

水 化 学

天然水体化学平衡导论

[瑞士] W. 斯塔姆 著
[美] J. J. 摩尔根



科学出版社

水 化 学

天然水体化学平衡导论

[瑞士] W. 斯塔姆 著
[美] J. J. 摩尔根

汤鸿霄 等 译

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是天然水体化学的权威性著作,应用基本化学原理论述水体组成的定量转化规律。书中以化学热力学和动力学为基础,阐述了天然水体中的酸碱作用、碳酸平衡、溶解沉淀、配位络合、氧化还原、有机物降解、界面和胶体等物理化学过程。着重讨论水质的化学平衡模式、兼及稳态和动态模式,并综合论述了天然水体化学组成的调节、全球水化学循环和污染控制的化学生态学。书中有大量计算实例和习题,并附有各种水化学常数。

本书据1981年第二版译出。可供环境化学、环境保护、地球化学、湖泊学、海洋学、生态学等有关专业的高等学校师生、研究生和科学研究及工程技术人员阅读参考。

W. Stumm J. J. Morgan

AQUATIC CHEMISTRY

An Introduction Emphasizing Chemical

Equilibria in Natural Waters

2nd Ed.

John Wiley & Sons, Inc., 1981

ZWSG/21

水 化 学

天然水体化学平衡导论

〔瑞士〕W. 斯塔姆 著
〔美〕J. J. 摩尔根

汤鸿霄 等 译

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年4月第一版 开本:787×1092 1/16

1987年4月第一次印刷 印张:35 1/2

精 1—1,800 插页:精 2

印数:平 1—1,500 字数:821,000

统一书号:13031·3458

本社书号:4541·13—4

定价: 布脊精装 9.30 元
平 装 8.30 元

译 者 前 言

W. Stumm 和 J. J. Morgan 合著的《Aquatic Chemistry》一书,自 1970 年第一版问世以来,颇得学者们和出版界的好评,成为天然水化学这一学术领域中基本的权威性著作。目前,国外有关学科多采用此书作为高年级大学生和学位研究生的教本,并且涉及此领域的科学技术人员都把它当作必读书籍,有关的研究文章多把它列为参考文献。

现在译为中文的第二版是在 1981 年发行的。书中又补充和新增了近十余年来的研究进展成果,内容更加深入丰富。它将对水环境科学继续发挥更多作用是可以预料的。

Stumm 博士曾在美国哈佛大学作为应用化学教授任教 15 年,1970 年后一直担任瑞士联邦技术学院教授和水资源及水污染控制研究所(EAWAG)的所长。他始终致力于把水化学发展成为独立学科,使其提高到物理化学定量水平并广泛应用于生态环境。他在天然水化学和水处理过程中应用溶液平衡化学和化学动力学、电化学、配位化学、界面和胶体化学、地球化学和生态化学等基础理论进行研究,取得了许多有创见的成果,多次获得荣誉奖。他先后发表论文约 250 篇,其中具有代表性的方面有:碳酸平衡和缓冲机理,水质稳定和腐蚀性,金属离子的氧化动力学,硅、铁、锰的溶液化学,天然水体系的氧化还原电位,痕量金属的化学形态和配位化学,凝聚和絮凝的机理及化学计量关系,氧化物和氢氧化物的表面络合吸附模式,晶核生成和表面化合态,颗粒物相互作用的统一模式,有机物的生物氧化和生物絮凝,水体富营养化机理,氮磷化合物的化学及控制,水体污染的化学生态学,全球化学循环等各组文章。他的著作的特色是兼有理论上的严格性和在环境问题中的实用性。本书中有相当部分都是他本人及其学生们的科学研究成果。

Morgan 博士是美国加利福尼亚技术学院环境工程科学教授,于 1978 年选入美国工程科学院。他曾在美国化学会“环境科学与技术”杂志创刊时首任主编,“清洁我们的环境”编委会中水委员会的主席。他的主要研究成果在表面化学,水处理凝聚机理,锰的化学形态及氧化动力学,天然水体热力学等方面。近年来他发表许多篇在天然水体系平衡模式方面的重要论文。他对本书的主要贡献是天然水体系热力学和动力学原理部分。

