

与高岭石固相平衡的酸性天然地表水中 铝形态分布的计算机模拟^{*}

刘 锋 毕树平^{**} 汤 伟

(南京大学化学系, 南京 210093)

提 要 基于热力学平衡计算, 用计算机模拟研究了与高岭石固相平衡的酸性天然地表水中铝的形态分布, 讨论了影响铝形态分布的各种因素. 同三水铝石固相平衡相比, 与高岭石固相平衡的酸性天然地表水中, 铝的形态分布与溶解硅酸的浓度密切相关, 聚合态铝浓度较低, 总溶解铝浓度明显减小约 2 个数量级. 模型被用于实际水样的分析, 所得结果与实验值符合较好. 最后用 Monte Carlo 模拟考察了由于平衡常数的选择而带来的不确定性.

关键词 铝形态分布 高岭石平衡 酸性天然水 Monte Carlo 模拟 计算机模拟
分类号 O 661

铝是地表土壤中的丰量元素, 主要以铝硅酸盐矿物的形式存在, 另外有少量铝的氢氧化物及硫化物等. 包括高岭石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和明矾石 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 等固相矿物^[1], 其中的铝对化学及生物反应一般呈惰性. 近年来随着酸雨研究的深入, 人们发现环境酸化加速了岩石的风化作用, 含铝矿物在水合 H^+ 的进攻下酸解, 释放铝进入环境中, 造成天然水中铝的浓度大大提高^[2]. 研究表明高浓度的铝对动植物以及人类健康都有着潜在的毒性, 如造成植物枯萎, 农作物减产, 鱼类等水生生物的大量死亡, 改变重要的营养物质如磷的循环途径. 因而天然水中铝的生态环境效应已成为当今一个引人注目的前沿课题^[3].

天然水中的铝形态分布极为复杂, 它可以和 F^- , SO_4^{2-} , OH^- , 有机酸 (DOC), H_2PO_4^- 结合, 也可以形成聚合态铝. 不同形态铝的生态环境效应差别很大, 无机单核态铝 (自由态 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) 被认为是最具有毒性的形态, 而有机铝及聚合态铝毒性较小或没有毒性^[4]. 为了正确评估铝的生态环境效应, 铝的形态分布较之总铝浓度更为重要. 化学平衡计算是提供水中铝形态分布的有力工具. 过去主要研究与三水铝石平衡的铝形态分布^[5,6], 由于铝硅酸盐岩石在自然界中广泛存在, 研究与铝硅酸盐岩石相平衡的铝形态分布就显得尤为重要. 铝硅酸盐岩石中较为普遍的是高岭石, 过去研究与它的平衡不多^[7]. 本文报道了与高岭石固相平衡的酸性天然水中铝的形态分布, 与三水铝石固相平衡作了比较, 得出其独特的特点.

1 理论

为突出铝的化学形态并使计算简便, 假定:

• 国家自然科学基金资助课题(49831005, 29777013). 刘锋, 男, 1974 年生, 研究生.
收稿日期: 1999-12-17; 收到修改稿日期: 2000-04-26.
^{**} 通讯联系人: 毕树平教授. E-mail: bisp@nju.edu.cn. Tel: 86-25-3594200.

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

(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 $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ ^[11].

考虑到一般天然水中溶解硅酸的浓度平均值为 $300\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8], 设为由石英溶解平衡 ($\lg K = -4.00$) 来控制溶解硅酸的浓度^[2], 即硅酸浓度为 $100\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3) 研究的天然水体是稀溶液, 不考虑离子强度的影响^[5,6].

(4) Fe 和 Mn 的平衡反应未考虑在内^[5,6,9,10], 阴离子如 F^- 和 SO_4^{2-} 的吸附不作考虑.

(5) 有机酸采用 Driscoll 等提出的三元酸 H_3Org , 考虑了两种有机铝络合物 AlHOrg 和 AlOrg ^[2,5,6]. 由于天然地表水中有机酸的种类很多, 且不同的有机酸与铝有不同的络合常数, 给铝的形态模拟带来困难. 如果将有机酸作为均相化合物即可以解决这个困难. Driscoll 等通过对 Adirondack 湖地区的 1128 个水样的水化学参数的分析, 考察了 4 种有机酸模型, 发现采用三质子有机酸 H_3Org 模型时, 理论计算与实际结果较为符合.

(6) 酸性地表水中聚合态铝主要以 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 和 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 两种低聚铝形态存在^[2,6,11]. 铝磷酸络合物视为 $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$ ^[2].

(7) 铝硅酸络合物可以忽略^[5,6].

质量守恒方程:

$$C_{\text{Al}}^* = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}-\text{OH}] + [\text{Al}-\text{SO}_4] + [\text{Al}-\text{F}] + [\text{Al}-\text{Org}] + [\text{Al}-\text{Poly}] + [\text{Al}-\text{PO}_4]$$

其中的符号说明以及反应的平衡常数值同文献^[5,6]. 使用 QBASIC 语言计算. 输入参数为: 总配位离子 (F^- , SO_4^{2-} , DOC , H_2PO_4^-) 的浓度, 温度, 硅酸的浓度及 pH 值.

2 结果及讨论

2.1 在不同 pH 值下与高岭石固相平衡的天然水中的铝形态分布

图 1 表明不同形态的铝的平衡分布随 pH 值的变化而变化. pH 值在 3 到 4 之间时, 主要为自由态 Al^{3+} , 聚合态铝等其主铝形态都很少. 因为酸性强时, 铝硅酸盐的溶解度较大, 铝大量释放进入水溶液, 超过了配位离子的浓度而使自由态 Al^{3+} 为主要形态. 与三水铝石平衡^[6]比较, 可以发现聚合态铝所占的份额明显变小. 因为两种聚合态铝浓度分别与 K_{sp}' 的平方和三次方成正比, 高岭石固相平衡的 K_{sp}' ($\lg K_{\text{sp}}' = 7.4$) 减小 (三水铝石平衡的 $\lg K_{\text{sp}} = 9.35$), 造成聚合态铝的浓度急剧下降, 因此聚合态铝的浓度不高.

