

# 与高岭石固相平衡的酸性天然地表水中 铝的缓冲作用的计算机模拟

刘 锋 毕树平\*

(污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学化学系, 南京 210093)

**提 要** 基于质量守恒以及电中性条件, 采用化学平衡计算法, 计算机模拟研究了高岭石固相平衡的酸性天然地表水中铝的缓冲作用对 pH 值, 酸中和容量 ANC 和缓冲强度  $\beta$  的影响. 讨论了影响酸性地表水 pH 值估算的各种因素, 如溶解硅酸的浓度, 溶解总无机碳的浓度, 溶解总氮和总有机碳的浓度及温度等. 模型被用于实际水样的分析, 所得结果与实验值符合较好. 用 Monte Carlo 模拟考察了由于平衡常数的选择以及水化学参数测量误差而带来的不确定性.

**关键词** 高岭石固相平衡 缓冲作用 酸性天然水 Monte Carlo 模拟 计算机模拟  
**分类号** X703

在酸性条件下铝被证明是一个重要的 pH 调节剂<sup>[1]</sup>. 若土壤中碱性阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 的释放受到限制或/和强酸性阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 只被很少量的保留, 在地表水体中就可以观察到浓度增高的酸性阳离子如  $\text{H}^+$  或  $\text{Al}^{3+}$ . 铝进入水溶液后不断进行水解反应, 具有缓冲酸碱的作用<sup>[2]</sup>, 因而是研究环境酸化的一个重要参量. 过去研究了与三水铝石固相平衡的铝的缓冲作用<sup>[3]</sup>, 由于地表水中溶解的铝的浓度与溶液所接触的矿物密切相关, 研究与自然界中广泛存在的铝酸盐岩相平衡的铝的缓冲作用就显得尤为重要, 但迄今对这类平衡中铝的缓冲作用还没有讨论过. 作者设计了计算机程序, 通过考察铝对酸中和容量 ANC, 缓冲强度  $\beta$  和 pH 值的影响, 研究了与高岭石固相平衡的酸性天然水中铝的缓冲作用, 着重考察了对 pH 值的影响以及影响 pH 值估算的因素.

## 1 理论

假定:

(1) 水溶液中的游离铝 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 与固相高岭石平衡,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + \text{H}_2\text{O}$   $\lg K_{sp} = 6.87$ , 即水中  $\text{Al}^{3+}$  的浓度由高岭石的溶解度所控制<sup>[4]</sup>,  $[\text{Al}^{3+}] = K_{sp}^{1/2} / [\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ][\text{H}^+]^3$ , 设  $K_{sp}' = K_{sp}^{1/2} / [\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ]$ . (1)

(2) 天然水及土壤溶液中的硅酸是单体状的, 即  $\text{Si}(\text{OH})_4^\circ$ , 也写作  $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ <sup>[2]</sup>.

考虑到一般天然水中溶解硅酸的浓度平均值为  $300\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[5]</sup>, 设由石英溶解平衡来控制溶解硅酸的浓度<sup>[4]</sup>, 即硅酸浓度为  $100\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

\* 国家自然科学基金(49831005; 29777013)和南京大学污染控制与资源化国家重点实验室开放基金联合资助项目.  
收稿日期: 1999-12-01, 收到修改稿日期: 2000-04-26. 刘锋, 男, 1974年生, 研究生.  
\*\* 通信联系人: 毕树平. E-mail: bisp@nju.edu.cn. 电话: 86-25-3594200

(3) 考虑离子强度的影响,用 Davis 方程<sup>[6]</sup>对离子强度进行校正. 活度系数  $\gamma$  可通过  $\lg \gamma = -AZ^2(I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0.2I)$  计算. 其中,  $I$  是溶液的离子强度值,  $I=1/2 \sum C_i Z_i^2$ ,  $C_i$  是溶液中各离子的浓度值 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $Z$  和  $Z_i$  是离子电荷值,  $A$  是常数,  $A=1.825 \times 10^6 (\zeta T)^{-3/2}$ ,  $T$  是温度 (K),  $\zeta$  是水的介电常数,  $\zeta=78.54$ . 所用的平衡常数均已对离子强度作了校正.

(4) Fe 和 Mn 的平衡反应未考虑在内,阴离子如  $\text{F}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附不作考虑<sup>[3,7]</sup>.

(5) 有机酸采用 Driscoll 定义的三元酸,考虑两种有机铝络合物<sup>[3]</sup>.