我国有大量学者和学生从事与天然水化学有关的各学科研究工作与教学活动,但在这方面尚没有一本高级的教材或专著,国外近年来出版的几本水化学著作也未译出。早在本书第一版流行后,就有一些有关专业人员建议译为中文,但因预计不久可能修订,一直未曾着手。1981 年秋,本书第二版发行后不久,Stumm 教授即寄赠一册,当即准备译出。1982 年秋,他来华访问时又热情表示支持,并提供第二次印刷本。在译本付印前,两位作者又为中国读者专门写了中文版序言,我们对此深表感谢。由于本书篇幅较大,难点甚多,为保证质量,译文经过反复校审,又经科学出版社尚久方同志在确定选题、编辑出版工作中花费很大力量,遂使本书译本终能问世,填补了我国这方面的空白。

本书据第二版译出,因考虑第一版序言对理解本书内容尚有价值,故亦摘译附上。水化学专业名词在我国尚未统一,本书译文所用未必尽妥,必要时除附原文外并加译注说明。另外,原书中发现有印刷错误二百余处,均经校正,其中重要及不能完全肯定处也加

译注。原书中列为参考性内容者,译文中该段标题加[],以示区别。鉴于此书涉及内容广泛,论述精深,译校者水平所限,错误不妥之处仍然难免,敬希读者不吝指正。

本书翻译者为中国科学院环境化学研究所汤鸿霄(序言,第一、五、六、八、九、十章,附录),薛含斌(第二章),毛美洲(第七章),常青(第三章),雷鹏举(第四章),栾兆坤(第十一章)。全书由汤鸿霄,夏堃堡校阅。此外,刘静宜同志始终关心和支持本书翻译工作,并审阅了译稿。还有不少同志分担了抄写和校对事务。谨此一并致谢。

1984年2月

原著者中文版序言

《水化学》的作者们很高兴见到他们的书能有中文译本。世界上流入海洋的水有7%是来自中华人民共和国，而该处居住着全世界人口的近四分之一。由于人口及其不断增长的工业，这些水以及地下水源的水质有受到潜在污染的危险性。

我们希望这本书有助于了解控制着天然水体系中化学组成的各种因素。这本书是在物理化学基本原理的基础上展开的。它是写给对水环境感到兴趣并意识到要分担责任的科学家和工程师们的。在最后一章中，我们试图说明污染怎样影响水质以及水生态系如何承受人类的冲击和化学污染。

这是一本教学用书，各章节的排列顺序是从简单到比较复杂。许多读者会发现，从第三章开始读比较容易些，他们可以在以后再回来阅读第二章，学习天然水的化学热力学和动力学导论。

作者们受到中国一句成语的影响，“一图胜千言”，所以着重应用图解法来表达化学平衡，因为应用这些图能够比较方便地迅速解决甚至是复杂的平衡问题。

作者们十分感谢译者们进行了这项有纪念意义的翻译工作。我们希望中国的同行们将会帮助我们对大家共同的水环境取得更好的认识和理解。

W. 斯塔姆

J. J. 摩尔根

1984年10月

第二版序言

自从本书第一版问世以后,十年来,“水化学”这一学科在数据资料、统一概念、技术和应用等方面,都有相当的进展而趋于成熟。现在新的一版已经就绪。在经过实质性修订的这一版中,我们的目标仍然保持不变,即应用基本的化学原理,对决定天然水组成的各种变数进行定量论述。在讨论中,化学平衡仍然是中心的课题,但是,对应用质量平衡方法和动力学资料的稳态模式和动态模式,给予了更多的注意。本书着重采用一种教学的方式,目的是帮助读者学会把普遍的原理和方法应用于特定的体系。书中还列举了一百多个计算实例,来阐述天然水化学中最重要的问题。

这本书是为那些对环境有所关切和愿意分担责任的人而写的。因为人类已经成为生物圈中更加强有力的成员,所以书中增加了一章(第十一章),从化学和生态学观点讨论污染及其控制的问题。我们试图表明,污染如何影响水质,以及水体生态系在人类的冲击下,特别是在化学扰乱造成的强烈作用下,如何作出反应。书中讨论了污染物在空气、水和土壤中的分布,评述了它们在环境中的迁移运动。显然,污染已不再是一个局部的或区域性的问题,而人类能够影响和改变全球环境的化学循环。