在天然水的 pH 值范围 (4 到 7 之间), 铝主要以铝氟络合物, 有机铝以及单体羟基铝存在. 自由态 Al^{3+} , 铝硫酸络合物和铝磷酸络合物则很少. 因为 pH 值变大时, 铝硅酸盐的溶解度变小, 释放出来的铝浓度较低, 与配位离子络合后, 造成自由态 Al^{3+} 的份额变小. 铝硫酸络合物和铝磷络合物所占比例很小是因为硫酸根、磷酸根与 Al^{3+} 的络合常数很小, 配位能力较弱而引起的. pH 值更大时, 铝主要以单体羟基铝的形式存在, 因为 OH^- 与 F^- 有近乎相等的离子半径, 浓度增高的 OH^- 成为与铝络合的主要配位剂, 而且配位数也变大使 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 成为主要的形式.

图 2 是在不同的 pH 值下高岭石平衡和三水铝石平衡的总铝浓度值. 由此可看出溶液中

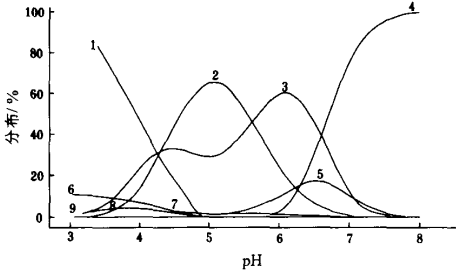


图 1 不同 pH 值下与高岭石固相平衡的天然水中的铝形态分布

Fig.1 Distribution of various Al species as function of pH ($C_F^* = 5\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{SO}_4}^* = 100\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{DOC} = 1000\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 25^\circ\text{C}$) 1. Al^{3+} ; 2. Al-F ; 3. Al-Org ; 4. Al(OH)_4^- ; 5. Al(OH)_2^+ ; 6. Al-PO_4 ; 7. Al(OH)^{2+} ; 8. Al-SO_4 ; 9. Al-Poly

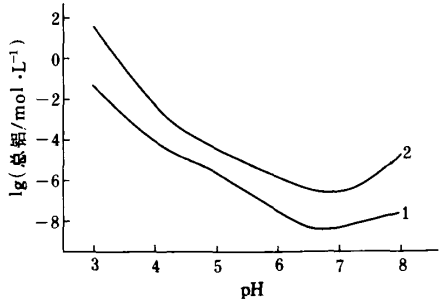


图 2 不同 pH 值下与高岭石及三水铝石固相平衡的天然水中的总铝浓度值

1. 高岭石固相平衡; 2. 三水铝石固相平衡
Fig.2 $\lg(\text{Total Al mol}\cdot\text{L}^{-1})$ as function of pH (Parameters are the same as those in Fig.1)
1. Kaolinite; 2. Gibbsite^[6]

的总铝浓度受 pH 值(改变铝硅酸盐的溶解度)以及配位剂浓度(如 OH^-)与铝配位而增加铝硅酸盐的溶解度所控制. 两种因素的共同控制使总铝浓度在 pH 值约为 6.5 时最小. 在给定的 pH 下, 与高岭石平衡的总铝浓度明显比与三水铝石平衡的总铝浓度要低 2 至 3 个数量级左右. 因为高岭石平衡的平衡常数较小, 平衡常数的减小使自由态 Al^{3+} 浓度减小约 2 个数量级, 其余铝络合物的浓度除聚合态的外, 均与自由态 Al^{3+} 浓度成正比, 因而造成总溶解铝浓度下降.

2.2 影响铝形态平衡分布的因素

2.2.1 溶解硅酸的浓度 高岭石的溶解方程表明, 在给定的 pH 下, $[\text{Al}^{3+}]$ 与 $[\text{H}_4\text{SiO}_4^*]$ 呈反比关系, $[\text{H}_4\text{SiO}_4^*]$ 的不同导致 $[\text{Al}^{3+}]$ 不同, 即 $[\text{H}_4\text{SiO}_4^*]$ 变化相当于使铝硅酸盐的溶度积即 K_{sp}' 发生了变化, 所以 $[\text{H}_4\text{SiO}_4^*]$ 是影响与高岭石固相平衡的天然水中铝形态分布和铝浓度的一个重要因素, 结果见图 3.

当硅酸的浓度很低($10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)与 pH 较小时, 自由态 Al^{3+} 浓度也很低, 因为此时大量的 Al^{3+} 形成了聚合物(图 3g), 所以 $[\text{H}_4\text{SiO}_4^*]$ 越小, 即 K_{sp}' 越大, 聚合态铝的含量也就越高, 这个结论与三水铝石平衡的结论是一致的. pH 大于 6.5 后, 单体羟基铝(Al(OH)_4^-)是优势形态, 在给定 pH 下, Al(OH)_4^- 的浓度仅取决于 K_{sp}' , 所以 H_4SiO_4^* 的浓度虽然影响总铝浓度, 但对铝的形态分布影响很小, 几根曲线互相重合.

2.2.2 配位离子 F^- , 有机酸和 SO_4^{2-} 的浓度 在天然水体的 pH 值范围, 有机酸, F^- 以及 OH^- 是与铝络合的最重要的配位剂, 它们之间存在着竞争.