(6) 酸性地表水中聚合态铝主要以  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  和  $\text{Al}_3(\text{OH})_3^{5+}$  两种低聚铝形态存在<sup>[3,8-9]</sup>. 铝磷酸络合物视为  $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{+}$ <sup>[4]</sup>.

(7) 铝硅酸络合物可以忽略<sup>[3]</sup>.

质量守恒条件:

$$C *_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}-\text{OH}] + [\text{Al}-\text{SO}_4] + [\text{Al}-\text{F}] + [\text{Al}-\text{Org}] + [\text{Al}-\text{Poly}] + [\text{Al}-\text{PO}_4] \quad (2)$$

电中性条件:

$$E_N = E_{N,\text{Al}-\text{OH}} + E_{N,\text{Al}-\text{F}} + E_{N,\text{Al}-\text{SO}_4} + E_{N,\text{Al}-\text{Org}} + E_{N,\text{CO}_3} + E_{N,\text{Al}-\text{PO}_4} + E_{N,\text{Al}-\text{Poly}} + C_B - C_A + [\text{NH}_4^+] - [\text{F}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (3)$$

其中,  $C_B$  是碱性阳离子的电荷总和 ( $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+]$ ),  $C_A$  是酸性阴离子的电荷总和 ( $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]$ ), 单位 ( $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$E_N$  是  $\text{H}^+$  浓度的函数,由牛顿迭代方程,  $[\text{H}_{i+1}^+] = [\text{H}_i^+] - E_N / (\partial E_N / \partial \text{H})$  (4)

$$\text{其中} \quad \frac{\partial E_N}{\partial \text{H}} = \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{OH}}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{F}}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{SO}_4}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{Org}}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{CO}_3}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{PO}_4}}{\partial \text{H}} + \frac{\partial E_{N,\text{Al}-\text{Poly}}}{\partial \text{H}} - \frac{2\partial \text{SO}_4}{\partial \text{H}} - \frac{\partial \text{F}}{\partial \text{H}} + 1 + \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

$[\text{H}_{i+1}^+]$  是第  $i+1$  次迭代的  $\text{H}^+$  浓度,  $[\text{H}_i^+]$  是第  $i$  次迭代的  $\text{H}^+$  浓度. 计算中当  $|\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_i| \leq 10^{-4}$  时认为达到要求,相应的  $E_N$  总是小于  $10^{-8} \text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

ANC 指用强酸滴定到当量点时所需全部碱的当量总和,反映了在一个给定的质子条件下,含有不足质子的所有化合态浓度减去含有过量质子的所有化合态浓度<sup>[5]</sup>. 参照 Driscoll<sup>[10]</sup> 的定义,以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为质子参考水平.

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HOrg}^{2-}] + 2[\text{Org}^{3-}] - [\text{H}_3\text{Org}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + 3[\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlOrg}] - 2[\text{Al}^{3+}] \quad (5)$$

$\beta$  指使溶液的 pH 值改变一个单位所需的强酸或强碱的当量<sup>[5]</sup>:

$$\beta = \frac{d\text{ANC}}{d\text{pH}} = -2.303[\text{H}^+] \frac{d\text{ANC}}{d\text{H}} = -2.303[\text{H}^+] \left( \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{c2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{c2}} \times \frac{\partial \text{CO}_3}{\partial \text{H}} + \frac{2\partial \text{CO}_3}{\partial \text{H}} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} - 1 + \frac{[\text{Org}^{3-}]}{K_{g3}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{g3}} \times \frac{\partial \text{Org}}{\partial \text{H}} + \frac{2\partial \text{Org}}{\partial \text{H}} - \frac{3[\text{H}^+]^2}{K_{g1}K_{g2}K_{g3}} \times [\text{Org}^{3-}] - \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{g1}K_{g2}K_{g3}} \times \frac{\partial \text{Org}}{\partial \text{H}} + K_{\text{oh2}}K_{\text{sp}} - \frac{3K_{\text{oh4}}K_{\text{sp}}}{[\text{H}^+]^2} + 3K_{g1}K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^2[\text{Org}^{3-}] + K_{g1}K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^3 \frac{\partial \text{Org}}{\partial \text{H}} - 6K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^2 \right) \quad (6)$$

上述方程中所用的符号说明、偏导数计算以及反应的平衡常数同文献[3]. 使用 QBASIC 语言计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝在酸性水体中的缓冲作用

