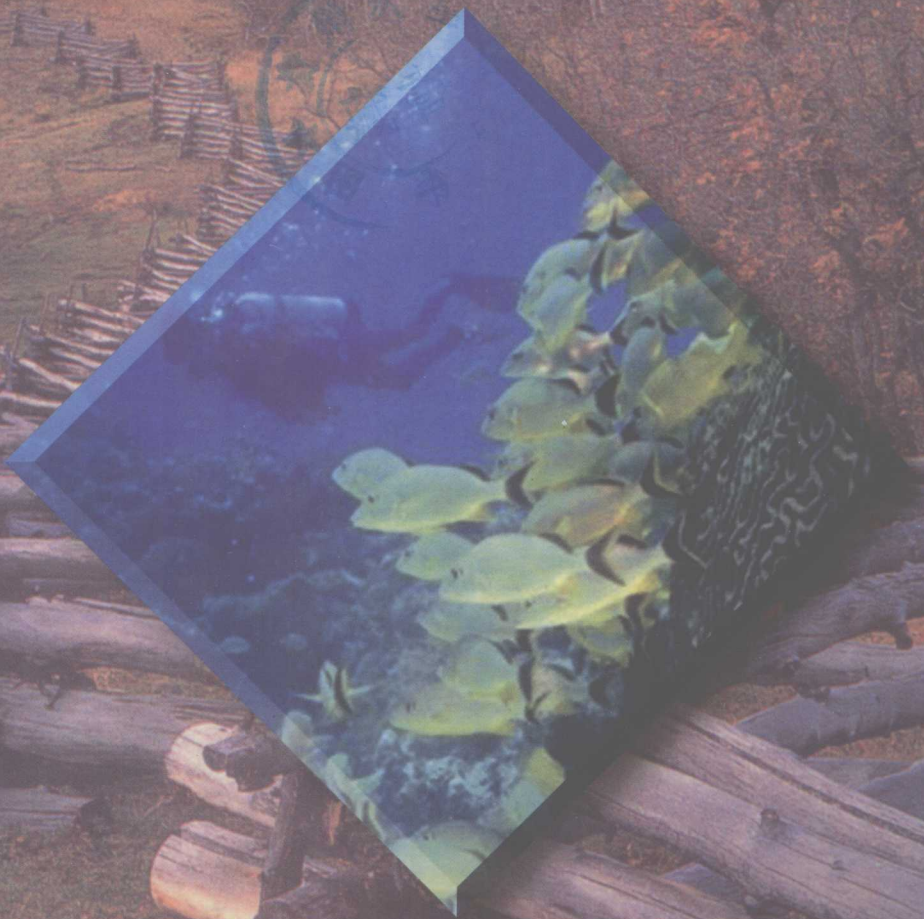


养殖水化学

主编 季成龙



苏州大学出版社

S 912

527
6

4

农村自学考试实验区教材

养 殖 水 化 学

主编 季成龙

苏州大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍水质化学成分及其分析测定的方法,以及水质化学成分的来源、迁移变化和这些成分同养殖生产的关系,水环境污染和水资源保护的基本知识。

全书共分十一章,1~9章主要讲解水质化学成分的有关理论知识。第10章与第11章分别介绍水质化学分析原理及各种分析技术。

本书可作为淡水养殖和海水养殖专业高等教育自学考试教材、也可作为高等职业学校大专专业证书班、函授班以及各类培训班相关专业的教材,并可供普通高校水产专业学生及其他专业技术人员学习参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

养殖水化学/季成龙主编. —苏州:苏州大学出版社,
2000.11
ISBN 7-81037-733-7

I. 养… II. 季… III. 水产养殖-水化学
IV. S912

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第55484号

养殖水化学

季成龙 主编

责任编辑 陆鼎一

苏州大学出版社出版发行

(地址:苏州市十梓街1号 邮编:215006)

丹阳兴华印刷厂印装

(地址:丹阳胡桥镇 邮编:212313)

开本 787×1092 1/16 印张 15.5 字数 387千

2000年11月第1版 2000年11月第1次印刷

印数:1-1700

ISBN 7-81037-733-7/O·32(课) 定价:23.00元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换
苏州大学出版社发行科 电话:0512-5236943

出版前言

高等教育自学考试制度在我省实施十多年来,已先后开考了文、理、工、农、医、法、经济、教育等类 90 多个本、专科专业,全省共计 350 余万人报名参加考试,已有 13 万人取得毕业证书。这项制度的实施,不仅直接为我省经济建设和社会发展造就和选拔了众多的合格人才,而且对鼓励自学成才,促进社会风气的好转,提高劳动者的科学文化素质,均具有非常重要的意义。十多年来的实践证明,自学考试既是一种国家考试制度,又是一种基本的教育制度,受到广大自学者和社会各界的欢迎,产生了巨大的社会效益,赢得了良好的社会信誉。

为了贯彻落实党的十五届三中全会精神,深入实施科教兴省战略,探索和建立为我国农村经济与社会发展培养人才的新路子,我省经全国高等教育自学考试指导委员会批准,从 1999 年开始开展农村高等教育自学考试实验区的试点工作。这是一项全方位的试点工作,我们将在专业设置、自学教材和考试形式等方面进行重大改革,使高等教育自学考试制度更加适应农村经济发展和人才培养的要求。

