泉水	(167)
三、医疗矿泉水	(172)
思考题及习题	(176)
参考文献	(178)
附录1 标准状态下(25°C,1巴)某些物质的生成自由能 (ΔG_f°) 及生成焓 (ΔH_f°)	(181)
附录2 某些物质在水中的溶度积常数 (25°C, 1巴)	(185)
附录3 生活饮用水卫生标准 (中华人民共和国国家标准 GB5749—85)	(187)
附录4 饮用天然矿泉水标准 (中华人民共和国国家标准 GB8537—87)	(188)

绪 论

第一节 水文地球化学的含义

“水文地球化学”这一术语，1938年初次见之于文献^[1]，随后得到比较广泛的承认和使用，到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。就目前本学科发展情况而言，其基本含义可用下面四句话加以概括，即：

- (1)水文地球化学是水文地质学的一部分；
- (2)它是在水文地质学及地球化学基础上发展起来的；
- (3)它的主要研究对象是地下水化学成分的形成和演化，以及各种组分在其中的迁移规律。

- (4)它是探索地球壳层各带地下水地球化学作用的新兴学科。

水，无处不在。远到宇宙空间，深至地球内部，到处都有水的存在。它是一种作用十分巨大的物质。物理学家艾·赫弗利茨曼指出，“地表上及其相邻圈层中，以所起的巨大与重要作用而论，没有一种自然物质能与水相比”。地质学家B. И. 维尔纳茨基^[2]在确定水的作用时指出：“水是地球历史的场所，按其对基本的、巨大的地质作用所产生的影响而论，没有一种物质能与水相比拟的。没有一种地球物质（矿物、岩石、生命体）不含水的。所有的地球物质都渗浸于水中并占有水”。鉴于水的重要意义及其巨大作用，各方面的科学家（物理、化学、天文、地理、生物、地质、水文地质、工程地质、土壤、环境等）都研究它的化学成分。化学家研究它时，称其为《水化学》(Aquatic Chemistry)；地表水学者研究它称为《水文化学》或《海洋化学》；水文地质学者研究它称为《水文地球化学》；环境学者研究它称为《用水废水化学》，等等。虽然它们各自的研究目的和内容不一，但有些共同的理论基础，内容上也互有联系，并互有推动与促进作用。

在漫长的地质历史中，地下水在地壳中循环着，并不断与周围介质（大气、地表水、岩石）相互作用着。因此，天然地下水化学成分的面貌是地质历史的产物。人们最初的认识是，地下水中的许多组分源于岩石。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，这种肤浅的认识很快就被水文地质学家发现：将地下水与围岩的化学成分作简单的对比，已不能完满地解释地下水化学成分形成的有关问题；不同岩性的地层，最后可能形成化学成分相近似的地下水；相同岩性的地层，最后可能形成化学成分不同的地下水。这些现象可能与水文地质条件、地球化学环境及所经历的地质历史发展过程有密切关系。这就说明，水文地球化学是水文地质学的一部分，是在水文地质学和地球化学基础上发展起来的。因此，在研究水文地球化学问题时，应该首先明确某些基本观点：(1)与岩石、矿物一样，地下水也是地质历史的产物，在研究其化学成分的形成时，必须考虑到地下水域（盆地）的地质发展历史和地球化学环境，必要时应对地下水域（盆地）进行古水文地质条件分析；(2)地下水是一种在地下流动的水体，不应把各个含水层

的地下水看作是孤立的、互不联系的，而应把它看作是运动着的流体矿床。水文地球化学研究必须与地下水动力学结合起来。但是，值得注意的是，随着人类历史的发展，人类活动对地球的作用日益加强。许多人类活动，诸如污染、地下水开采、建筑工程等，对天然地下水化学成分（特别是浅层地下水的化学成分）的改变也起到重要的作用。这一点赋予了水文地球化学研究的新内容，是必须考虑的。

地球化学是水文地球化学发展的基础之一。地球化学学者常把研究地下水的那一部分称为地下水地球化学，或范围更广泛些，包括大气水及地表水，称为《水圈地球化学》。这说明，在研究的出发点、服务对象及研究方法上，水文地质学者和地球化学学者之间有所区别。但实际上，就不少的研究内容及具体方法而论，水文地球化学与地下水地球化学似乎已成为同义词了。