如图 1(a), 当溶液处于酸化区( $C_B - C_A < -200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ )时, 溶液中铝离子大量存在. 由图 1(b)可见, 估算出的 pH 值比较小, 随着  $(C_B - C_A)$  的降低, pH 值的改变很小. 而有铝存在时的 pH 值比没铝存在时的 pH 值要大. 这是由于水( $\text{H}_3\text{O}^+$ )和铝离子的缓冲作用造成的, 此时有铝存在时的  $\beta$ (图 1(c)) 和 ANC(图 1(d)) 值比没铝存在时的  $\beta$  和 ANC 值要大得多. 当  $(C_B - C_A)$  接近于零( $-200$  到  $200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ )时, pH 值随着  $(C_B - C_A)$  的增高从 4 左右迅速增高至 6.2 左右, 因为此时铝离子的浓度较低, 主要由碳酸溶解平衡起到缓冲作用. 当  $(C_B - C_A)$  大于  $200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 由于铝的浓度极低, 铝离子的缓冲作用很小, 有铝和无铝存在时的 ANC 和  $\beta$  值几乎相等, 所以这时两者的 pH 值也几乎相等, 且随  $(C_B - C_A)$  的增加在 6.3 附近变化不大, 这是由于碳酸的  $\text{p}K_{a1}$  值为 6.3, pH 在 6.3 附近缓冲作用最强.

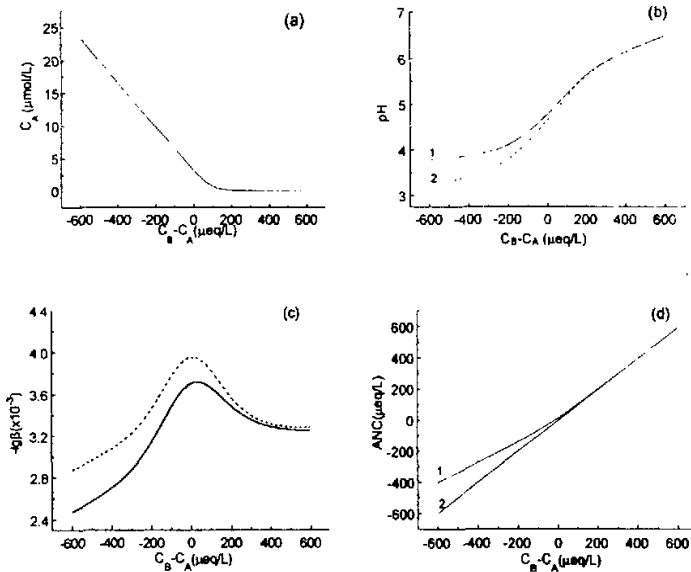


图 1 (a)溶解铝离子浓度, (b)pH, (c)  $-\lg \beta$ , (d)ANC, 与  $(C_B - C_A)$  的关系图  
(1) 有铝存在的情况下 (2) 无铝存在的情况下

Fig. 1 (a) Concentration of aqueous Al, (b) pH, (c)  $-\lg \beta$ , (d) ANC vs.  $(C_B - C_A)$   
(1) in the presence of aluminum (2) in the absence of aluminum.

$t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{DOC} = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{DIC} = 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C^*F = 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### 2.2 理论与实验 pH 值的比较验证

把模型应用于实际天然水体, 这些体系均与高岭石固相平衡. 采样位置及水体化学性质在

所引用的文献中都有详尽的描述<sup>[11-15]</sup>。由于 pH 直观易测,将水化学参数作为变量输入程序来计算 pH 值,与实验值进行了比较, $pH_{\text{计算}} = 0.431 + 0.931pH_{\text{实验}}$  ( $r = 0.946, n = 13$ ),两者符合较好,表明公式模型是正确的,可用于实际水体的分析。

### 2.3 影响因素的讨论

2.3.1 溶解硅酸的浓度 图 2 是溶解硅酸对高岭石平衡的水体 pH 值的影响。由式(1),在给定的 pH 下,  $[Al^{3+}]$  与  $[H_4SiO_4^0]$  呈反比关系,  $[H_4SiO_4^0]$  的变化相当于改变了铝硅酸盐的溶度积即  $K_{sp}$ ,  $[H_4SiO_4^0]$  不同使  $[Al^{3+}]$  发生变化,因而改变了溶液的缓冲容量。图 2 表明,在溶液处于酸化区时,溶解硅酸对 pH 值的影响很大。且  $[H_4SiO_4^0]$  越高,  $[Al^{3+}]$  越小,对 pH 值的缓冲作用就越小,相应的 pH 就越小。当  $(C_B - C_A)$  大于  $200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $[Al^{3+}]$  很低, pH 值主要由  $H_2CO_3 - HCO_3^-$  的溶解平衡来调节,  $[H_4SiO_4^0]$  的变化对 pH 值不再产生影响。图 2 中 4 条曲线重合。