在这新的一版中,还有其他改进比较显著的内容,其中应该提到的有以下一些变化。新增一章(第八章)介绍了天然水体系中的有机碳化合物问题。对海水化学作了更详细的讨论,其中包括海水中活度的习惯用法(第四、六章)。在固-液界面的论述中(第十章)有较多的修订,这反映了近十年来在理论和实验方面的显著进展。补加了稳定和放射性同位素的材料(第四、五章),叙述它们在表征天然水体系中物理和化学过程的用途。在一系列章节中(第二、四、五、七、九、十、十一章)较多地强调了动力学,指明动力学考虑和平衡之间的相互关系。金属-配位体相互作用的内容(第六章),包括离子对和络合物、无机化合态、有机物的络合、烷基化,以及多组分、多形态模式等,都加以扩展了。天然水体系中一些较重要的化合态和反应所需的热力学数据(自由能、焓、熵和平衡常数),也都有较多的补充,列入附录中。

W. 斯塔姆

瑞士,苏黎世

J. J. 摩尔根

美国,加利福尼亚

1981年2月

第一版序言

这本书讨论的是天然水环境中的各种化学过程。它的目的是对确定天然水组成的许多变数提供一种定量的处理方法。我们选择《水化学》(Aquatic Chemistry)这一书名,是为了强调水中涉及的是所有各种天然水体系的化学行为,其中包括湖泊、海洋、河流、河口、地下水和水处理等体系。《水化学》一书应用物理化学的基本原理,以求限定控制天然水组成的适宜变数,并使得对这些变数间的关系达到定量的理解。

《水化学》一书是写给一些科学家和工程师(湖泊学家、海洋学家、地球化学家、生态学家、环境和卫生工程师)们的,因为他们对水环境关心并且意识到要承担一份责任。这是一本教科书,其重点并不在于提供说明性资料,而在于介绍把化学原理应用于天然水环境问题的方法学。书中大量应用了图解表示法和数解实例。

本书来源于 W. Stumm 在哈佛大学的研究生教学课程。这些材料有一部分是在天然水化学、湖泊化学和水质管理化学等课程中发展起来的。根据作者们的经验,论述的水平适合于已经读过基础化学课程的高年级大学生或研究生。本书对于在与水质有关的领域中积极工作的人员也必是有意义和有用处的。

各个论题的安排顺序是由简单到比较复杂的。因此,首先以相当的注意力对酸和碱之间的化学平衡问题进行了系统的讨论,然后详细论述了溶解二氧化碳问题,它在溶液中的分布以及在水相和大气之间的分布在天然水化学中具有普遍的重要性。为了保持本书的教学目的,对下列一些题目作了大量论述:固相和水溶液之间的作用,配位化学特别是关于水溶液中金属离子的特性,氧化及还原的有关组分的稳定性关系,以及氧化还原过程中的细菌媒介作用。

在全书中大量应用了热力学平衡理论来列出水体系的各种模式,论述稳定性关系和计算平衡特性。应用热力学研究天然水体系中各种反应和过程的一般基础,安排在书的开端部分(第二章)。该部分比较了平衡状态的动力学和热力学处理方法,归纳了自发变化和平衡的化学热力学基准判据。会有一些读者在开始时发现热力学的叙述方式有些抽象,他们可以不必犹豫地先阅读后面的各章,在较好地认识到热力学于水化学中的适用性以后,将会愿意回到第二章来详尽地掌握天然水的化学热力学。

天然水化学组成的调节在第八章(第二版的第九章)中讨论。本书前面各章的原理和方法,同时考虑生物与其非生物环境之间的相互作用,可有助于理解天然水如何达到观测所见的组成。天然水中许多重要的化学过程都发生在界面上。因此略为详细地讨论了固-液界面的本性,论述了水体系范围内界面化学的主要定量概貌,叙述了双电层的特性和阐述了溶液中的吸附问题。对天然水体系特别有意义的是氧化物、氢氧化物和氧化物矿物的表面化学以及凝聚的作用。(下略)。