天然水体中, F^- 的浓度一般比较小(约为 $10\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[8], 在 pH 值小于 4 时, 溶解的铝浓度超过了 F^- 的浓度, AlF_2^+ 为主要铝氟络合物形态(图 4), 此时 F^- 几乎完全以 AlF_2^+ 的形式存

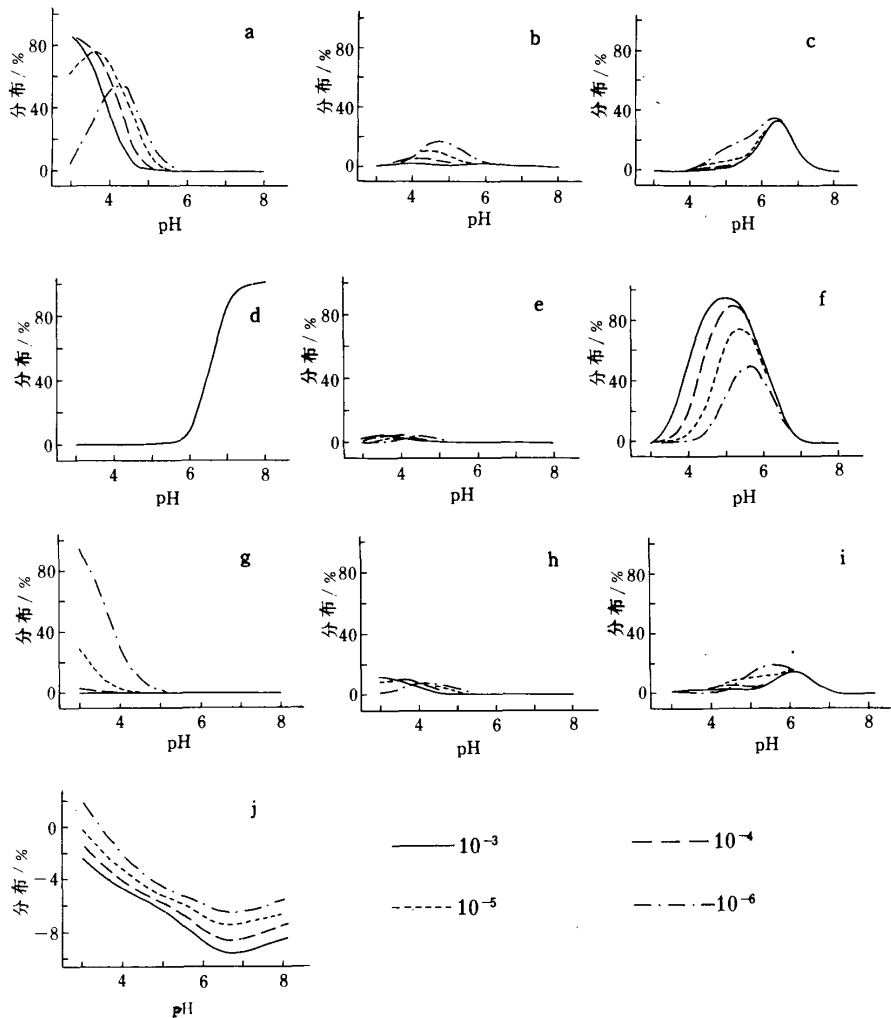


图3 H_4SiO_4^* 浓度对铝的形态分布及总铝浓度的影响

Fig.3 Influence of concentration of H_4SiO_4^* on the speciation of aluminum and concentration of total Al.

(Parameters are the same as those in Fig.1 except that the concentration of DOC is $100\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

(a) Al^{3+} ; (b) $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; (c) $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; (d) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; (e) $\text{Al}-\text{SO}_4$;

(f) $\text{Al}-\text{F}$; (g) $\text{Al}-\text{Poly}$; (h) $\text{Al}-\text{PO}_4$; (i) $\text{Al}-\text{Org}$; (j) $\lg(C_{\text{total Al}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

在 pH 值在 4 到 5.5 之间时,溶解铝的浓度降低,较高配位态的络合物如 AlF^{2+} 也开始出现. 在 pH 值 5.5 到 6.5 之间,溶解铝的浓度更低, F^- 浓度超过了铝浓度,虽然铝氟络合物成为溶解铝的主要部分(图 1),但此时氟主要以自由态的 F^- 出现(图 4). pH 大于 6.5 后,由图 2 知

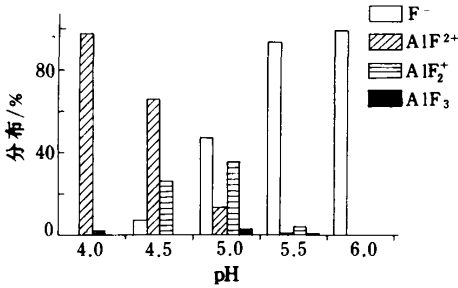


图 4 在不同的 pH 下铝氟络合物占总氟浓度的百分比

Fig. 4 Distribution of Al-F (to total concentration of F) at different pH Parameters are the same as those in Fig. 3

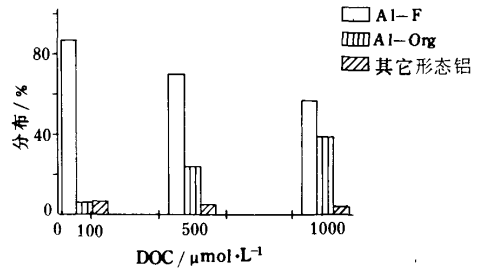


图 5 总溶解有机碳浓度对铝形态平衡分布的影响(pH5.5)

Fig. 5 Influence of concentration of DOC on the distribution of Al species at pH5.5 Other parameters are the same as those in Fig. 1

溶解铝的浓度虽然变大,但由于 OH⁻浓度的变高,与 F⁻竞争和铝的配位,使自由态的 F⁻仍然为主要形式.