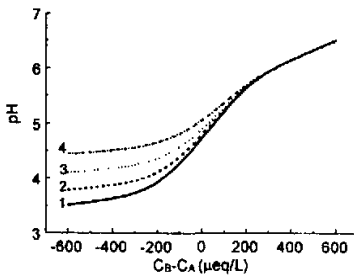


图 2  $H_4SiO_4^0$  浓度对 pH 计算值的影响

Fig. 2 Influence of concentration of  $H_4SiO_4^0$  on the pH calculated. Other parameters are the same as those in Fig. 1.

$H_4SiO_4^0$  ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ):

1) 1000; 2) 100; 3) 10; 4) 1

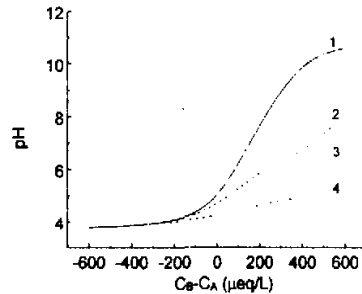


图 3 DIC 浓度对 pH 计算值的影响

Fig. 3 Influence of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) on the pH calculated. Other parameters are the same as those in Fig. 1.

Concentration of DIC ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ):

1) 100; 2) 500; 3) 1000; 4) 10000

2.3.2 溶解总无机碳 DIC 的浓度 无机碳酸离子的解离和与水的结合能够改变水溶液的 pH 值,因而溶解总无机碳的浓度对 pH 的影响很大。

图 3 表明,当溶液处于酸化区时, DIC 的浓度变化对 pH 值几乎不产生影响。因为  $(C_B - C_A)$  很小时,酸性阴离子的浓度大大超过了碱性阳离子的浓度,同时溶解总无机碳中占优势地位的  $H_2CO_3$  解离促进了铝从土壤中进入溶液,铝离子和  $H^+$  的缓冲作用使 pH 值变化不大。 $(C_B - C_A)$  在  $-200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  时,铝离子的浓度减小,缓冲作用减弱, DIC 的浓度越高,缓冲容量越大, pH 改变相应就较小,所以曲线 1 的斜率最大,曲线 4 的斜率最小。 $(C_B - C_A)$  大于  $200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  时,铝离子浓度极小,溶液的酸碱度主要由碳酸的离解平衡控制。计算时考虑到一般酸性水体的 DIC 浓度比较小<sup>[5]</sup>,所用的 DIC 浓度为  $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因为实际水体的  $(C_B - C_A)$  一般为  $-100 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $100 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在这段范围 DIC 的浓度对 pH 值的估算影响不大。

2.3.3 溶解总氮和总有机碳 DOC 的浓度 氟离子和铝离子络合,使铝离子的浓度降低,缓

冲能力减弱;天然有机酸由于参与质子化和脱质子,并且与铝离子络合,也能对 pH 起到一定的调节作用<sup>[1]</sup>.由铝的形态分布研究<sup>[16]</sup>,在溶液处于酸化区时,氟和有机酸以氟铝络合物及有机铝的形式存在,溶解铝仍以自由态的铝离子  $Al^{3+}$  (占溶解铝总量的 70%以上)存在.天然水中氟和有机酸的浓度不高,对 pH 的影响不大(图 4).