W. 斯塔姆

J. J. 摩尔根

1970年4月

• v •

目 录

第一章 引言：水化学的范畴	1
参考文献.....	3
附录：国际单位，一些常用的换算系数和数值常数	4
第二章 化学热力学和动力学	7
2.1 引言	7
2.2 热力学和化学平衡	10
2.3 基本热力学原理和关系式	13
2.4 恒压和恒温过程	17
2.5 可变组成体系的基本方程式	21
2.6 Gibbs 能的含义： 恒温和恒压下的有用功	24
2.7 偏摩尔值	26
2.8 不同各相中的化学位	29
2.9 真实混合物中的化学位	32
2.10 化学反应和平衡	42
2.11 温度对平衡的影响	51
2.12 压力对化学平衡的影响	54
2.13 热力学数据	58
2.14 化学动力学	59
2.15 单元过程的反应速度	71
2.16 多相过程	79
2.17 平衡模式和复杂平衡的计算	82
2.18 天然水体系和模式： 平衡和速度	84
参考文献.....	88
推荐读物.....	90
第三章 酸和碱	91
3.1 引言	91
3.2 酸和碱的本性	91
3.3 酸或碱的强度	93
3.4 活度和 pH 标度	97
3.5 数值平衡计算	103
3.6 pH 作为一个主要变数；应用图解法进行的平衡计算.....	109
3.7 酸、碱和两性电解质的离解分数	115
3.8 酸和碱的滴定	117

3.9 缓冲强度和中和容量	120
参考文献	125
推荐读物	125
问题	126
解答	127
第四章 溶解二氧化碳	129
4.1 引言	129
4.2 溶解碳酸盐的平衡(封闭体系)	130
4.3 CO ₂ 的溶解(开放体系)	134
4.4 守恒数值: 碱度、酸度和 C _T	139
4.5 缓冲作用	147
4.6 分析上的考虑	149
4.7 平衡常数	152
4.8 动力学的考虑	157
4.9 碳的同位素及其分离	160
参考文献	166
推荐读物	167
问题	168
解答	169
附录: Gran 滴定	170
第五章 沉淀和溶解	173
5.1 引言	173
5.2 氧化物和氢氧化物的溶解度	179
5.3 碳酸盐	185
5.4 氢氧化物、碳酸盐和羟基碳酸盐的稳定性	196
5.5 硫化物和磷酸盐的溶解度; 条件溶度积	204
5.6 固相的活度	211
5.7 惰性电解质对溶解度的效应; 非理想校正	221
5.8 各相在平衡时的共存	224
5.9 晶体生成; 固相的起源和生成	229
参考文献	234
推荐读物	235
问题	236
解答	237
第六章 水溶液中的金属离子: 配位化学观	238
6.1 引言	238
6.2 质子和金属离子	240
6.3 水解化合态的稳定性	244
6.4 金属离子和配位体	251

6.5	络合生成和固体溶解度	257
6.6	螯合物	263
6.7	天然水中的无机络合物	268
6.8	天然水中的有机络合物;其专属性问题	277
6.9	由聚合物结合的和在固-液界面上的金属	282
6.10	化学形态鉴定的需要	285
	参考文献	295
	推荐读物	297
	问题	298
	解答	299
	附录:平衡常数、活度系数和 pH 值的各种标度	300
第七章	氧化和还原	309
7.1	引言	309
7.2	氧化还原平衡和电子活度	309
7.3	电极电位; Peters-Nernst 方程式	322
7.4	$p\epsilon$ -pH 图	327
7.5	天然水中的氧化还原状况	332
7.6	氧化还原过程动力学	343
7.7	电化学电池	353
7.8	单独溶质的电位测定: pH 测定	357
7.9	天然水中氧化还原电位, E_H 或 $p\epsilon$ 的测定	364
	参考文献	369
	推荐读物	370
	问题	371
	解答	374
第八章	有机碳;其来源、组成和演变的概况	376
8.1	引言	376
8.2	有机碳的循环	376
8.3	天然水中的有机物	381
8.4	有机物氧化的动力学考虑	385
	参考文献	387
第九章	天然水化学组成的调节	389
9.1	引言	389
9.2	溶质的获得过程	389
9.3	河水和地下水的一些特征	396
9.4	矿物的溶解度	399
9.5	反应进展模式	406
9.6	淡水组成与平衡模式相比较	407
9.7	生物和非生物环境之间的作用	415