铝可以和多种有机酸如草酸、酒石酸等形成稳定的络合物.由于在自然水体中存在多种有机酸,且它们与铝的络合能力各不相同,因而给分析铝的形态带来困难.按照 Driscoll 的模型,用溶解有机碳(DOC)来代表有机酸的浓度,视有机酸为三元酸,考虑两种有机铝络合物.图 5 是总溶解有机碳浓度对铝形态平衡分布的影响.在一个给定的 pH 值下,DOC 的浓度增高使有机铝在平衡分布中的份额增大,铝氟络合物和单体羟基铝的份额则显著降低,其它的铝络合物的平衡分布则变化不大,表明有机酸主要与氟及羟基竞争与铝配位.

虽然 SO₄²⁻在天然水体中的浓度比较高(约为 400 μmol·L⁻¹)^[8],但 SO₄²⁻与 Al³⁺的配位能力很弱;在 pH 大于 4 时,SO₄²⁻就被配位能力强的离子如 F⁻等取代而几乎都以自由态的形式存在.只有在 pH 较低和 SO₄²⁻的浓度较高时,Al-SO₄络合物才占较大份额.

2.2.3 温度 温度影响平衡常数的值而改变铝的形态分布.采用 Van't Hoff 方程 $\lg K = \lg K^{\circ} + \Delta H / (T^* - 1/T) / (2.303R)$ 来校正温度的影响, T* 为参考温度值 298K, T 为实验温度值.例如对 $\lg [Al(OH)_2^{2+}] = \lg K_1 K_{sp}' - 2pH$, $[Al(OH)_2^{2+}]$ 在给定的 pH 下取决于 $K_1 K_{sp}'$. 而 $\lg K_1 K_{sp}' = \lg K_1^* K_{sp}^{*'} + (1/T^* - 1/T)(\Delta H_1^* + \Delta H_{sp}^{*'}) / (2.303R)$, 若 $(\Delta H_1^* + \Delta H_{sp}^{*'}) < 0$, T 越高, $1/T^* - 1/T$ 越大,则 $K_1 K_{sp}'$ 越小于 $K_1^* K_{sp}^{*'}$, $[Al(OH)_2^{2+}]$ 就越低;同理可讨论 $(\Delta H_1^* + \Delta H_{sp}^{*'}) > 0$ 的情况.由焓值可知,除了 Al(OH)₄⁻ 以外,其余的铝络合物的浓度都随温度的升高而降低,但各自降低的程度不同,显然 $\Delta H_1^* + \Delta H_{sp}^{*'}$ 的绝对值越大,变化的程度越大,因而改变了铝形态的分布,如图 6(a) - (i).

温度对总铝浓度的影响见图 6(j). pH 值小于 6.5 时,在给定的 pH 值下,温度越高,则铝络合物的浓度越低(除 Al(OH)₄⁻ 外,但结合图 1,此时铝形态中 Al(OH)₄⁻ 占次要地位),总铝的浓度也就越低;pH 大于 6.5 后,温度越高,Al(OH)₄⁻ 的浓度越高,由于此时 Al(OH)₄⁻ 占主

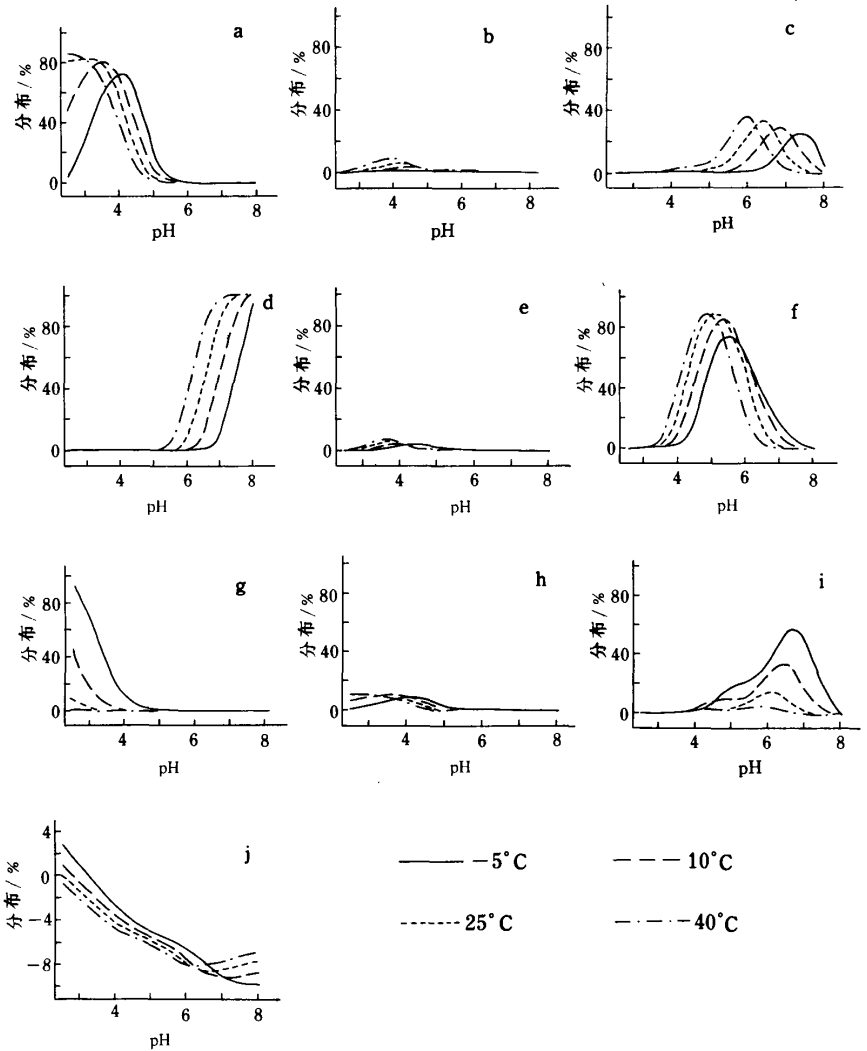


图 6 温度对铝的形态分布及总铝浓度的影响

Fig. 6 Influence of temperature on aluminum speciation and concentration of total Al.