自学考试制度是建立在个人自学基础上的教育形式,而个人自学的基本条件是自学教材。一本好的自学教材不仅可以使自学者“无师自通”,而且对保证自学考试质量具有重要作用。对农村自学者来说,由于缺少“名师指点”和自学者之间的相互交流,自学相当困难,除了要有一本高质量的自学教材外,还需要有与之配套的自学指导书,以便帮助自己系统地掌握教材的内容,达到举一反三、触类旁通、提高自学效率的目的。因此,我们在农村自学考试实验区教材建设中,试图探索一种教材编写的新路子,将教材内容与自学指导有机地融合在一起,使自学者更加容易地理解和掌握教材的内容;同时,打破常规教材编写追求系统性、完整性的戒律,针对我省当前农村经济发展的实际状况,把农村经济发展、农民发家致富需要的知识和理论写进教材中去,使之成为农村自学者学习科学文化知识、提高自身素质的教科书,成为指导农业生产和农民致富的科学手册。

农村自学考试实验区的教材建设工作是一项基础建设工作,它是我省农村自学考试实验区试点工作取得成功的必要保证。为此,省高等教育自学考试委员会成立了“江苏省农村自学考试实验区专业指导委员会”,具体负责教材建设的规划和编写审定工作。

随着农村自学考试实验区试点工作的进一步展开,我们将有计划、有步骤地组织有关高等院校、成人高校、高等职业学校、中等农业专科学校以及行业主管部门中业务水平较高、教学经验丰富、了解农村情况、熟悉自学考试特点和规律的专家、学者,编写一批既适合自学特点,又适应农村经济建设和社会发展需要的自学教材,以满足农村自学者的需要。我们相信,农村自学考试实验区教材的陆续出版,必将对我省农村自学考试事业的发展,为农业培养“留得住、用得上”的应用型、复合型人才,加快农村现代化建设,起到积极的促进作用。

编写适应农村经济建设和社会发展需要的自学教材,是一项探索性的工作,需要在实践中不断总结和提高。为使这项有意义的工作能取得事半功倍的效果,希望得到社会各方面更多的关心和支持。

由于作者对自学考试特点和农村实际情况了解的深度有限,书中不当之处在所难免,敬请广大读者惠予指正。

江苏省高等教育自学考试委员会办公室

2000 年 4 月

目 录

第一章 绪论

自学指导和复习思考题	(3)
------------	-------

第二章 主要离子和含盐量

第一节 天然水的含盐量与分类法	(4)
-----------------	-------

第二节 钙、镁离子与硬度	(8)
--------------	-------

第三节 硫酸根离子、氯离子、钠离子和钾离子	(12)
-----------------------	--------

自学指导和复习思考题	(16)
------------	--------

第三章 天然水的物理化学性质和水的流转

第一节 天然水的物理和物理化学性质	(21)
-------------------	--------

第二节 天然水体的流转混合及温度分布	(29)
--------------------	--------

自学指导和复习思考题	(32)
------------	--------

第四章 溶解氧

第一节 气体在水中的溶解度与溶解速率	(36)
--------------------	--------

第二节 天然水中氧气的来源和消耗	(40)
------------------	--------

第三节 溶氧的分布变化	(44)
-------------	--------

第四节 溶氧在水产养殖生产上的意义	(47)
-------------------	--------

自学指导和复习思考题	(51)
------------	--------

第五章 天然水中的二氧化碳体系

第一节 二氧化碳体系的平衡	(55)
---------------	--------

第二节 天然水的碱度	(58)
------------	--------

第三节 天然水的 pH 值	(61)
---------------	--------

第四节 养殖水体二氧化碳体系的管理	(64)
-------------------	--------

自学指导和复习思考题	(66)
------------	--------

第六章 天然水体中的有机物

第一节 天然水体中有机物的分类和来源	(70)
--------------------	--------

第二节 天然水体中有机物的分解	(73)
-----------------	--------

第三节 有机物对水体生产的影响	(76)
-----------------	--------

自学指导和复习思考题	(78)
------------	--------

第七章 生物营养元素

第一节 藻类吸收营养盐的速率	(82)
----------------	--------

第二节 天然水体中的氮	(84)
-------------	--------

第三节 天然水体中的磷	(87)
-------------	--------

第四节 天然水体中的硅和微量元素	(91)
------------------	--------

自学指导和复习思考题	(93)
------------	--------

第八章 几种主要类型天然水的化学特点

第一节 大气降水	(97)
第二节 江河水	(99)
第三节 湖泊、水库水	(100)
第四节 海水	(103)
第五节 地下水	(105)
自学指导和复习思考题	(107)

第九章 水质污染和水资源保护

第一节 有毒物质的来源及影响	(109)
第二节 水污染的生物监测	(115)
第三节 水体的重金属污染	(122)
第四节 合成有机化合物的污染	(128)
第五节 石油、石油产品及其他毒物	(131)
第六节 水资源保护	(136)
自学指导和复习思考题	(143)

第十章 水质化学分析概述

第一节 水化学调查项目、测点、测次的确定	(149)
第二节 滴定分析法	(151)
第三节 比色分析法	(155)
第四节 水样的采集与保存	(157)
第五节 分析结果的整理、检查	(161)
自学指导和复习思考题	(165)

第十一章 水质化学分析实验

第一节 碱度的测定	(170)
第二节 总硬度的测定	(172)
第三节 钙、镁的测定(EDTA 滴定法)	(174)
第四节 氯化物的测定	(175)
第五节 硫酸盐的测定	(176)
第六节 pH 值的测定(酸度计法)	(177)
第七节 溶解氧的测定	(178)
第八节 游离二氧化碳的测定	(181)
第九节 硫化物的测定	(182)
第十节 化学耗氧量的测定	(184)
第十一节 总氮的测定	(185)
第十二节 铵态氮的测定(奈氏比色法)	(187)
第十三节 亚硝酸盐氮的测定	(189)
第十四节 硝酸盐氮的测定(酚二磺酸比色法)	(190)
第十五节 总磷的测定	(192)
第十六节 可溶性活性磷的测定	(193)
第十七节 挥发酚的测定(4-氨基安替比林比色法)	(194)