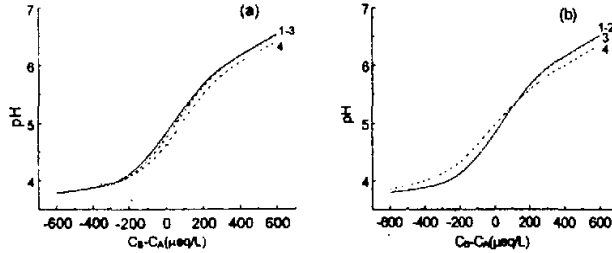


图 4 总氟(a)和 DOC(b)浓度对 pH 计算值的影响

Fig. 4 Influence of concentration of total F (a) and DOC (b) on the pH calculated

(a)F( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 1) 5; 2) 10; 3) 50; 4) 100; (b)DOC( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 1) 0; 2) 10; 3) 100; 4) 1000

2.3.4 温度 温度通过改变平衡常数的值而对 pH 值产生影响.图 5 表明,在溶液的酸化区,温度对 pH 值的影响很大.由式(1), $\lg[Al^{3+}] = \lg K_{sp} - 3pH$ ,所以  $[Al^{3+}]$  在给定的 pH 值下取决于  $K_{sp}$  的值.因为高岭平衡的  $\Delta H_{sp}^{\circ}$  ( $-157.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 小于零,温度越高,高岭石溶解平衡向左移动,铝离子的浓度就越小,缓冲作用越小,相应的 pH 也越小.由于温度的不同,使碳酸的离解平衡常数也发生了变化,即碳酸平衡最大缓冲能力处的 pH 值发生了改变,所以在  $(C_b - C_a)$  大于  $200\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$  时,各根曲线互不重合.

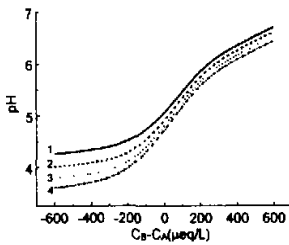


图 5 温度对 pH 计算值的影响

Fig. 5 Influence of temperature on the pH calculated. Other parameters

are the same as those in Fig. 1.

Temperature: 1) 268K; 2) 283K; 3) 298K; 4) 313K

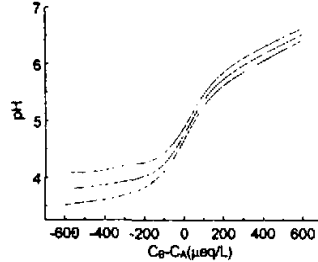


图 6 由于平衡常数的选择给模型计算带来的不确定性(置信度 98%)

Fig. 6 Confidence limit (98%) for mean model output due to variations in equilibrium constants obtained from the literature.

Parameters are the same as those in Fig. 1

2.3.5 平衡常数的选择(图 6) 前述讨论表明平衡常数的值对 pH 值计算的影响较大,对

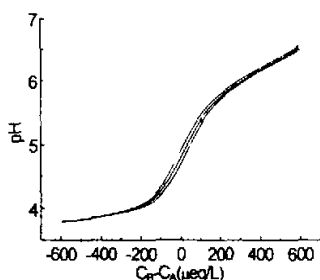


图 7 由于水化学参数的测试误差给模型计算带来的不确定性(置信度 98%)

Fig. 7 Confidence limit (98%) for mean model output due to variations in sampling and measurement of chemical components<sup>[16]</sup>.

Mean S. D.,  $F^-$ : 0.056;  $SO_4^{2-}$ : 3.54;  
 $NO_3^-$ : 0.99;  $Cl^-$ : 0.38; DIC: 1.45;  $Ca^{2+}$ : 0.42;  
 $Mg^{2+}$ : 0.080;  $K^+$ : 0.14;  $Na^+$ : 0.20;  $NH_4^+$ : 0.10.  
 Other parameters are the same as those in Fig. 1

给定的反应在文献中有不同的平衡常数值,选择好恰当的平衡常数值就显得很重要<sup>[3,17]</sup>.文献[2]中推荐了大量的平衡常数值,是经过反复的实验精选出来的,具有一定的代表性.用 Monte Carlo 模拟评价由于平衡常数的选择而带来的不确定性.平衡常数的平均值及标准偏差值同文献<sup>[3]</sup>.高岭平衡的平衡常数  $\lg K_{sp}$  的平均值及标准偏差值为:  $6.87 \pm 0.808$  (图 6).平衡常数对 pH 的影响在  $C_B - C_A$  小于  $-200 \mu eq \cdot L^{-1}$  范围内较大,在其它范围的影响则较小.

2.3.7 水化学参数的测量误差 pH 值与  $C_B - C_A$  的大小密切相关,用 Monte Carlo 模拟考察了由于水化学参数的测量误差而对 pH 值的估算产生的影响.图 7 表明水化学参数的测量误差对 pH 值估算的影响在整个  $C_B - C_A$  范围内都很小.