第二节 水文地球化学研究的对象及意义

一、研究对象

任何一门独立学科，都有其相应的研究对象；随着学科的发展，其研究对象和范围也会相应的拓宽。关于此问题，А.М.奥弗琴尼柯夫(Овчинников)^[3]曾有如下一段解释：“水文地球化学研究地下水化学成分的形成作用及化学元素在其中迁移的规律，研究各种元素及其同位素在地下水中的克拉克值、迁移、积聚、沉淀及分散因素的概念，以及地下水气体成分的概念等”。到了60年代末，水文地质工作密切注意探索地下水在地壳层中所起的地球化学作用。这在水文地球化学研究史上是个进展，因为它明确并扩大了研究对象和范围。为此，С.Л.什瓦尔采夫(Шварцев, 1982)把水文地球化学定义为：是研究水与岩石、气体及有机物质间相互作用的科学，是研究这种相互作用性质、演化、内源与外源、地下水圈成分形成，以及地下水圈在地球发展的地质历史中的地球化学的科学。目前看来，这个定义是比较简明而完善的，定义中明确规定了本学科的研究对象。

地壳上部的岩石圈、水圈、生物圈和大气圈是地球表部环境的主要单位，它们之间进行着极其复杂的物质和能量的交换。从地球化学的观点而言，把在地球表部环境的地球化学作用归为外生循环。与此相反，在地壳下部及地幔中的地球化学作用归为内生循环。无论是外生循环或者是内生循环都有地下水参与。实际上，地下水本身是一种地质营力，它对地壳上部的风化、冲刷、淋滤、溶蚀、成岩、成盐、表生成矿和成壤，以及对地壳深部的岩浆活动、变质、内生成矿和成岩，都有各种不同的影响。因此，水文地球化学的研究对象不仅是地下水本身，而且应该揭示地下水活动过程中各种水文地球化学作用对各种地质现象的影响和关系。事实证明，这方面的研究使得各种地质现象的理论解释更加完善。例如，在运用水化学资料识别现代风化作用的性质上，取得了令人满意的结果^[5]。遗憾的是，在过去的水文地球化学研究中，多侧重于地下水化学成分本身的形成，而地下水活动对其它地质现象的影响和关系涉及不多；研究外生循环中的水文地球化学多，涉及内生循环的水文地球化学甚少。这是本学科今后应该加强研究的一个方面。

二、研究意义

水文地球化学研究不仅具有重要的理论意义，而且对国民经济的各部门的发展都有重大的实际价值。其意义主要表现在下述几个方面。

1. 地下水的形成和起源是水文地质学基本理论之一。水文地球化学研究对这个课题的解决, 应该起到重大的促进作用。

地下水是整个水圈的一个组成部分。水是自然界中物理、化学和生物特性非常独特的物质, 它的形成、起源及许多特性远非均已得到科学论证, 还有许多未知数。在地表水中, 海洋水占绝大多数(97.5%), 而地表淡水比例甚少。从其化学性质而言, 两者差别很大, 互不衔接: (1)海水以氯化钠占绝对优势, 而河湖水以重碳酸钙为主; (2)海洋水为咸水, 河湖水绝大多数为淡水, 前者的矿化度(总溶解固体)平均高于后者175倍。在岩石圈上层的地下水(重力水)中, 大量的钻探资料证明, 地下水化学成分分布存在某些规律性, 即由地表至某一深度处, 经常见到低矿化度的淡水; 在某一深度以下的不同深度上可见到高矿化度水。其中, 98%属高矿化度水, 主要是氯化物水和卤水(>50g/L); 仅2%是淡水, 主要是重碳酸盐, 硫酸盐和氯化物水很少。地表水与地下水的化学成分分布何其相似。

综上所述说明, 天然水中(地表水及地下水), 绝大部分(占97%—98%)是以氯化物为主的海洋水和高矿化度的地下水及地下卤水。这种水的形成条件是长期争论的、悬而未决的复杂问题。

水-盐起源与水盐循环有关。降水冲刷溶蚀地表岩石, 盐分沿江河汇入海洋, 降水渗入地下, 盐随水去, 进入地下水, 进而也汇入海洋。这是很久以来人们用以解释海水及地下水成分形成的一种学说, 即溶滤-渗入说。但是, 问题并非如此简单, 很多资料说明, 它不可能完全是地壳岩石圈岩石风化的产物, 详见表0.1。这就促使人们进一步思考, 热