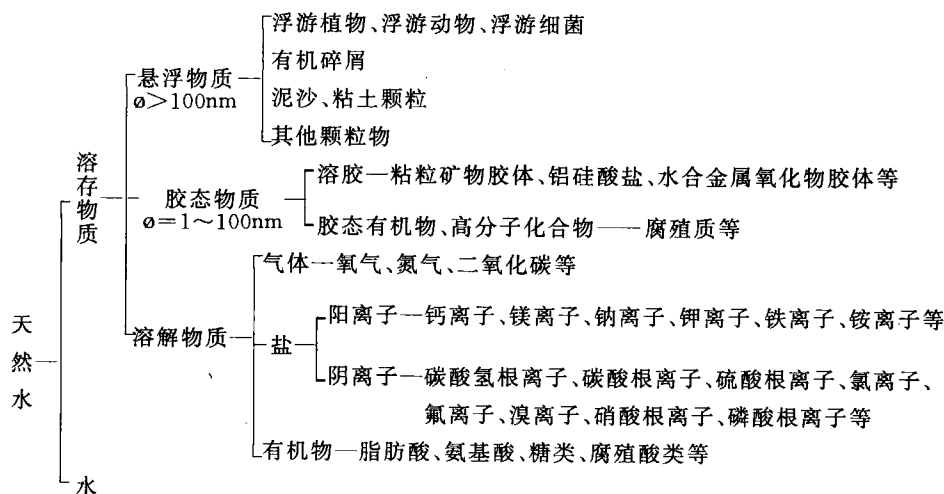
第十八节 总汞的测定(双硫脲分光光度法).....	(196)
第十九节 油类物质的测定(紫外分光光度法).....	(198)
综合性模拟试题.....	(200)
各章复习思考题及综合性模拟试题参考答案.....	(202)
《养殖水化学》考试大纲.....	(218)
附录.....	(232)
主要参考书目.....	(238)
后记.....	(239)

第一章 绪 论

一、天然水质系与水化学

水产养殖生产有大水面增殖、池塘精养、高密度流水养殖、循环过滤工厂化生产等多种方式。不过，它们所用的水源，归根到底都来自天然水。水中的化学成分决定了所用天然水的水质。因此，对天然水的化学成分必须有基本的了解。

对许多物质来说，水是溶解能力极强的溶剂。在自然界，水又是不断循环变化的。它们从江、湖、海洋蒸发进入大气，再在高空冷凝后降落地面，以潜水或地表径流形式重新回到江、湖、海洋。水在循环过程中要与岩石、土壤、大气等接触，冲刷溶蚀岩石、土壤，再加之人类在生产、生活活动中，取用部分天然水同时排出生活污水、工业废水等，并返回天然水体，而使水中混入各种各样的杂质。因此，各种天然水都不是纯水，而总是以包含各种杂质的溶液或浊液状态存在。所谓水质，就是水及其中杂质所共同表现出来的综合特性。水和其中杂质所组成的一切复杂体系称为水质系。例如，河水、湖水、水库水、生活用水、生产用水、生活污水、工业废水等都是不同的水质系。天然水中一般所含物质示意如下：



由于天然水在循环过程中水质在不断地变化，以及水和水质对生命的存在、地质地貌演变、气候变化等方面的特殊作用和对人类生产、生活的特殊意义，人们必须研究自然界中水的运动规律以及天然水质系的水质特征。天然水化学就是研究天然水的化学组成及其分析方法和水体中物质的来源、存在形式、迁移转化过程、分布变化规律的一门新兴学科。水化学是环境化学的一个分支。

为适应水产养殖专业需要而编写的养殖水化学则着重研究水质化学成分及其变化规律和与之有关的水生生物的变化规律以及水质化学成分的分析测定方法。

二、水化学与水生生物的关系

(一) 水生生物的生长、繁衍与水化学密切相关

1. 水生生物的生存离不开水。水是水生生物生存的条件,主要表现在以下几方面:

(1) 水是水生生物的生活环境,为水生生物提供一个立体的生存空间。水生生物的生存依赖于水;

(2) 水是水生生物的主要组成要素,水生植物体含水达 95% 以上,水生动物体含水量也在 50% 以上;

(3) 水生生物体内的生物化学反应总是在体内的水溶液中以酶为催化剂缓慢进行的。水生生物的光合作用就是在光照和叶绿素的作用下由水和二氧化碳合成碳水化合物过程。

2. 水生生物的生长有赖于水中所溶存的各种复杂成分。具体表现在以下几个方面:

(1) 水要供给营养成分,增殖天然饵料,满足养殖生物生长发育时的物质需要和能量需要;

(2) 水要供给氧气,满足水生生物的呼吸需要,生物残骸的腐解过程也与水中溶解氧密切相关;

(3) 水中二氧化碳体系是形成和保持生物生存的稳定环境的重要因素,水中溶解的二氧化碳为自养生物合成有机体提供碳源,二氧化碳平衡系统在很大程度上控制水体的 pH 值,而许多水生生物在整个生命过程中对水质 pH 值的变化极为敏感;