### 3 结论

由以上讨论,作者基于化学平衡计算所建立的计算机模型可以对铝在天然酸性地表水体中的缓冲作用以及实际的 pH 估算提供有用的信息.从以上的结果可以看出:(1)水溶液中的溶解硅酸浓度对 pH 值的计算影响很大,这是高岭石平衡不同于以往三水铝石平衡的一个重要特点;(2)在酸性条件下,铝是一个重要的 pH 调节剂,DIC 的浓度、温度对 pH 值较大的影响;(3)选择好恰当的平衡常数值很重要.

### 参 考 文 献

- 1 Johannessen M. Aluminum, a buffer in acidic water. In: Tollan A, ed. Ecological Impact of Acid Precipitation. SNSF Project, Oslo, 1980. 222
- 2 黄盘铭.土壤化学.北京:科学出版社,1991.55
- 3 Shuping BI, Wei Yin. Chemical Equilibrium Calculation for Evaluating the Buffering Capacity of Acidic Natural Water Equilibria With the Mineral Phase Gibbsite, *Analyst*, 1995, **120**:2805-2811
- 4 Sposito G. The Environmental Chemistry of Aluminum. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 1995
- 5 Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry, New York: Wiley-Interscience, 1981
- 6 Davis C W. Ion Association. London: Butterworths, 1962
- 7 Tipping E, Woolf C, Hurley M A. Humic Substance in Acid Surface Waters; Modeling Aluminum Binding. Contribution to ionic charge-balance, and control of pH. *Water Res*, 1991, **25**:425-435
- 8 Letterman R D, Asolekar S R. Surface Ionization of Polynuclear Species in Al (III) hydrolysis - I. A conditional Equilibrium model. *Water Res*, 1990, **24**:941-948
- 9 Achilli M, Cicceri G, Ferraroli R, et al. Aluminum Speciation in Aqueous Solutions. *Water Air Soil Pollut*, 1991, **57**:139-148
- 10 Dirscoll C T, Sullivan T J, Michael D, et al. Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New

- York, lakes. *Water Resour Res.* 1994, **30**:297—306
- 11 Hughes S, Norris D A, Stevens P A, *et al.* Effect of forest age on surface drainage water soil solution aluminum chemistry in stagnopodzols in wales. *Water Air Soil Pollut.* 1994, **77**:115—139
- 12 Cronan C S, Dirscoll T, Newton R M, *et al.* A comparative analysis of aluminum biogeochemistry in a northeastern and a southeastern forest watershed. *Water Resour Res.* 1990, **7**:1413—1430
- 13 Fernandez-Sanjurjo M J, Alvarez E, Garcia-Rodeja E. Speciation and solubility control of aluminum in soils development from slates of the river sor watershed (Galicia, NW Spain). *Water Air Soil Pollut.* 1998, **103**:35—53
- 14 Cozzarelli I M, Herman J S, Parnell Jr R A. The mobilization of aluminum in a natural soil system; effects of hydrologic pathways. *Water Resour Res.* 1987, **23**:859—874
- 15 Jakub Hruska, Johnson C E, Paval Kram. Role of organic solutes in the chemistry of acid impacted bog waters of the western Czech Republic. *Water Resour Res.* 1996, **35**:2841—2851
- 16 Feng Liu, Shuping Bi. Speciation of Aluminum in natural waters in equilibria with the mineral phase kaolinite by chemical equilibrium calculation. *Chin Chem Lett.* 2000, **11**:279—282
- 17 Schechter W D, Dirscoll C T. Evaluation of uncertainty associated with the Aluminum equilibrium calculations. *Water Resour Res.* 1987, **23**:525—534

## Computer Simulation of the Buffering Effects of Aluminum in Acidic Natural Waters Equilibria with the Mineral Phase Kaolinite

LIU Feng    BI Shuping

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse,  
Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

### Abstract

This paper presents a concise computer simulation which utilizes thermodynamic relationships coupled with mass balance and electroneutrality constraints to investigate the buffering function of aluminum in acidic natural waters equilibria with mineral kaolinite. Various factors affecting theoretical prediction of the pH values are discussed, such as the concentration of dissolved silica, concentration of dissolved inorganic carbon and temperature. The model is verified by analyzing practical water samples. The pH calculated is in good agreement with the experimental results. The uncertainties in thermodynamic constants and measured input data are evaluated by the Monte Carlo simulation.

**Key Words** Aluminum, buffering function, acidic natural waters, Monte Carlo simulation, computer simulation