(Parameters are the same as those in Fig. 3)

(a) Al^{3+} ; (b) $Al(OH)_2^+$; (c) $Al(OH)_2^+$; (d) $Al(OH)_4^-$; (e) $Al-SO_4$;

(f) $Al-F$; (g) $Al-Poly$; (h) $Al-PO_4$; (i) $Al-Org$; (j) $lg(C_{total Al}/mol \cdot L^{-1})$

要地位, 在给定的 pH 值下, 温度高时的总铝浓度要大于温度低时的总铝浓度, 所以温度不同的曲线有交点。

表 1 实际水体中铝形态分布*

单位: mol·L⁻¹Tab.1 Determination of aluminum speciation in real waters (unit: mol·L⁻¹)

No	Al ³⁺	Al(OH) ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃	Al—F	Al—SO ₄	Al—PO ₄	Al—Org	Ali	总铝
1	3.34×10 ⁻⁶	1.27×10 ⁻⁶	4.71×10 ⁻⁷	8.2×10 ⁻¹¹	4.56×10 ⁻⁶	6.73×10 ⁻⁸	3.71×10 ⁻⁷	1.39×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵	2.4×10 ⁻⁵
2	2.06×10 ⁻⁶	8.97×10 ⁻⁷	3.82×10 ⁻⁷	8.95×10 ⁻¹¹	4.37×10 ⁻⁶	5.96×10 ⁻⁸	2.25×10 ⁻⁷	1.2×10 ⁻⁵	7.93×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁵
3	4.15×10 ⁻⁶	1.36×10 ⁻⁶	4.36×10 ⁻⁷	6.06×10 ⁻¹¹	4.62×10 ⁻⁶	1.36×10 ⁻⁷	4.41×10 ⁻⁷	2.19×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁵
4	3.32×10 ⁻⁶	1.29×10 ⁻⁶	3.81×10 ⁻⁷	4.55×10 ⁻¹¹	4.63×10 ⁻⁶	1.86×10 ⁻⁷	4.53×10 ⁻⁷	1.75×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁵	5.88×10 ⁻⁵
5	2.22×10 ⁻⁵	4.39×10 ⁻⁶	8.54×10 ⁻⁷	4.51×10 ⁻¹¹	4.91×10 ⁻⁶	9.14×10 ⁻⁷	2.31×10 ⁻⁶	4.48×10 ⁻⁵	3.47×10 ⁻⁵	8.04×10 ⁻⁵
6	4.46×10 ⁻⁶	1.14×10 ⁻⁶	2.85×10 ⁻⁷	2.25×10 ⁻¹¹	4.65×10 ⁻⁶	8.75×10 ⁻⁸	4.94×10 ⁻⁷	3.95×10 ⁻⁶	1.05×10 ⁻⁵	1.51×10 ⁻⁵
7	1.55×10 ⁻⁶	4.45×10 ⁻⁷	1.25×10 ⁻⁷	1.26×10 ⁻¹¹	4.23×10 ⁻⁶	4.15×10 ⁻⁸	1.71×10 ⁻⁷	2.61×10 ⁻⁶	6.35×10 ⁻⁶	9.17×10 ⁻⁶
8	4.71×10 ⁻⁶	9.47×10 ⁻⁷	1.87×10 ⁻⁷	9.82×10 ⁻¹²	4.66×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁷	5.02×10 ⁻⁷	3.86×10 ⁻⁶	1.05×10 ⁻⁵	1.50×10 ⁻⁵
9	1.07×10 ⁻⁵	1.48×10 ⁻⁶	2.01×10 ⁻⁷	5.07×10 ⁻¹²	4.83×10 ⁻⁶	4.12×10 ⁻⁷	1.13×10 ⁻⁶	5.73×10 ⁻⁶	1.84×10 ⁻⁵	2.45×10 ⁻⁵
10	2.04×10 ⁻⁵	2.39×10 ⁻⁶	2.77×10 ⁻⁷	5.13×10 ⁻¹²	4.91×10 ⁻⁶	7.88×10 ⁻⁷	2.13×10 ⁻⁶	5.69×10 ⁻⁶	2.88×10 ⁻⁵	3.66×10 ⁻⁵
11	1.37×10 ⁻⁸	2.37×10 ⁻⁸	3.99×10 ⁻⁸	1.46×10 ⁻¹⁰	1.07×10 ⁻⁶	2.26×10 ⁻¹⁰	1.51×10 ⁻⁹	1.8×10 ⁻⁷	1.15×10 ⁻⁶	1.33×10 ⁻⁶