9.8 海洋: 组成的恒定和化学平衡	419
9.9 组成的恒定: 稳态	424
9.10 沉积物-水的界面	430
9.11 组成的生物调节	433
参考文献	437
推荐读物	438
附录: 粘土矿物	440
第十章 固-液界面	443
10.1 引言	443
10.2 界面作用力	444
10.3 双电层	449
10.4 氧化物、氢氧化物和氧化物矿物的表面化学	460
10.5 离子交换	470
10.6 胶体的聚集	476
10.7 天然水中凝聚的作用	490
10.8 油-水界面	494
参考文献	498
推荐读物	500
第十一章 水污染及其控制的一些概念; 一种生态学观点	502
11.1 引言	502
11.2 污染与水质	504
11.3 水质基准	509
11.4 光合作用与呼吸作用之间平衡的失调	513
11.5 水体生态系对生物毒性物质的反应; 生态毒理学的某些观点	520
11.6 扰动与生态系结构	528
11.7 全球性化学循环与污染	529
11.8 金属离子的全球性流动	539
11.9 由生物地球化学循环相互作用引起的酸性降水	541
11.10 生物圈与全球环境	542
参考文献	543
推荐读物	545
附录: 热力学特性表	548

第一章 导言:水化学的范畴

水化学 (Aquatic Chemistry)* 所研究的是天然水中可以影响化合物的分布和循环的各种化学过程。它的目的在于,系统地阐述适用于海洋、河口、河流、湖泊、地下水和土壤水等体系中化学行为的理论基础,并且说明与水处理有关的各种过程。显然,水化学主要是应用化学的基本原理,但它也受到其他学科,特别是地质学和生物学的影响。

本书并不包括水化学的所有方面;其大部分是致力于证明:物理化学的基本原理可以用来判明若干决定着天然水体系组成的有关参变数。学化学的学生并不总是能充分认识到,物理化学中常用的定律不但在实验室内适用,而且还控制着自然界中发生的反应进程。在水文循环中,水不断地与物质相互作用。由此,通过风化作用、土壤侵蚀、以及土壤和沉积物生成等过程,使物质得到逐步分化。由自然界完成的这些分离过程,曾经被比拟为化学分析进程中所实行的分离操作程序,只是规模比较大^[1]。各种过程,例如溶解和沉淀、氧化和还原、酸碱和配位等作用,在自然界和在实验室内是相同的。虽然本书中对问题的处理方式类似于在分析化学教本中所见到的,但是本书尽力考虑到自然界中化学反应的空间和时间规模,而这与实验室内的情況是完全不同的。例如,在分析化学中,沉淀物(时常是介稳的和活性的化合物)是在高度过饱和溶液中生成,而在天然水体系中,固相通常是在略微过饱和条件下生成,晶体的成长和熟化往往要延续若干地质年代。界面现象特别重要,因为自然界中大多数重要的化学过程都在相间不连续处发生。

实际的天然水体系,通常都包括有无数的矿物群类,并且除水相外还时常包括气相,同时其中几乎总是会包括一部分生命层。因此天然水环境的复杂性特征是在实验室中很少遇到的。为了从使人眼花缭乱的大量可能的变数中识别出适用的变数,把真实的体系与相对应的理想体系加以比较是有益的。

消除自然界复杂性的模式。 应用简化的和便于使用的模式,可以描述决定天然水化学组成的基本控制因素,进而也可以描述大气的组成。一种模式,只要它能够有效地概括和深入地洞悉水体中化学过程的本质,并且可以增进我们描述和评价天然水体系的能力,就是有用的,而并不要求它是完全真实的。