(4) 水中溶解的天然有机物与水生生物的生长繁衍密切相关,在某些环境条件下,甚至成为局部水域生产力的重要限制因素之一;

(5) 水中存在的一些所谓“化学通讯物质”有传递信息、指挥行动的作用,对于鱼类索饵、繁殖、区别同类、发现危险、逃避毒物等等行为都有重要影响。

3. 水质环境已成为保证水生生物正常生长的重要问题。由于工农业生产的发展、人口的增加和都市化,在用水量骤增的同时,带来大量的废污水排放,使水质环境污染的防治成为最为突出的问题,尤其是海洋已变成了石油、农药、重金属以及放射性废物的“纳污池”。由于局部海域特别是近岸海区的污染,导致海产动植物的生长繁殖遭到极大的危害,影响了近海水产资源的开发和利用。有些海区曾发现具有油臭味的鱼、绿色的牡蛎、烂斑的海带和毒物含量超过食用标准的鱼贝类,这样的水产品将危及人类的健康。水质环境的污染和保护已受到水产工作者和社会的广泛重视。

总之,水生生物生命的各个阶段、生命的各个方面,无一不与水和水质有关。

(二) 水产养殖的产量和质量与水质密切相关

水产养殖的产量、质量与养殖用水的水质密切相关。水质如能满足需要,水生生物就能顺利发育成长,水产品产量增加质量提高;相反,若水质不能满足需要,甚至超过它们的适应乃至忍耐的范围,水生生物就不能正常生长,使水产品产量减少、质量下降,还可能导致水生生物死亡或积累毒物危害人类健康。我们应该创造适宜的水质条件,使水产品的产量增加、质量提高。

鉴于养殖水化学与水生生物之间的密切关系,所以,养殖水化学是水产养殖专业的一门专业基础课程。通过该课程的学习,将使水产养殖专业的学生掌握较系统的水化学和水资源保护的知识和水质分析的基本技能,既为学习专业课程奠定基础,又为学生将来从事水产养殖的生产和科研工作奠定基础。

自学指导和复习思考题

自学指导

本章重点掌握水质、水质系的概念；理解天然水总是溶存着各种各样物质的溶液或浊液；熟悉水生生物与水化学的关系；明确养殖水化学研究的主要内容及养殖水化学在专业教学中的地位、作用。

一、水质、水质系 要求掌握的内容有：

(一) 天然水中溶存的物质

天然水中溶存的物质按存在形式分为悬浮物质、胶态物质和溶解物质，就物质种类来说有多种无机物和有机物。所以，天然水是含有各种杂质的溶液或浊液，水中溶存的物质种类繁多，且不断变化。天然水具有组成复杂、多变的特点。

(二) 水质、水质系的概念

√水质是水及其中杂质所共同表现出来的特性。水和其中杂质所组成的一切复杂体系统称为水质系。

二、养殖水化学研究的主要内容

要求初步了解养殖水化学研究的主要内容。

三、水化学与水生生物的关系

要求理解水生生物与水和水质的密切关系，明确水化学在专业教学中的地位、作用。

复习思考题

一、名词解释

1. 水质 2. 水质系

二、问答题

1. 为什么说天然水是包含各种杂质的溶液或浊液？
2. 养殖水化学研究的主要内容是什么？
3. 水生生物与水和水质有何密切关系？

第二章 主要离子和含盐量

水中含量多的离子称为主要离子。大多数天然水中的主要离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 。对于海水,除上述离子外, Sr^{2+} 、 Br^- 、 H_2BO_3^- 、 F^- 的含量也较高,亦属主要离子。不同天然水中主要离子的总量及其彼此间的比例关系有很大差别。在大多数淡水中,阳离子以 Ca^{2+} 为主,阴离子以 HCO_3^- 为主;而在海水中阳离子以 Na^+ 为主,阴离子以 Cl^- 为主。各种天然水中主要离子所构成的盐类约占溶解盐类总量的 90% 以上,对天然水的物理、化学特性有重要影响。

第一节 天然水的含盐量与分类法

一、天然水总含盐量的表示方法

总含盐量是指单位质量或单位体积的水中溶解盐类的总量。对淡水,习惯以 1L 水中溶解的盐类的量(mg 或 mmol)表示;对海水则习惯以 1kg 海水中所含盐类的总克数表示。

不同天然水的总含盐量可相差很大。通常人们用离子总量、矿化度、盐度、氯度等指标来反映水的总含盐量。

(一) 离子总量

离子总量是指单位体积水(淡水)或单位质量水(海水)中所含阴、阳离子的总量。单位分别为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

对于大多数天然水,离子总量就是指主要离子总含量,当 NH_4^+ 、 NO_3^- 及其他离子的含量不可忽略时也应计算在内。从这种意义看,离子总量可视为总含盐量。

如果用符号 S_T 表示总含盐量, ρ_i 表示水中各离子的质量浓度,单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (淡水)或 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (海水), c_i 表示水中各离子的物质的量浓度,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (淡水)或 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (海水),则

$$S_T = \sum \rho_i \quad \text{和} \quad S_T = \sum c_i \quad (2-1)$$

应该注意,在用各离子的物质的量浓度时,都是取 $a_i^{-1}\text{M}^{a_i+}$ 或 $b_i^{-1}\text{A}^{b_i-}$ 为基本单元,即以单位电荷粒子为物质的量的基本单元。 M^{a_i+} 、 A^{b_i-} 分别表示阳离子和阴离子, a_i 、 b_i 为离子的电荷数。