表 0.1 进入大洋的元素和它们在现代海水中的含量之间的比例

离子	在岩石风化过程中进入海洋中元素含量 (g/t)	现代海洋中元素的含量 (g/t)	海洋中元素含量与进入海洋中元素含量之比 (%)
Na ⁺	16980	10561	62
Mg ²⁺	12540	1272	10
Ca ²⁺	21780	400	1.8
K ⁺	15540	380	1.2
Cl ⁻	188.4	18980	10074
S(SO ₄ ²⁻)	312	884	283
Br ⁻	0.972	65	6687

矿泉水的出露及火山活动会带来大量物质, 而这些作用在海底是存在的。那么有没有内生水存在呢? 地表水及地下水中的高矿化度氯化钠水或卤水中的盐分是否来自地壳深处呢? 因为无论是用岩石风化或是溶解度的控制都很难解释这种水的形成。所以, 一些学者认为, 来自地壳深部的含水的易挥发组分可能参与水圈的形成。A. П. 维诺格拉道夫(Виноградóв)所著的《地球的化学演化》(1959)的发表, 是这方面研究阶段发展的一个重要标志。他阐述了地幔带是地球地表水(包括海水)及深部水的唯一物源区。这个作用是在地球发展的全部历史中进行的, 直至今还在进行着。

这里之所以多费笔墨仅仅是为了明确问题之所在, 并非去评述各家的论点和学说。希

望在不同领域从事水文地质研究的工作者予以重视，以期这些基本理论问题的解决。

2. 水文地球化学研究实际上是地下水分布和形成规律研究的一部分，是不可分割的。但从另一角度来说，它的研究又为阐明水文地质条件，评价地下水资源，增添一些有效的方法，诸如应用地下水化学成分的资料（包括水中同位素的数据）更精确地查明补给排泄条件、地下水的年龄，以及地下水资源的性质等。

3. 水文地球化学研究可阐明人类活动对地下水环境的影响，此乃是当今水地球化学研究的主要课题之一。自人类出现以来，就伴随着出现与人类有关的地质作用，诸如地下水污染、地面沉降、地面塌陷、诱发地震等等。随着人类自身的发展，其作用也越来越显重要。许多学者经过计算认为，20世纪以后，每过14—15年，全球生产能力就翻一番，它将成为对地球表面环境的影响因素。特别值得提出的是，它的增长率很高，经过几十年的时间可发生极大的变化。关于这方面的理论，早在1922年，地球化学家费尔斯曼（А.Е. Ферсман）就提出了“技术成因迁移”的概念；随后，法国学者莱鲁阿（Леруа）及盖依耶尔·德·萨尔登（Гайяр Де Шарден）（1927）认为，生物圈的一般概念已包括不了人类社会活动（作用）的特点，提出了“人类活动圈”（Noosphere）的概念。因此，人类活动圈和技术成因迁移的地球化学（当然包括水文地球化学），就成为自然资源的合理利用和保护，以及防止环境污染（包括地下水污染）等课题的理论基础。无怪乎人们在水文地质问题上，从过去侧重于量的研究，逐渐转移到注重质的研究，水文地质学中出现了环境水文地质学分支；同样，地球化学中，也出现了环境地球化学分支。

4. 水文地球化学研究可为矿床的形成机理提供水文地质分析方面的依据，为找矿提供有用的信息。

5. 在与地下热能开发有关的地下热水、饮用与医疗矿泉水及地质环境与人体健康等诸方面，水文地球化学的研究成果也将显示出它的作用，并作出应有的贡献。

可以预言，随着我国经济的高速增长，水文地球化学研究将有更大的进展，并将进一步证明它是一门有前途有生命力的学科。问题就在于，如何将水文地球化学基本理论与相邻学科结合，拓宽自己的服务面。

参 考 文 献

- 〔1〕 Овчинников, А.М., 1970, Гидрогеохимия, М. «недр».
- 〔2〕 Вернадский, В.И., 1979, Избранные Соч. Т.4, Кн.2, История Природных Вод.
- 〔3〕 Большая Советская Энциклопедия, 1971, Третье Издание, Москва, Изд. Советская Энциклопедия.
- 〔4〕 Основы Гидрогеологии—Гидрогеохимия, Изд. «Наука», Новосибирск, 1982.
- 〔5〕 Шварцев, С.Л., 1978, Гидрогеохимия Зоны Гипергенеза, М. «Недра».