热力学平衡理论似是可以提供最有用的概念,有利于在确定水环境中矿物质关系和建立其化学边界时,用来鉴定许多有关的变数。自由能的概念可以描述热力学稳定状态,并且表征趋向于平衡的各种过程的方向和限度。在平衡计算预报值和真实体系可用数据之间存在着差异,这有助于深入探索一些具体情况,例如,在化学反应尚未充分查明时,在不平衡条件占有优势时,或者,在分析数据的精确性及针对性不足时,等等。此时,这种差异就会鼓励人们进行进一步的研究,从而发展更精确的模式。

Sillén^[2] 于 1959 年把海水(沉积物+海水+空气)的真实组成同一种模式进行对比,

* 原文中采用这一拉丁语词是为了区别于 Water Chemistry, 曾请教原作者,是指水体系的化学,中文尚无对应单词,或可译为“水体化学”或“水质化学”,但为避免杜撰新词反失原意,暂仍依惯例译为“水化学”。——译注

在此模式中,与水有所接触的有关组分(矿物质、挥发物)可以容许达到真正的平衡。然后,他概括提出要应用这种平衡模式来描述该体系中化学组成的主要特征。例如,他的分析表明,与传统的观点相反,海洋的 pH 值并不是主要由碳酸盐体系来缓冲。他的结果说明,在海水中硅酸盐矿物的多相平衡构成基本的 pH 缓冲体系。这种处理方式和它的推论为 Forchhammer 在 100 年以前的意见提供了一个更为定量的根据。该意见认为,海水中不同元素的含量并不与流入海中的河水所含元素数量成比例,却与元素在海水一般化学作用下转化为不溶物的难易程度成反比。虽然内陆水比海水更易变化的体系,平衡模式还是可以用来解释观测到的事实。即使在高度动态变化的体系中,也可以对化学组成的变化趋势求得某些限度值,并且可以推断预期的溶解化合态和固相物质的种类。

天然水实际是开放的和动态的体系,它拥有可变化的质量和能量的输入和输出,对这种体系,平衡状态只是一种设想。稳态模式反映出某一反应体系不随时间发生变化的状况,它时常可以用来作为天然水开放体系的理想相似体。在动态体系中,自由能的概念并不比平衡体系中更不重要。能量从较高能级流向较低能级,推动着水文循环和地球化学循环^[5,4]。能量流的主要来源是太阳的辐射。

生态系。 在天然水中,生物和它们的非生物环境是相互关联并且相互作用的。由于不断输入维持生命所需要的太阳能(光合作用),生态系永远不会处于平衡状态。生态系可以看作是一种环境单元,其中包含着由所有生物构成的体系,它们与化学和物理环境相互作用着。在生态系中,能量流和负熵流是由特有的营养结构反映出来,并且形成体系内的物质循环(参阅 E. P. Odum^[9])。在平衡的生态系中,有机物的生产和破坏,以及 O₂ 的生成和消耗,都保持着一种稳态状况。

化学形态*在水和沉积物中的分布,强烈地受到混合循环和生物循环的相互作用影响。放射性同位素测定常可用来建立某些这类过程的时间尺度。同样,稳定同位素的分级评价有助于定量解释生物地球化学的和环境的各种过程及循环。

动力学。 由于缺乏天然水中典型反应的动力学资料,人们对自然界的了解受到严重的阻碍。质量平衡模式时常可以用来描述一些过程的动态规律。

如果重点是在化学平衡方面,动力学资料时常可以与平衡资料紧密结合起来,以求了解影响水环境化学的主要因素。

图 1.1 以简略周期表的形式列出淡水和海水中存在的典型重要元素, 它们的优势存在形态,以及它们的代表性浓度。

水作为一种资源和维持生命的体系。 水化学在实用上是重要的,因为水是人类必需的资源。本书中不涉及水量问题(水这种物质是丰富的),我们只讨论水质及其分布。人类在其社会和文化的进化中,一直成功地转换能量以求得自己文明的进展。在北半球,人工能量利用已经超过了生物能流(光合作用)。尽管生物圈具有显著的缓冲和反馈功能,人类目前已变得有足够力量来影响某些全球化学循环^[6]。因此我们正在加速度地改变着环境的本来面貌,几乎不能防止对自然界及其水文循环发生影响。

