



第一部分：水化学基础

—地下水中的络合物

地下水中溶解组分形式

组分分布 (speciation)

在地下水中，溶解组分以各种形式存在，不同的组分存在形式可以具有不同的特性。三种溶解组分的存在形式：

- 单一离子形式： Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^-
- 络阴离子形式： HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^{2-}
- 复杂络合物（离子对）： 有机，无机

无机组分i 的总浓度

$$C_i = \sum C (\text{游离离子}) + \sum C (\text{无机络合物}) + \sum C (\text{有机络合物})$$

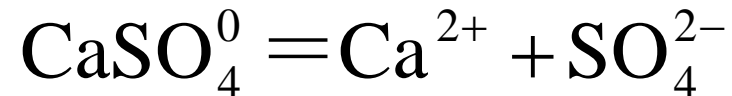
上式中的游离离子包括单一离子及络阴离子。

地下水中的络合物

- 由一中心离子（一般是金属阳离子）和其周围的配位体（一般阴离子或中性成分）以配位键的方式结合在一起的复杂缔合物称为地下水络合物，有时也称为离子对。
- 复杂络合物（离子对）：可能是带电的，也可能是中性的。
- 例：地下水中常量组分的主要离子对(络合物)：
 - CaSO_4^0 、 MgSO_4^0 、 NaSO_4^- 、 KSO_4^- 、 CaHCO_3^+ 、 MgHCO_3^+ 、 NaHCO_3^0 、 CaCO_3^0 、 MgCO_3^0 、 NaCO_3^-
- 地下水中络合物在水中的反应可以用质量作用定律来描述

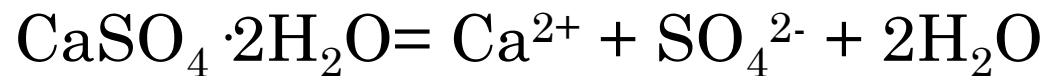
例如：对于Ca来说，在水中存在的主要形态为： Ca^{2+} ， CaHCO_3^+ ， CaCO_3^0 ， CaSO_4^0

Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 通过下述的络合反应可形成 CaSO_4^0 ：



络合物（离子对）在水中的反应可用质量作用定律描述：

$$K_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4^0]} = 10^{-2.31}$$



$$K_{sp} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CaSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.85}$$

溶度积常数

地下水中的络合物的计算

地下水中溶解组分由游离离子和络合物组成，例如钙，

$$m_{Ca^{2+}(T)} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaSO_4^0}$$

$m_{Ca^{2+}}$ ：游离 Ca^{2+} 的浓度(mol/L)；

$m_{CaHCO_3^-}$ 、 $m_{CaCO_3^0}$ 、 $m_{CaSO_4^0}$ ：分别为 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 结合的离子对浓度。

通常的水分析结果只能代表浓度 $m_{Ca^{2+}(T)}$ ，游离离子及离子对浓度是未知数。



例：络合物的存在对矿物溶解度的影响

在质量作用定律中，难溶盐的溶度积常数，在数值上是游离离子“活度积常数”。在根据溶度积常数进行的溶解度计算中，计算出来的溶解度并没有包括离子对的浓度。

如果考虑活度，但不考虑络合离子的存在，石膏在水中的溶解度：1195mg/L

此时： $m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} = 6.946 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1195 \text{ mg/L}$

(注意： $m_{\text{Ca}^{2+}}$ 游离离子浓度)



如果再考虑络合物，则石膏在水中的溶解度是多少？

溶解钙的总量： $m_{Ca^{2+}(T)} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaSO_4^0}$

在 $H_2O-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 平衡系统：

$$m_{Ca^{2+}(T)} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0}$$
$$K_{CaSO_4^0} = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]} = 10^{-2.31}$$

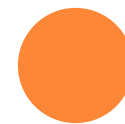
$$[CaSO_4^0] = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] / K_{CaSO_4^0} = 10^{-4.85} / 10^{-2.31} = 10^{-2.54} = 2.884 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$$

按惯例，中性离子对活度系数为1, $\alpha_{CaSO_4^0} = m_{CaSO_4^0}$

$$m_{Ca^{2+}(T)} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0} = (10^{-2.158} + 10^{-2.54}) \text{mol/L} = 9.83 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