680824

第一章 水化学基础

天然地下水的化学成分是在漫长的地质历史中形成的。在其形成过程中，除受所流经岩(土)石的种类和性质影响外，其成分的演变还受到各种化学作用的严格控制。这些作用主要是溶解平衡作用、氧化还原作用及界面平衡作用。本章的主要目的是，从理论上简明地阐述上述作用的基本原理，为合理解释地下水化学成分形成和演变提供理论基础，并为其定量化研究提供适用的方法。

第一节 溶解平衡

水是极性分子，是一种溶解能力很强的溶剂，它与包气带及含水层中的岩石(土)接触时，必定会发生溶解-沉淀反应，这种反应是控制地下水化学成分形成和演变的重要作用。化学上的水岩相互作用在某种程度上取决于与水的状态(在一定的温度和压力下与固相的和气相的非饱和和过饱和状态)有关的各种反应。这些反应可通过地下水的化学平衡模型来预测。反应状态的研究可揭示水中溶解组分的来源，并有助于预测地下水开采、人工回灌、环境污染等所引起的水文地球化学效应。虽然，在天然地下水系统中，很少达到完全的化学平衡，所以化学平衡模型还不能完全描述水岩作用的各种反应。但是，在预测水化学成分变化方向、计算其反应速率、揭示哪些作用存在及哪些作用控制着水化学成分等方面，常常可以提供一种十分接近地下水系统实际情况的方法，所以，地下水化学平衡模型仍然是一个有用的参考模型。建立此类模型涉及化学平衡热力学的一些基本原理。为此，下面对有关的原理作简明的阐述。

一、质量作用定律

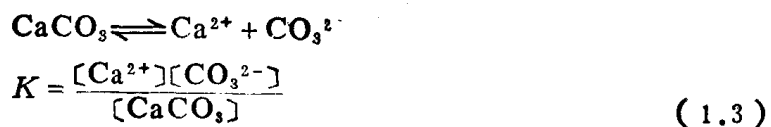
在地下水化学平衡的研究中，“质量作用定律”非常有用。这是19世纪中叶由Guldberg和Waage提出来的。它的基本含义是，一个化学反应的驱动力与反应物及生成物的浓度有关。假定反应物A和B反应，产生生成物C和D，其反应式可表示为



式中 a 、 b 、 c 和 d 分别为A、B、C、D的摩尔数。当达到平衡状态时，反应物与生成物的关系如下：

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.2)$$

式中 K 为平衡常数，或称热力学平衡常数，方括弧代表活度，或称(热力学)有效浓度。对于特定的反应来说，在给定的温度及压力下， K 值是一个常数；如温压改变， K 值也变。在地下水系统中，水流经的岩土可能含有各种矿物，如含有方解石(CaCO_3)和萤石(CaF_2)，则其反应可写成





在平衡研究中，固体及纯液体（如 H_2O ）的活度为1，则上述（1.3）和（1.4）式可分别表示为

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

地下水与矿物反应时，其反应可能向右进行，产生溶解；也可能向左进行，产生沉淀，直至达到平衡为止。这个过程所需时间，可能是一年、几年，或者是上百年、上千年。在地下水径流途中，体系中新的反应物的加入，生成物的迁移，温压的改变都可能使已建立的平衡被破坏，体系将向建立新的平衡发展，所以地下水径流条件好的地区，水与岩石矿物间的化学平衡很难建立。

平衡常数 K 可通过实验测得，也可通过有关热力学方程及热力学数据算得。

二、化学平衡与自由能

众所周知，自然界中有各种形式的能，热能、电能、动能等，在一定条件下各种能量是可以相互转换的。化学热力学就是研究各种化学过程中伴随发生的能量转换和传递的科学。它从宏观方面判断某一体系内化学过程的可能性、进行的方向和达到的极限，所以它是各门化学的共同基础，实际上，化学平衡规律就是化学热力学平衡规律的具体运用。