保护水体资源不能依靠避免人类对水环境的干扰来达到目的。水污染控制不能仅只

* Chemical species 以及 species, 目前尚无确切通用译法, 本书中暂译为“化学形态”以及“化合态”或“化学态”。——译注

H H ₂ O -1.74 -1.74								He 8.8
Li Li ⁺ 4.6	Be BeOH ⁺ (?) 9.2	B H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻ 3.39	C HCO ₃ ⁻ 2.64	N N ₂ , NO ₃ ⁻ 3.0	O H ₂ O, O ₂ -1.74 -1.74	F F, MgF ⁺ 4.17	Ne 8.15	
Na Na ⁺ 0.33	Mg Mg ²⁺ , (MgSO ₄) 1.27 3.77	Al Al(OH) ₄ ⁻ 7.1	Si H ₄ SiO ₄ 4.05	P HPO ₄ ²⁻ (MgPO ₄) 5.3	S SO ₄ ²⁻ (NaSO ₄) 1.55 3.92	Cl Cl ⁻ 0.26 3.66	Ar 6.96	
K K ⁺ 1.99	Ca Ca ²⁺ , (CaSO ₄) 1.99 3.42			As H AsO ₄ ⁻ 7.3	Se Se O ₃ ⁻ 8.6	Br Br ⁻ 3.08	Kr 8.6	
		Sr Sr ²⁺ 4.15					I I ⁻ , IO ₃ ⁻ 6.3	
		Ba Ba ²⁺ 6.8						

① 主要化合态
② 海水中浓度 -log M⁽²⁾
③ 河水中浓度 -log M⁽³⁾

图 1.1 天然水中一些比较重要的元素，它们的存在形态和浓度。其分布受到生物界显著影响的元素加阴影表示。P、N 和 Si (完全阴影) 在地面水中时常被耗尽。① 在括号中的化合态是海水中主要的离子对。② 浓度 ($M = \text{摩尔升}^{-1}$) 适用于海水，引自 P. G. Brewer, *Chemical Oceanography*, Vol. 1, J. P. Riley and G. Skirrow, Eds., Academic, New York, 1975. ③ 引自 A. D. Livingstone, *Chemical Components of Rivers and Lakes*, U. S. Geological Survey Paper No. 440G, 1963.

包括废物处理。海洋在何种程度上能够用来作为废水排放地？如何才能增进海洋的富源，并且开拓其中可采用食物的生产，以满足日益增长的世界人口的需要？如何才能够恢复富营养化（已污染的）水体中光合作用和呼吸活动之间的生态平衡？

依靠对全球主要排放源强度的估算，以及对自然的和污染物的流通量加以比较，我们应该更定量地评价人类对淡水和海水中天然代谢作用的影响。我们应该提高对水环境的改善和管理能力，以求保持它的质量，使其继续作为维护生命的体系和延续物种多样性的场所。希望本书以后部分的讨论会有助于对水环境达到更好的了解。“人控制自然不是依靠力量，而是依靠认识”^[7]。

参 考 文 献

- [1] K. Rankama and Th. G. Sahama, *Geochemistry*, University of Chicago Press, Chicago, 1950.
- [2] L. G. Sillén, in *Oceanography*, M. Sears, Ed., American Association for Advancement of Science, Washington, D. C., 1961.
- [3] B. Mason, *Principles of Geochemistry*, Wiley, New York, 1966.
- [4] H. J. Morowitz, *Energy Flow in Biology*, Academic, New York, 1968.
- [5] E. P. Odum, *Science*, **164**, 262(1969).
- [6] R. M. Garrels, F. T. Mackenzie, and C. Hunt, *Chemical Cycles and the Global Environment*, W. Kaufman, Los Altos, Calif., 1975.
- [7] J. Bronowski, *Science and Human Values*, Harper and Row, New York, 1965.