石膏在水中的溶解度为：1691mg/L


离子对的存在，明显增加了难溶盐的溶解度



一般来说，络合物的出现能增加许多矿物的溶解度；

中性离子对的活度为1。如果络合物或离子对是带电的，那么将影响溶液的离子强度，在计算时就要予以考虑活度的影响。

在溶解平衡研究中，通过计算各种络合物浓度，求得游离离子浓度，校正离子强度，求得更精确的活度系数，从而得出更确切的矿物与水溶解反应所处的状态。



地下水中的络合物的计算

○ 方程的构成：

- 质量作用方程和平衡常数；
- 对每一个元素的一套质量守恒等式；
- 定义单个离子活度系数的等式

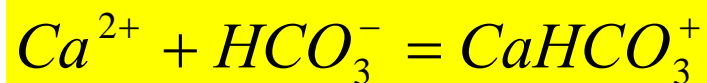


例:

考虑Ca的溶解组分, Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaCO_3^0 , CaSO_4^0 , 5个未知数。主要的离子对(反应)是:



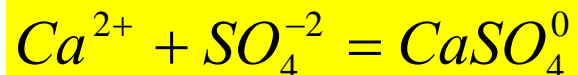
$$K_1 = \frac{a_{\text{CaOH}^{+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{OH}^{-}}^2}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^{+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^{-}}}$$



$$K_3 = \frac{a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{-2}}}$$



$$K_4 = \frac{a_{\text{CaSO}_4^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{-2}}}$$



Ca的质量守恒等式是:

$$m_{Ca^{2+}}(T) = m_{Ca^{2+}} + m_{CaOH^+} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaSO_4^0}$$

定义活度系数的等式: 将 (1) - (4) 进行变换,

例如 (1) :

$$K_1 = \frac{a_{CaOH^+}}{a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}}$$

$$m_{CaOH^+} = \frac{K_1 a_{OH^-}^2 m_{Ca^{2+}} \gamma_{Ca^{2+}}}{\gamma_{CaOH^+}}$$

活度系数的计算公式

可得到类似的表达式(7), (8), (9). 将 (6)—(9)代入 (5) ,



可得游离 Ca^{2+} 的量:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca}}(T)}{1 + \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \left(\frac{K_1 a_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{CaOH}^+}} + \frac{K_2 a_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{K_3 a_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0}} + \frac{K_4 a_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CaSO}_4}} \right)}$$

将(10)代入(6), (7), (8), (9), 可得各离子对的含量:

例如将 (10) 代入 (6) :

$$m_{\text{CaOH}^+} = \frac{K_1 a_{\text{OH}^-}^2 m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaOH}^+}}$$

具体计算过程中, 以实验室分析结果为初始值, 进行初始计算和迭代计算, 第2次及其以后计算, 输入第一次计算的各游离离子浓度和离子对的浓度, 计算新的离子强度和活度系数.....如此反复迭代, 直到达到允许误差。



对于其它的元素,可以写出类似的等式.一般地,数十个元素,数百个溶解组分.求解这些线形方程组,可得到元素不同溶解组分的含量.

P.32: 考虑离子对与否, 饱和指数的计算结果差别很大!



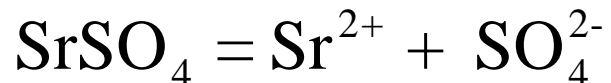
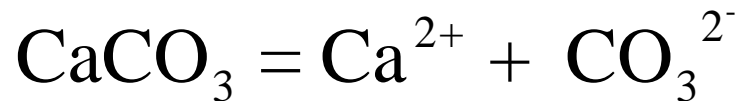
作业：饱和指数计算

- 一水样分析结果如下：

$\text{Na}^+=120\text{mg/L}$, $\text{K}^+=15\text{mg/L}$, $\text{Ca}^{2+}=38\text{mg/L}$, $\text{Mg}^{2+}=22\text{mg/L}$, $\text{Sr}^{2+}=0.8\text{mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=300\text{mg/L}$, $\text{Cl}^-=15\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^-=150\text{mg/L}$, $\text{SiO}_2=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=7.4$, $t=15^\circ\text{C}$ 。

求各溶解组分存在形式的分配，以及 CaCO_3 的SI值，判断它与水处于过饱和状态，还是非饱和状态？

其中：用debye-hukel公式计算活度系数， $A=0.5000$, $B=0.3262$, $\alpha(\text{Sr}^{2+})=5$, $\alpha(\text{SO}_4^{2-})=4$,
 $\Delta H_f(\text{SO}_4^{2-})=-909.2(\text{kJ/mol})$, $\Delta H_f(\text{Sr}^{2+})=-545.8(\text{kJ/mol})$, $\Delta H_f(\text{SrSO}_4)=-1453.2(\text{kJ/mol})$,



$$K_{\text{sp}}=10^{-8.4} \text{ (在} 25^\circ\text{C时)}$$

$$K_{\text{sp}}=10^{-6.35} \text{ (在} 25^\circ\text{C时)}$$