（一）化学热力学的某些基本概念

在水文地球化学研究中，初步了解一下化学热力学的某些基本概念还是必需的。下面我们就此作简明的介绍。

体系 各门学科都把所研究对象一个物体或一组相互作用的物体称为体系或系统，而体系（或系统）周围的其它物质称为环境。热力学体系分为三类：（1）隔离体系或孤立体系，它与环境无物质和能量的交换；（2）封闭体系，它与环境无物质交换，但有能量交换；（3）开放体系，它与环境有能量和物质的交换。地下水系统多属开放体系或封闭体系。

状态及状态参数 热力学状态分为平衡状态和非平衡状态。热力学体系特性是由系列参数来表示的。当体系没有外界影响时，各状态参数若能保持长久不变，此体系称为“热力学平衡状态”。实际上这种平衡包括机械平衡、热平衡和化学平衡。化学平衡是指体系内组成体系的各种物质、浓度均不随时间变化，各组分间保持着最稳定的组成关系。地下水系统中的化学平衡属于此类。热力学体系常用温度、压力和组成（浓度）这三种状态参数来表述，当这三种状态参数都保持固定不变时，该体系达到热力学平衡状态，一旦在外界作用下使某一状态参数发生改变，平衡就遭破坏。热力学常用“标准状态”一词，是指温度为298K（25℃）、压力为一巴[●]的状态。

焓 在热力学中，焓或热含是一个状态函数，它是一种化学反应向环境提供的热量总值，以符号“ H ”表示， ΔH 是指一种反应的焓变化。在标准状态下，最稳定的单质生成1摩尔纯物质时的焓变化，称为“标准生成焓”，以“ ΔH_f ”表示。例如，水的 $\Delta H_f = 285.8\text{kJ/mol}$ ，就是说，在标准状态下，1mol H_2 （气）和1/2mol O_2 （气）生成1mol

[●]巴 = 10^5Pa 。巴为非法定计量单位，但为了计算上的方便，本书暂用之，下同。

H_2O 时所生成的热量为285.8kJ。某些物质的 ΔH_f 值列于附录1。焓可作为化学反应热效应的指标，化学反应的热效应是指反应前后生成物和反应物标准生成焓的差值，热力学上称这个差值为“反应的标准焓变化”，以 ΔH_r 表示。其计算方法如下：

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{生成物}) - \sum \Delta H_f(\text{反应物}) \quad (1.5)$$

ΔH_r 为正值，属吸热反应； ΔH_r 为负值，属放热反应。下面以 CaCO_3 的溶解和沉淀反应为例加以说明。

CaCO₃溶解：



$$\Delta H_f \quad -1207.4 \quad -542.83 \quad -677.1 \quad (\text{kJ/mol, 查附录1})$$

$$\Delta H_r = (-542.83) + (-677.1) - (-1207.4) = -12.53 \text{kJ/mol}$$

CaCO₃沉淀：



$$\Delta H_f \quad -542.83 \quad -677.1 \quad -1207.4 \quad (\text{kJ/mol})$$

$$\Delta H_r = (-1207.4) - (-542.83) - (-677.1) = 12.53 \text{kJ/mol}$$

上述计算说明， CaCO_3 溶解， ΔH_r 为负值，属放热反应； CaCO_3 沉淀， ΔH_r 为正值，属吸热反应。

自由能 它也是热力学中的一个状态函数，是根据古典热力学教授J.W.吉布斯(J.W.Gibbs)的建议提出来的，所以也称为吉布斯自由能。在热力学中，自由能的含义是指一个反应在恒温恒压下所能做的最大有用功，以符号“G”表示。 ΔG 是指一个反应的自由能变化。在标准状态下，最稳定的单质生成1摩尔纯物质时的自由能变化，称为“标准生成自由能”，以“ ΔG_f ”表示。某些物质的 ΔG_f 和 ΔH_f 值列于附录1。与 ΔH_f 一样，元素和单质的 ΔG_f 值按热力学的规定为零。在标准状态下，某一反应自由能变化称为“反应的标准自由能变化”，以“ ΔG_r ”表示，其计算方法为

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f(\text{生成物}) - \sum \Delta G_f(\text{反应物}) \quad (1.6)$$

化学反应中的驱动力，一般用自由能变化来代表。如 ΔG 值为负值，反应在恒温恒压下可自发地进行； ΔG 为正值，反应在恒温恒压条件下不能自发进行，但逆反应可自发进行； $\Delta G = 0$ ，反应处于平衡状态。