由于天然水体是电中性的,所以水中阴、阳离子存在下述数量关系:

$$\sum c(a_i^{-1}\text{M}^{a_i+}) = \sum c(b_i^{-1}\text{A}^{b_i-}) \quad (2-2)$$

对于淡水,则有:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-}) + c(1/2\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$$

由于 Na^+ 、 K^+ 含量的测定比较困难,常根据上述关系计算 Na^+ 和 K^+ 的含量之和:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) = \sum c(b_i^{-1}\text{A}^{b_i-}) - [c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+})] \quad (2-3)$$

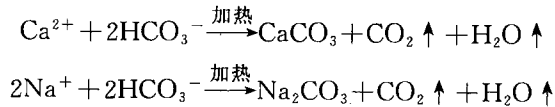
计算所得结果的单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如需用 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示,则需乘以 Na^+ 、 K^+ 的加权平

均摩尔质量。对淡水,通常取 $25\text{mg} \cdot (\text{mmol})^{-1}$ 。计算法的误差较大,因各离子测定的误差都将传递给计算结果。但在缺乏实测 Na^+ 、 K^+ 的实验条件时,此法仍有参考价值。

(二) 矿化度

矿化度也常作为总含盐量多少的一项指标,但矿化度通常采用将水样过滤后蒸发,然后在 $105\sim 110\text{C}$ 下蒸干,恒重后称重的方法测定,这实际上是测定水中溶解总固体的含量。单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

矿化度和离子总量都是水中总含盐量多少的指标,从测定方法看,用可溶性总固体表示矿化度,使得离子总量与矿化度在概念上有了差别。在蒸干过程中,水中 HCO_3^- 有 50.8% 变成气态物质而损失:



所以矿化度只包含了水中 HCO_3^- 含量的 49.2% ,比离子总量偏低。但矿化度又包含了可溶性的非离子的溶解性固体,如溶解的有机物及一些能透过滤器的微细悬浮物和胶态物质。

(三) 氯度 ($\text{Cl}\%$)

氯度是指将海水中溴和碘以相当量的氯取代后, 1kg 海水中所含的氯的克数。

氯度可以用 AgNO_3 滴定法测定。根据 1940 年 Jacob-Sen 和 Knudsen 提出的定义,沉淀 0.3285233kg 海水中全部卤素所需纯银的克数即为该海水的氯度值:

$$\text{Cl}\% = 0.3285233 \{W_{\text{Ag}}\} \quad (2-4)$$

式中 $\{W_{\text{Ag}}\}$ 为沉淀 1kg 海水中全部卤化物所需纯银的克数。

由于海水常量组成的恒定性和氯度易于准确测定,氯度长期被用来间接反映海水含盐量的大小。海水总含盐量与氯度的关系为:

$$S_T\% = 1.81578\text{Cl}\% \quad (2-5)$$

此外,在海水化学中还用到氯容(或体积氯度)的术语,符号为 Cl/L ,它是以海水体积而不是以海水质量表示的一种浓度单位。它等于氯度和海水密度(ρ)的乘积。若以符号表示,则为

$$\text{Cl}/\text{L}_{(\text{Cl})} = \text{Cl}\% \times \rho_{\text{Cl}} \quad (2-6)$$

(四) 盐度 ($S\%$)

盐度是海水含盐量的指标。其定义是:当海水中的溴化物和碘化物全部转化为氯化物,碳酸盐全部转化为氧化物,所有的有机物全部氧化时, 1kg 海水中所含全部固态物质的总克数。

由于盐度的直接测量较困难,通常都是由盐度和氯度间的经验关系式来计算:

$$S\% = 1.80655\text{Cl}\% \quad (2-7)$$

必须指出,对于不同河口区,海水的盐度¹与氯度的关系式有所不同。

1978 年联合国教科文组织推荐通过测定电导率来计算盐度:

$$S = \sum_{i=0}^5 a_i K_{15}^{1/2} \quad (2-8)$$

式中: $a_0 = 0.0080$, $a_1 = -0.1692$, $a_2 = 25.3851$, $a_3 = 14.0941$, $a_4 = -7.0261$, $a_5 = 2.7081$ 。 K_{15} 是海水样品在温度 15C , 压力为 101325Pa 下的电导率与浓度为 $32.4356\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 溶液在相同温度和压力下电导率的比值。 S 称为实用盐度,在数值上比 $S\%$ 大 1000 倍。

海水总含盐量与盐度的经验关系式为:

$$S_T\% = 1.00519S\% \quad (2-9)$$

在要求不太严格时,可用盐度近似地计算海水含盐量。

天然水体含盐量的各种指标数值大小顺序为:

总含盐量(离子总量) $>$ 矿化度 $>$ 盐度

对于海水,三者数值相差不大;对于淡水,由于 HCO_3^- 占的比例较大,使三者数值差异较大,三个概念应加以区别。

二、天然水的化学分类法

到目前为止,已经提出多种多样的天然水的化学分类方案。这里介绍两种常用的分类法。

(一) 按含盐量的分类

按离子总量的不同,天然水可分为以下四类:

淡水	离子总量 $<1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
微咸水	$1\sim 25\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
具有海水盐度的咸水	$25\sim 50\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
盐水	$>50\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

把淡水的范围定在 $1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 是基于人的味觉,当离子总量大于 $1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,大多数人可以感觉到咸味;微咸水与具有海水盐度的咸水的界线定在 $25\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,是根据在这种离子总量(海水盐度为24.695%)时,水的冻结温度与最大密度时的温度相同。具有海水盐度的咸水与盐水的界线是根据在海水中尚未见到过离子总量高于 $50\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的情况,只有盐湖水和强盐化的地下水才有这种情况。