12	5.4×10 ⁻⁸	5.65×10 ⁻⁸	5.78×10 ⁻⁸	7.81×10 ⁻¹¹	1.97×10 ⁻⁶	9.4×10 ⁻¹⁰	5.9×10 ⁻⁹	7.26×10 ⁻⁷	2.14×10 ⁻⁶	2.87×10 ⁻⁶
13	4.03×10 ⁻⁸	4.25×10 ⁻⁸	4.39×10 ⁻⁸	6.17×10 ⁻¹¹	1.75×10 ⁻⁶	8.39×10 ⁻¹⁰	4.35×10 ⁻⁹	2.49×10 ⁻⁷	1.88×10 ⁻⁶	2.13×10 ⁻⁶
14	1.05×10 ⁻⁷	7.62×10 ⁻⁸	5.41×10 ⁻⁸	3.65×10 ⁻¹¹	2.43×10 ⁻⁶	2.53×10 ⁻⁹	1.13×10 ⁻⁸	2.81×10 ⁻⁷	2.66×10 ⁻⁶	2.96×10 ⁻⁶
15	8.24×10 ⁻⁸	6.82×10 ⁻⁸	5.56×10 ⁻⁸	5.02×10 ⁻¹¹	2.24×10 ⁻⁶	2.29×10 ⁻⁹	8.71×10 ⁻⁹	1.62×10 ⁻⁷	2.45×10 ⁻⁶	2.62×10 ⁻⁶
16	7.92×10 ⁻⁶	1.27×10 ⁻⁶	1.99×10 ⁻⁷	6.08×10 ⁻¹²	1.75×10 ⁻⁶	3.84×10 ⁻⁷	8.87×10 ⁻⁷	1.32×10 ⁻⁵	1.24×10 ⁻⁵	2.57×10 ⁻⁵
17	3.62×10 ⁻⁸	3.7×10 ⁻⁸	3.66×10 ⁻⁸	4.18×10 ⁻¹¹	1.29×10 ⁻⁶	5.77×10 ⁻¹⁰	4.24×10 ⁻⁹	5.46×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻⁶	1.45×10 ⁻⁶
18	3.44×10 ⁻⁹	6.88×10 ⁻⁹	1.33×10 ⁻⁸	5.88×10 ⁻¹¹	2.69×10 ⁻⁷	7.21×10 ⁻¹¹	4×10 ⁻¹⁰	2.7×10 ⁻⁸	2.93×10 ⁻⁷	3.2×10 ⁻⁷
19	3.22×10 ⁻⁷	1.04×10 ⁻⁷	3.32×10 ⁻⁸	4.54×10 ⁻¹²	7.97×10 ⁻⁶	3.54×10 ⁻⁸	2.74×10 ⁻⁸	1.24×10 ⁻⁷	8.43×10 ⁻⁶	8.59×10 ⁻⁶
20	7.78×10 ⁻⁷	7.96×10 ⁻⁷	7.78×10 ⁻⁷	7.78×10 ⁻¹⁰	8.55×10 ⁻⁷	6.4×10 ⁻⁸	4×10 ⁻⁸	7.87×10 ⁻⁷	3.37×10 ⁻⁶	4.06×10 ⁻⁶
21	1.65×10 ⁻⁶	1.34×10 ⁻⁶	1.04×10 ⁻⁶	6.55×10 ⁻¹⁰	1.81×10 ⁻⁶	1.52×10 ⁻⁷	3.2×10 ⁻⁸	2.9×10 ⁻⁷	5.98×10 ⁻⁶	6.27×10 ⁻⁶
22	2.28×10 ⁻⁷	3.7×10 ⁻⁷	5.73×10 ⁻⁷	1.44×10 ⁻⁹	1.3×10 ⁻⁶	4.26×10 ⁻⁸	5.2×10 ⁻⁹	3.1×10 ⁻⁷	2.52×10 ⁻⁶	2.83×10 ⁻⁶
23	2.01×10 ⁻⁵	3.26×10 ⁻⁶	5.05×10 ⁻⁷	1.27×10 ⁻¹¹	4.79×10 ⁻⁵	6.7×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻⁷	7.67×10 ⁻⁶	7.85×10 ⁻⁵	8.63×10 ⁻⁵
24	3.63×10 ⁻⁵	3.71×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁷	3.63×10 ⁻¹²	2.6×10 ⁻⁵	6.71×10 ⁻⁶	4.5×10 ⁻⁶	3.83×10 ⁻⁶	7.3×10 ⁻⁵	8.15×10 ⁻⁵
25	7.74×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶	3.1×10 ⁻⁶	1.23×10 ⁻⁹	1.72×10 ⁻⁵	8.8×10 ⁻⁷	4×10 ⁻⁷	2.24×10 ⁻⁶	3.39×10 ⁻⁵	3.61×10 ⁻⁵
26	1.8×10 ⁻⁵	9.24×10 ⁻⁶	4.53×10 ⁻⁶	1.14×10 ⁻⁹	3.83×10 ⁻⁵	4.61×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁷	1.33×10 ⁻⁵	7.45×10 ⁻⁵	8.8×10 ⁻⁵

* 数据来源(除 pH 外,单位均为 μmol·L⁻¹):