(二) 自由能与化学平衡

按热力学原理，可推导出自由能变化和平衡常数的关系式

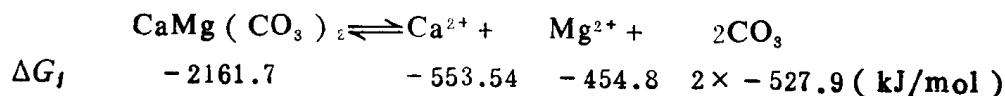
$$\Delta G_r = -RT \ln K \quad (1.7)$$

式中 ΔG_r 为反应的标准自由能变化，kJ/mol；R为气体常数，等于0.008314kJ/mol；T为绝对温度，K；K为平衡常数。

在标准状态下， $T = 298.15\text{K}$ ($T = ^\circ\text{C} + 273.15$)，将R和T值代入(1.7)式，并转换为以10为底的对数，则

$$\lg K = -0.175 \Delta G_r \quad (\Delta G_r \text{以kJ/mol计}) \quad (1.8)$$

根据(1.8)式，只要从文献中能查到反应中所有组分的 ΔG_f 值，即可算得标准状态下的 ΔG_r ，就可算得K值。例如白云石的溶解反应：



$\Delta G_r = (-553.54) + (-454.8) + (2 \times -527.9) - (-2161.7) = 97.56 \text{ (kJ/mol)}$
 将上述算得的 ΔG_r 值代入(1.8)式,求得白云石的平衡常数为 $K = 10^{-17.073}$ 。

(1.8)式是在标准状态下推导出来的,因此只能利用它求标准状态下某些物质的 K 值。如果要求得 25°C 以外的某物质的 K 值,就必须有该温度下的 ΔG_r 值。但是,尽管标准状态下的 ΔG_r 值很丰富,而其它温度的 ΔG_r 值很少。温度和压力的变化对 ΔG_r 影响明显,而对 ΔH_r 影响很小。在地壳浅部几百米深度内,流体压力变化对平衡常数 K 影响很小,可忽略不计。所以,为了求得不同温度下的 K 值,可利用标准焓变化与平衡常数 K 的关系式,即众所周知的范特霍夫(Van't Hoff)式:

$$\lg K_2 = \lg K_1 - \frac{\Delta H_r}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.9)$$

式中: T_1 为参比温度,一般为 298.15K (25°C);

T_2 为所求温度(K);

K_1 和 K_2 分别为参比温度及所求温度的平衡常数;

ΔH_r 为反应的标准焓变化(kJ/mol);

R 为气体常数(kJ/mol)。

下面以求白云石 15°C 的 K 值为例加以说明。



$$\Delta H_r = -2324.5 \quad -542.8 \quad -466.8 \quad 2 \times -677.1 \quad (\text{kJ/mol})$$

$$\Delta H_r = (-542.8) + (-466.8) + 2(-677.1) - (-2324.5) = 39.3 \text{ kJ/mol}$$

将 ΔH_r 值、标准状态下白云石的 K_1 值($10^{-17.0}$)、 T_1 、 T_2 值及 R 值代入(1.9)式,求得 5°C 的白云石平衡常数为 $10^{-18.10}$ 。应该说明的是,这种计算的结果只是近似值。如若有其他温度的 ΔG_r 数据可用,还是用两种温度的 ΔG_r 值,利用内插法,算得所求温度的 K 值,这样做,其结果会精确些。

三、活度及活度系数

从理论上讲,溶液中离子之间或分子之间没有相互作用,这种溶液称为理想溶液。地下水是一种真实溶液,不是理想溶液;水中各种离子(或分子之间)相互作用,它包括相互碰撞及静电引力作用,作用的结果是,化学反应相对减缓,一部分离子在反应中不起作用了。因此,如果仍然用水中各组分的实测浓度进行化学计算,就会产生一定程度的偏差。为了保证计算的精确程度,就必须对水中组分的实测浓度加以校正,校正后的浓度称为校正浓度,也就是活度。质量作用定律中,浓度是以活度表示的。活度是真实浓度(实测浓度)的函数,一般情况下,活度小于实测浓度。活度与实测浓度的函数表示式为:

$$a = rm \quad (1.10)$$

式中的 m 为实测浓度(mol/L); r 为活度系数,其单位是实测浓度的倒数(L/mol), a 为活度,无量纲。但是,在实际应用中, a 和 m 的单位相同,均为mol/L。 r 为无量纲的系数。活度系数随水中溶解固体(即矿化度)增加而减小,但一般都小于1。当水中溶解固体(TDS)很低时, r 趋近于1,活度趋近于实测浓度。例如,如TDS小于 50mg/L ,大多数离子的 r 值为0.95或更大些;如TDS 500mg/L 左右,二价离子的 r 值可低至0.70;如TDS浓度很高,某些二价离子的 r 值可能低于0.40。严格来说,水中单个离子的活度系数的测量是不可能做到的。但应用热力学模型可算出单个离子的活度系数。按规定,不带电