(二) 按主要离子成分的分类

曾有很多学者按主要离子组成情况不同提出多种分类方案。其中最常用的是前苏联学者O·A·阿列金提出的方案。这种分类法既考虑了优势离子,又考虑了离子含量间的比例。具体分类法如下:

1. 按含量最多的阴离子不同,将天然水分为三类:碳酸盐类、硫酸盐类和氯化物类。含量的多少是以单位电荷离子为基本单元的物质的量浓度进行比较,并将 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 合并为一项。各类的符号为:C—碳酸盐类,S—硫酸盐类,Cl—氯化物类。

2. 每一类中再按含量最多的阳离子的不同分为三组:钙组、镁组和钠组。也是以单位电荷离子为基本单元的物质的量浓度进行比较,并将 K^+ 与 Na^+ 合并为一项。各组的符号为:Ca—钙组,Mg—镁组,Na—钠组。

3. 组内再按阴阳离子含量的比例关系将水分为四个水型:

I型: $c(\text{HCO}_3^-)+c(1/2\text{CO}_3^{2-})>c(1/2\text{Ca}^{2+})+c(1/2\text{Mg}^{2+})$;

II型: $c(\text{HCO}_3^-)+c(1/2\text{CO}_3^{2-})<c(1/2\text{Ca}^{2+})+c(1/2\text{Mg}^{2+})<c(\text{HCO}_3^-)+c(1/2\text{CO}_3^{2-})+c(1/2\text{SO}_4^{2-})$;

III型: $c(1/2\text{Ca}^{2+})+c(1/2\text{Mg}^{2+})>c(\text{HCO}_3^-)+c(1/2\text{CO}_3^{2-})+c(1/2\text{SO}_4^{2-})$ 或 $c(\text{Cl}^-)>c(\text{Na}^++\text{K}^+)$;

IV型: $c(\text{HCO}_3^-)+c(1/2\text{CO}_3^{2-})=0$;

这种分类法可示意如图 2-1:

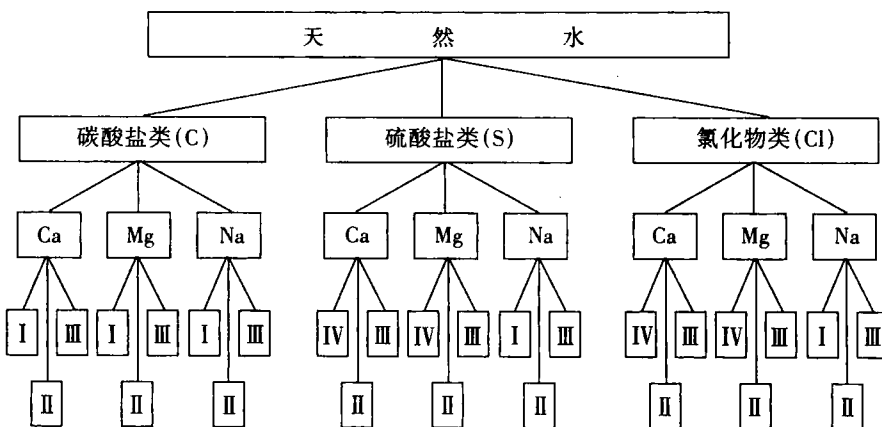


图 2-1 天然水的分类(阿列金分类法)

阿列金水化学分类法的重要特点在于它能较充分地反映水中溶质成分的生成条件。

I 型水是在含大量 K^+ 和 Na^+ 的火成岩地区形成的。水中主要含 HCO_3^- 和 Na^+ 。这一型水多半是低矿化度($200mg \cdot L^{-1}$ 以下)的。

II 型水从成因上看,既与水 and 火成岩作用有关,又与水和各种沉积岩作用有关,为混合起源水。大多数低矿化度($200mg \cdot L^{-1}$ 以下)和中矿化度($200 \sim 500mg \cdot L^{-1}$)的河水、湖水、地下水属于这一水型。

III 型水也是混合起源水,由于离子交换使水的成分激烈地变化。通常是天然水中的 Na^+ 被土壤底泥和含水层中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 所交换。大洋水、海水、海湾水和许多高矿化度($500mg \cdot L^{-1}$ 以上)的地下水属于此水型。

IV 型水为酸性水。碳酸盐类水中不包括此型水,只有硫酸盐类和氯化物类水的钙组和镁组中才有此型水,并且在这两组中不可能有 I 型水。

本分类中每一类型的水可用符号表示,如 C_{I}^{Ca} 表示碳酸盐类钙组 II 型水。有时还要标上矿化度(精确至 $0.1g \cdot L^{-1}$,写在右下角型号的后面)和总硬度(精确至 $0.1mmol \cdot L^{-1}$,写在右上角组号的后面),如: $C_{I0.4}^{Ca5.1}$ 。