- (1) Sam O Age 0: pH=4.33, DOC=1000, Si=14, t=25℃, C_{SO₄}=25.3, C_F=5, Ali=3, Al—Org=2;
- (2) pH=4.14, DOC=1041, Si=14.9, t=25℃, C_{SO₄}=37.4, C_F=5, Ali=3.9, Al—Org=3.1;
- (3) pH=4.13, DOC=1447, Si=17, t=25℃, C_{SO₄}=49.8, C_F=5, Ali=3.9, Al—Org=3.4;
- (4) pH=3.87, DOC=1197, Si=21, t=25℃, C_{SO₄}=60.7, C_F=5, Ali=9.6, Al—Org=3.8;
- (5) pH=3.9, DOC=1566, Si=14.1, t=25℃, C_{SO₄}=59.6, C_F=5, Ali=2.5, Al—Org=1.8;
- (6) Sam B Age 0: pH=4.66, DOC=339, Si=34.4, t=25℃, C_{SO₄}=24.7, C_F=5, Ali=8.9, Al—Org=2.1;
- (7) pH=4.44, DOC=462, Si=69.6, t=25℃, C_{SO₄}=34.3, C_F=5, Ali=20.7, Al—Org=3;
- (8) pH=4.42, DOC=377, Si=64.4, t=25℃, C_{SO₄}=43.4, C_F=5, Ali=31.2, Al—Org=2.9;
- (9) pH=4.32, DOC=417, Si=86.7, t=25℃, C_{SO₄}=54.2, C_F=5, Ali=50.8, Al—Org=2.9;
- (10) pH=4.42, DOC=301, Si=73.4, t=25℃, C_{SO₄}=55.6, C_F=5, Ali=62.1, Al—Org=2.8;
- (11) Sam D Age 0: pH=5.57, DOC=223, Si=36.1, t=25℃, C_{SO₄}=21.2, C_F=5, Ali=2.3, Al—Org=1.1;
- (12) pH=5.08, DOC=507, Si=41, t=25℃, C_{SO₄}=27.5, C_F=5, Ali=2.6, Al—Org=1.7;
- (13) pH=5.15, DOC=223, Si=53, C_{SO₄}=27.6, C_F=5, Ali=3.6, Al—Org=1.3;
- (14) pH=5.08, DOC=171, Si=62.1, t=25℃, C_{SO₄}=32.5, C_F=5, Ali=12.3, Al—Org=1.2;
- (15) pH=4.94, DOC=101, Si=52.3, t=25℃, C_{SO₄}=38.4, C_F=5, Ali=12.5, Al—Org=1.2;(以上源自文献[12])
- (16)^[13]:pH=4.24, DOC=1170, Si=79, t=25℃, C_{SO₄}=60, C_F=1.8, Al³⁺=14.7, Total Al=42;
- (17)^[13]:pH=5.22, DOC=65, Si=70, t=25℃, C_{SO₄}=18, C_F=3.8, Al³⁺=0.02, Total Al=2;
- (18)^[13]:pH=5.15, DOC=115, Si=98, t=25℃, C_{SO₄}=24, C_F=3.5, Al³⁺=0.01, Total Al=3;
- (19)^[14]:pH=4.14, DOC=26mg/l, Si=225, t=25℃, C_{SO₄}=148.9, C_F=13.2, Al³⁺=5.7, Total Al=21.1;

- (20)^[15], pH=4.37, DOC=100, Si=3.5, t=25°C, C_{SO₄}=80, C_F=1, Al-F=0.85, Al-OH=0.178, Al³⁺=0.89;
- (21)^[15], pH=4.95, DOC=100, Si=3.3, t=25°C, C_{SO₄}=90, C_F=2, Al-F=1.22, Al-OH=0.238, Al³⁺=1.37;
- (22)^[15], pH=5.12, DOC=100, Si=3, t=25°C, C_{SO₄}=180, C_F=2, Al-F=1.56, Al-OH=0.138, Al³⁺=0.554;
- (23)^[16], pH=4.2, DOC=1000, Si=34, t=25°C, C_{SO₄}=328, C_F=53, Total Al=116, Al³⁺=19.3;
- (24)^[16], pH=4, DOC=220, Si=75, t=25°C, C_{SO₄}=185, C_F=27, Total Al=112, Al³⁺=37.7;
- (25)^[16], pH=4.8, DOC=90, Si=1.4, t=25°C, C_{SO₄}=111, C_F=19, Total Al=34, Al³⁺=8.4;
- (26)^[16], pH=4.7, DOC=470, Si=1.2, t=25°C, C_{SO₄}=250, C_F=42, Total Al=81, Al³⁺=19.

2.3 实际水体分析

使用文献报道的数据^[12-16]作为程序的输入值,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有详尽的描述,所得的结果见表1.计算值和理论值符合较好,表明模型是正确的,可用于实际水体的分析.铝对水生生物的毒害决定于致毒铝形态 Al³⁺和单体羟基铝的浓度,本模型可以提供形态的具体信息.一般当 pH 小于 4.8 时,致毒铝形态的浓度会超过临界值 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

理论值和实验值存在误差的原因除可能有前述因素外,平衡常数的选择是一个重要因素.对给定的反应文献中有不同的平衡常数值,用 Monte Carlo 模拟^[5,6]来评价由于平衡常数的选择给理论计算带来的不确定性.平衡常数的平均值及标准偏差见文献^[5,6],对高岭石平衡 $\lg K_{\text{sp}}$ 则为 6.87 \pm 0.808.图7表明平衡常数的选择对铝形态的分布影响很大,对标准偏差值较大的 Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻ 和铝氟络合物的影响尤为明显.在 pH 较高时,溶解总铝的浓度差值高达 10^{7.2}倍.因此选择好恰当的平衡常数值就很重要.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.