附录：国际单位，一些常用的 换算系数和数值常数

国际单位制 (SI) 是以公制 (米制) 为基础的，其拟定原则是要达到最大的内部协调*。SI 制基于下列一组规定单位：

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米 (meter)	m
质量	千克 (kilogram)	kg
时间	秒 (second)	s
电流	安培 (ampère)	A
热力学温度	开尔文 (kelvin)	K
发光强度	坎德拉 (candela)	cd
物质的量	摩尔 (mole)	mol

主要的导出单位有：

量的名称	单位名称	单位符号**
力；重力	牛顿 (Newton)	$N = \text{kg m s}^{-2}$
能量；功；热	焦耳 (Joule)	$J = N \text{ m}$
压力，压强；应力	帕斯卡 (Pascal)	$\text{Pa} = N \text{ m}^{-2}$
功率；辐射通量	瓦特 (Watt)	$W = \text{J s}^{-1}$
电荷量	库仑 (Coulomb)	$C = A \text{ s}$
电位；电压；电动势	伏特 (Volt)	$V = W A^{-1}$
电容	法拉 (Farad)	$F = A \text{ s V}^{-1}$
电阻	欧姆 (Ohm)	$\Omega = V A^{-1}$
频率	赫兹 (Hertz)	$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$
电导	西门子 (Siemens)	$S = A V^{-1}$

常用换算系数

能量、功、热

$$\begin{aligned}
 1 \text{ 焦耳} &= 1 \text{ 伏特} \cdot \text{库仑} = 1 \text{ 牛顿米} \\
 &= 1 \text{ 瓦特} \cdot \text{秒} = 2.7778 \times 10^{-7} \text{ 千瓦小时} \\
 &= 10^7 \text{ 尔格 (erg)} \\
 &= 9.9 \times 10^{-3} \text{ 升大气压 (L atm)} \\
 &= 0.239 \text{ 卡 (calorie)}
 \end{aligned}$$

* 不过，SI 制也受到批评，认为它对物理化学既不方便，也不适用 [A. W. Adamson, *J. Chem Educ.*, 55, 634 (1978)].

** 在本书译文中，凡文字叙述中的单位均予以译出，而图表中的单位，一律按原文写出。——译注

$$\begin{aligned}
&= 1.0365 \times 10^{-5} \text{ 电子伏特或伏特-法拉第} \\
&= 5.035 \times 10^{22} \text{ 厘米}^{-1} \text{ (波数)} \\
&= 9.484 \times 10^{-4} \text{ BTU (英国热单位)} \\
&\approx 3 \times 10^{-8} \text{ 公斤煤当量}
\end{aligned}$$

功率

$$\begin{aligned}
1 \text{ 瓦特} &= 1 \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-3} \\
&= 2.39 \times 10^{-4} \text{ kcal s}^{-1} = 0.860 \text{ kcal h}^{-1}
\end{aligned}$$

熵 (S)

$$1 \text{ 熵单位, cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 4.184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

压力

$$\begin{aligned}
1 \text{ 大气压 (atm)} &= 760 \text{ torr} = 760 \text{ mm Hg} \\
&= 1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} \\
&= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \\
&= 1.013 \text{ bar}
\end{aligned}$$

库伦力 静电力的库伦定律在 SI 制中可写为:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d^2} \quad (1)^*$$

电荷 q_1 及 q_2 以库仑 (C) 表示, 距离以米 (m) 表示, 而力 F 以牛顿 (N) 表示。介电常数 ϵ 无因次。真空中的介电常数为 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ 。因此可用下式计算库伦能 E 值:

$$E \text{ (焦耳)} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (2)$$

重要常数

Avogadro 数 ($^{12}\text{C} = 12.000 \dots$)	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
电子电荷, e	$= 4.803 \times 10^{-10} \text{ abs esu}$
(= 质子电荷)	$= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
1 法拉第	$= 96490 \text{ C mol}^{-1}$
	(= 1 mol 电子的电荷)
电子质量, m	$= 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$
真空中介电常数, ϵ_0	$= 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$
真空中光速, c	$= 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
气体常数, R	$= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$= 0.082057 \text{ L atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
	$= 1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
摩尔容积(理想气体, 0°C , 1 atm)	$= 22.414 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

* 在旧的 cgs 单位制中, 方程式(1)写为: $F = q_1 \times q_2 / ed^2$, 式中的单位规定使 e 为无量纲, 在真空中, $e = 1$ 。