三、天然水的含盐量及其对水生生物的影响

天然水的含盐量相差悬殊。含盐量低的,离子总量每升只有数十毫克,比如,多数雨水及某些潮湿多雨地区的地面水,我国福建、广东沿海一些河流、水库水的离子总量就在 $100mg \cdot L^{-1}$ 以下;含盐量高的,离子总量每升则可达数十克,甚至数百克,比如,大洋海水离子总量可达 $35g \cdot L^{-1}$,我国新疆、四川一些地下水,离子总量可达 $300g \cdot L^{-1}$ 以上。一般说来,雨水的含盐量多在 $100mg \cdot L^{-1}$ 以下,河水的含盐量多在 $1g \cdot L^{-1}$ 以下;而地下水和湖水的含盐量变化幅度很大,随地质、气候条件而定;我国近海的盐度平均约为 32‰,纬度较高而半封闭性的渤海湾,主要受河流的影响,海水盐度较低,约为 30‰~31‰;黄海和东海一般在 31‰~32‰ 之间;而纬度较低的南海盐度较高,平均为 35‰ 左右;在长江、黄河等河口区盐度更低,变化也较大。

水生生物只能生活在含适量盐分的水中。首先,组成盐分的一些元素如钙、镁、钾等是水生生物生长必不可少的。所以,作为养殖用水必须含有一定的盐分;但是,盐分含量又不能太高,

如超过了生物可忍受的限度,生物将不能正常生长,甚至死亡。当然,不同种类或同一种鱼类的不同生长期其耐盐限度是不同的。例如,鲢鱼的仔鱼期耐盐的上限为5‰~6‰,成鱼约为8‰~10‰;草鱼的仔鱼期耐盐上限为6‰~8‰,成鱼为10‰~12‰;鳊鱼成鱼的耐盐限度可达30‰。

鱼可通过调节渗透压来适应不同盐度的水,但各种鱼调节渗透压的能力总有一定限度,若水的渗透压超出鱼的调节适应能力,将会使鱼死亡。

生活于沿海岸和河口附近的某些生物,它们对盐度变化的忍耐力较大,有一些生物甚至既能在淡水中生存也能在海水中生存。例如,许多溯河鱼类就是如此。潮间带内动物,它们反复交替生存于雨水和海水中,对盐度变化的忍耐力很强,但若遇大雨,使它们较长时间栖息于低盐水或淡水中,也可能导致死亡。

必需指出,水生生物的耐盐限度还同盐分的组成有关。海水与淡水不仅在盐度上存在差异,而且其离子组成比也不太相同(见表2-1)。所以,要慎重地对待海水与淡水中生物的驯化工作。

表 2-1 海水与淡水中主要离子相对含量对比

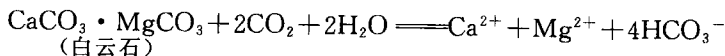
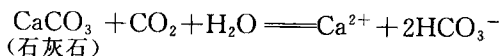
组 分 区 域	主 要 离 子							含 盐 量 (g · L ⁻¹)
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ (CO ₃ ²⁻)	
海水的平均(%)	1.10	30.70	1.16	3.74	55.17	7.44	0.42	34.30
世界淡水的平均(%)	—	7.90 (包括 K ⁺)	20.4	3.40	5.70	12.1	35.2	0~0.1

第二节 钙、镁离子与硬度

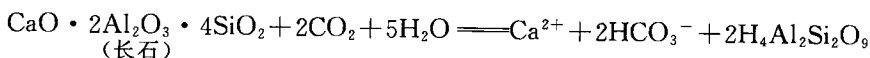
一、天然水中的钙与镁

天然水中钙与镁主要以离子形式存在,其主要来源有:

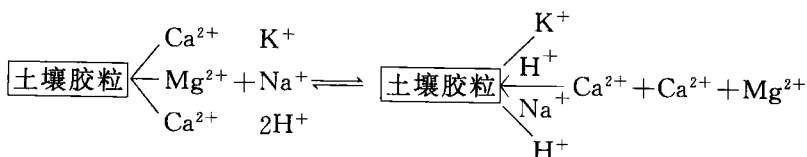
1. 土壤、岩石中碳酸盐矿物的溶解及岩石的风化作用。例如,石灰石、白云石的溶解:



长石的风化:



2. 盐基饱和度*高的土壤胶粒的交换解吸作用。



* 土壤胶体粒子吸附的交换性盐基(Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺)量占所能吸附的各种交换性阳离子总量的百分比称盐基饱和度。

没有地下水补给的鱼池水,第二个来源起主要作用。例如,有人调查发现,在池底土壤的盐基饱和度小于80%时,水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量很少超过 $0.2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,施用石灰、过磷酸钙等对增加池水中钙、镁含量也有一定意义。

从溶度积看,天然水中 Ca^{2+} 变为 CaCO_3 沉淀的可能性最大。因此,水中 Ca^{2+} 浓度通常都由 CO_3^{2-} 浓度决定,实质是由水中二氧化碳平衡系统所控制。水的pH值与碱度高, CO_3^{2-} 浓度大时,则 Ca^{2+} 的平衡浓度小;反之,水的pH值与碱度低, CO_3^{2-} 浓度小时,则 Ca^{2+} 的平衡浓度大。

各个水体由于pH、碱度、 CO_2 含量互不相同,流域区及池底的土壤类型、地质特点也不一样,因此 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量相差很大。

Mg^{2+} 在天然水中的含量仅次于 Na^+ 或 Ca^{2+} ,但很少见到 Mg^{2+} 为主的天然水。在大多数淡水中, Mg^{2+} 的含量介于 $1\sim 40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。天然水中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的含量比(摩尔比)大致随含盐量的增加而减少,含盐量小于0.5‰的水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 比值约为2;含盐量在0.5‰~1‰间 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 比值约为2~1;而当水中含盐量进一步增大时, Mg^{2+} 含量就超过 Ca^{2+} 含量,海水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 比值约为0.2。淡水中 Ca^{2+} 显著地多于 Mg^{2+} ,这是由于地壳中钙的丰度大于镁。而在咸水中 Mg^{2+} 的含量大于 Ca^{2+} 是由于镁的碳酸盐和硫酸盐的溶解度分别较钙的为高之故。