参 考 文 献

- 1 黄盘铭.土壤化学.北京:科学出版社,1991.55
- 2 Sposito G. The Environmental Chemistry of Aluminum, Boca Raton. 2nd Edition. FL, USA: CRC press, 1995
- 3 国家自然科学基金委员会.自然学科发展战略调研报告——环境化学.北京:科学出版社.1996.72
- 4 梁兆坤.水中铝的形态及其形态研究方法.环境化学,1987:45-56
- 5 Schecher W D & Driscoll C T. An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models; the effect of uncertainty in measured chemical components, *Water Resour Res*, 1988, 24:533-540
- 6 Bi S P. Investigation of the factors influencing aluminum speciation in natural water equilibrium with the mineral phase gibbsite. *Analyst*, 1995, 120:2033-2039
- 7 Paul A A & Rock Ouimet. Aluminum speciation in soil solutions: equilibrium calculations. *Water, Air and Soil Pollut*, 1986, 31:359-366
- 8 Stumm W & Morgan J J. Aquatic Chemistry, New York: Wiley-Interscience, 1981
- 9 Tipping E, Wool C & Hurley M A. Humic substances in acid surface waters, modelling aluminum binding, contribution to ionic charge-balance and controls of pH. *Water Res*, 1991, 25:425-435
- 10 徐仁扣,季国亮.用氟离子电极测定土壤溶液中无机单核铝的实验验证,环境化学,1998,1:72-78
- 11 Achilli M, Ciceri G & Ferraroli R, et al. Aluminum speciation in aqueous solutions. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 57/58: 139-148
- 12 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 waters. *Water, Air Soil Pollut*, 1994, 77:115-139

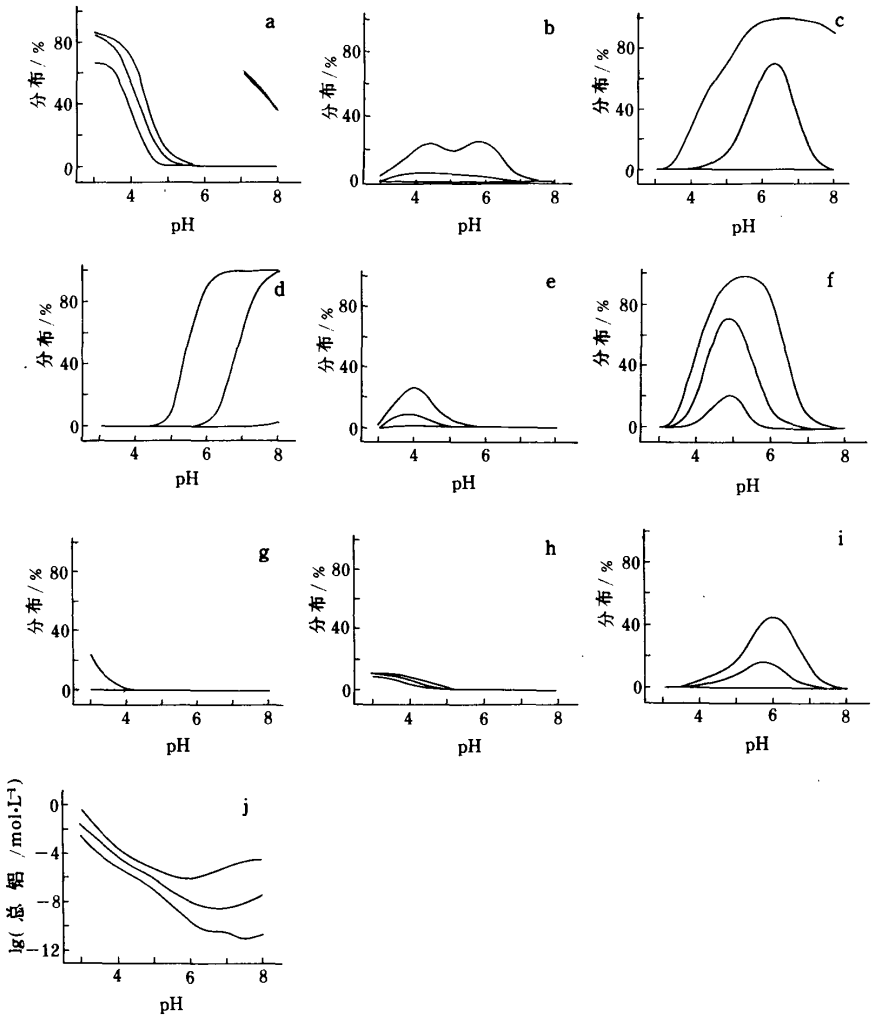


图 7 由于文献平衡常数的选择给模型计算带来的不确定性(置信度 98%)

Fig. 7 Confidence limit (98%) for mean model output due to variations in equilibrium constants obtained from the literature (Parameters are the same as those in Fig. 3).

(a) Al^{3+} ; (b) $Al(OH)^{2+}$; (c) $Al(OH)_2^+$; (d) $Al(OH)_4^-$;
 (e) $Al-SO_4$; (f) $Al-F$; (g) $Al-Poly$; (h) $Al-PO_4$; (i) $Al-Org$; (j) $lg(\text{Total Al})$

- 13 Cronan C S, Driscoll C T & Newton R M, *et al.* A comparative analysis aluminum biogeochemistry in a northeastern and a southeastern forest watershed. *Water Resour Res*, 1990, 26:1413 - 1430
- 14 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

- 15 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
- 16 Jakub H, Johnson C E & Paval K. Role of organic solutes in the chemistry of acid-impacted bog waters of the western Czech Republic. *Water Resour Res*, 1996, 35:2841 - 2851

Computer Simulation of the Speciation of Aluminum in Acidic Natural Waters in Equilibria with the Mineral Phase Kaolinite

LIU Feng BI Shuping TANG Wei

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China*)

Abstract

This paper presents a computer simulation to investigate the speciation of aluminum in acidic natural waters equilibria with mineral kaolinite based on the chemical equilibrium calculation. Various factors affecting the distribution and concentrations of aluminum complexes are discussed. Compared with the case of equilibria with gibbsite, some unique characteristics are discovered. This simulation has been verified by analyzing practical water samples and found in near-perfect agreement with the experimental results. The uncertainties in thermodynamic constants are evaluated by the Monte Carlo simulation.

Key Words Aluminum speciation, acid natural waters, kaolinite, Monte Carlo simulation, computer simulation