的分子（包括水分子）和不带电的离子对的活度系数为1。

迪拜-休克尔（Debye-Hückel）方程

计算活度系数的公式不少，但在水文地球化学研究中，应用最普遍的是迪拜-休克尔方程：

$$\lg r = - \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (1.11)$$

式中：r为活度系数；

Z为离子的电荷数；

I为离子强度（mol/L）；

A和B为取决于水的介电常数、密度和温度的常数（见表1.1）；

a是与离子水化半径有关的常数（见表1.2）。

当I < 0.1时，方程（1.11）具有很好的精确性。

离子强度I的计算公式：

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 m_i \quad (1.12)$$

式中：I为离子强度（mol/L）；

Z_i为i离子的电荷数；

m_i为i离子的浓度（mol/L）。

戴维斯（Davies）方程

对于淡地下水来说，其I值一般都小于0.1mol/L，所以广泛应用迪拜-休克尔方程计算活度系数。但对于TDS高的咸地下水来说，迪拜-休克尔方程就不适用了。为此，戴维斯提出了扩大的迪拜-休克尔方程，也称为戴维斯方程^[4]：

$$\lg r = - \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (1.13)$$

表 1.1 迪拜-休克尔方程中的A和B值

温度（°C）	A	B（×10 ⁻⁸ ）
0	0.4883	0.3241
5	0.4921	0.3249
10	0.4960	0.3258
15	0.5000	0.3262
20	0.5042	0.3273
25	0.5085	0.3281
30	0.5130	0.3290
35	0.5175	0.3297
40	0.5221	0.3305
50	0.5319	0.3321
60	0.5425	0.3338

（据 Manov et al., 1943, [4]）

与(1.11)式相比,它增加了“ bl ”项,增加了校正参数 b ,且(1.13)式中的 a 值与(1.11)式中的 a 值不同。详见表1.3和表1.4。(1.13)式规定次要离子的 b 值为零。(1.13)式的其它符号含义同(1.11)式。该方程的应用范围是 $I < 0.5 \text{ mol/L}$ 。

表 1.2 迪拜-休克尔方程中各种离子的 a 值

$a(\times 10^8)$	离 子
2.5	NH_4^+
3.0	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$
3.5	$\text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{MnO}_4^-$
4.0	$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$
4.0—4.5	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-$
4.5	$\text{SO}_3^{2-}, \text{Pb}^{2+}$
5	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{Cd}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$
6	$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Ni}, \text{Co}^{2+}, \text{Li}^+$
8	Mg^{2+}
9	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

(据Klotz,1950)^{(23), (24), (25)}

表 1.3 戴维斯方程的 a 和 b 参数(主要离子)⁽²⁶⁾

主要离子	a	b
Ca^{2+}	5.0	0.165
Mg^{2+}	5.5	0.200
Na^+	4.0	0.075
K^+	3.5	0.015
Cl^-	3.5	0.015
SO_4^{2-}	5.0	-0.040
HCO_3^-	5.4	0
CO_3^{2-}	5.4	0

四、地下水中的溶解-沉淀

(一)全等溶解和非全等溶解

全等溶解(dissolve cogruently) 矿物与水接触产生溶解反应时,其反应产物都是溶解组分,这种溶解反应称为全等溶解。例如方解石(CaCO_3)、硬石膏(CaSO_4)等矿物的溶解,其溶解反应的产物为 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,它们都是溶解组分。

非全等溶解(dissolve incongruently) 矿物与水接触产生溶解反应时,其反应产物除溶解组分外,还有新生成的一种或多种矿物或非晶质固体组分,这种反应称为非全等溶解。例如钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)和正长石(KAlSi_3O_8)的溶解,