二、天然水的硬度

本来,水的硬度是指水沉淀消耗肥皂的能力。一般所谓硬水是指洗涤时肥皂不易起泡,在加热时易生成水垢的水。这种现象的产生与天然水中二价和二价以上阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 易生成难溶盐类有关。所以,称单位水体中所含二价和二价以上金属离子的总量为水的硬度。由于对大多数天然水来说,其他二价和二价以上阳离子相对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来讲可以忽略不计。因此,对天然水,一般把单位水体中所含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量称为水的总硬度(T. H.)。

按照造成硬度的阳离子的不同,硬度可分为钙硬度(H_{Ca})和镁硬度(H_{Mg})。即:

$$\text{T. H.} = H_{\text{Ca}} + H_{\text{Mg}}$$

根据假想化合物原理,考虑水中阴离子组成,硬度可分为碳酸盐硬度(H_{C})和非碳酸盐硬度(H_{S})。碳酸盐硬度就是钙和镁的碳酸氢盐和碳酸盐,其中钙、镁的碳酸氢盐在煮沸后即分解成碳酸盐沉淀析出除去,故相应的硬度又称暂时硬度。非碳酸盐硬度是钙、镁的硫酸盐、氯化物等,用一般的煮沸方法不能把它们从水中除去,所以又称永久硬度。这种分类方法只不过反映水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 同阴离子组成间的数量对比关系,不可认为水中固定地含有这些盐类。

根据硬度和阴离子含量,按照 $c(a_i^{-1}\text{M}^{a_i+})$ 与 $c(b_i^{-1}\text{A}^{b_i-})$ 的对比关系,可以把水的硬度分为两种情况,其假想化合物如图2-2所示。

1. $c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}) > c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-})$,这时碳酸盐硬度就等于 $c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-})$ 。由于一般水中 CO_3^{2-} 含量甚少,常将其忽略,图2-2(1)中 $a=c(\text{HCO}_3^-)$,此时另有非碳酸盐硬度,就是与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对应的硬度,即为图中 $b=c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}) - [c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-})]$ 。

2. $c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}) < c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-})$,这时可以认为全部硬度都是碳酸盐硬度,如图2-2(2)中 $a=c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+})$,这时没有非碳酸盐硬度,故 $b=0$ 。水中另有非硬度的碳酸盐,即钠盐、钾盐,有时将这部分碳酸盐称为负硬度,即图中的 $c=$

$$c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{CO}_3^{2-}) - [c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+})]$$

(1)

$1/2\text{Ca}^{2+} + 1/2\text{Mg}^{2+}$		$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
$\text{HCO}_3^- (1/2\text{CO}_3^{2-})$	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	Cl^-
$\leftarrow a \rightarrow$	$\leftarrow b \rightarrow$	

(2)

$1/2\text{Ca}^{2+} + 1/2\text{Mg}^{2+}$		$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	
$\text{HCO}_3^- (1/2\text{CO}_3^{2-})$		$1/2\text{SO}_4^{2-}$	Cl^-
$\leftarrow a \rightarrow$		$\leftarrow c \rightarrow$	

图 2-2 硬度的组成

硬度的单位常用的有三种：

(1) 毫摩尔($1/2\text{Ca}^{2+}, 1/2\text{Mg}^{2+}$) · 升⁻¹ [$\text{mmol}(1/2\text{Ca}^{2+}, 1/2\text{Mg}^{2+}) \cdot \text{L}^{-1}$] 以 1L 水中各种形成硬度的离子(简称硬度离子)含量的总和表示,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以硬度离子的单位电荷形式为基本单元。在指明硬度时,括号中的基本单元也可省去。

(2) 德国度($^{\circ}\text{H}_G$) 硬度的单位如用质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)表示,由于硬度并非单一的离子或盐类,必须都换算为一种假想化合物,如 CaO 或 CaCO_3 。将水中形成硬度的金属离子都换算成相当的 CaO 的质量,以 1L 水中含 10mg CaO 为 1°H_G 。

我国常用德国度为硬度单位。

(3) 毫克(CaCO_3) · 升⁻¹ [$\text{mg}(\text{CaCO}_3) \cdot \text{L}^{-1}$] 用 1L 水中所含形成硬度的离子所相当的 CaCO_3 的毫克数来表示。这种表示方法近似地等于用 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 即 ppm 表示。

三种单位间的换算关系如表 2-2。

表 2-2 几种硬度单位的换算

硬度单位	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	德国度($^{\circ}\text{H}_G$)	$\text{mg}(\text{CaCO}_3) \cdot \text{L}^{-1}$
$1\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1	2.804	50.05
1 德国度($^{\circ}\text{H}_G$)	0.3566	1	17.85
$1\text{mg}(\text{CaCO}_3) \cdot \text{L}^{-1}$	0.01998	0.05602	1

天然水按硬度的分类如表 2-3。

表 2-3 天然水的硬度分类

水质	硬度范围	
	德国度($^{\circ}\text{H}_G$)	$\text{mmol}(1/2\text{Ca}^{2+}, 1/2\text{Mg}^{2+}) \cdot \text{L}^{-1}$
极软水	0~4	1.4 以下
软水	4~8	1.4~2.8
中等软水	8~16	2.8~5.7
硬水	16~30	5.7~10.7
极硬水	30 以上	10.7 以上