

# 海水主要成分的平衡分布计算及其在渤海中的应用

李悦

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

收稿日期 1990年10月31日

关键词 海水成分, 平衡分布, 渤海

**提要** 本文采用有关离子缔合理论并结合具体海域的平衡矿物反应来计算海水中主要成分诸如  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  离子的平衡分布, 并应用于渤海的实际计算中。结果显示海水中主要阳离子基本上呈非缔合状态, 而阴离子趋于与各种阳离子缔合; 其中  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  等卤族元素的趋势较弱。

本文对有关缔合常数的选择和活度系数的计算及海洋中平衡矿物反应的影响进行探讨。

## I. 计算方法和平衡矿物的影响

海水主要成分的平衡分布计算基于离子缔合理论, 采用化学平衡计算法, 简而言之, 此类计算包括两大方面: 一为质量平衡, 另一为化学平衡。质量平衡要求所有各种成分(或离子)的自由状态量和缔合状态量之和等于它的给定总量; 化学平衡则要求对海水体系的所有可能的质量作用的平衡表达式进行计算以得到其热力学最稳定的平衡体系。

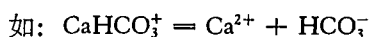
例如,对海水成分  $\text{Ca}^{2+}$ , 根据离子缔合理论, 它在海水中可能存在的溶解形式为:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{CaCl}^+$ 。因此有下述关系式:

质量平衡:

$$m\text{Ca}^{2+} + m\text{CaHCO}_3^+ + m\text{CaSO}_4^0 + m\text{CaCO}_3^0 + m\text{CaF}^+ + m\text{CaCl}^+ = m_t(\text{Ca}^{2+})_t$$

其中:  $m$  代表摩尔浓度;  $m_t$  为总摩尔浓度。

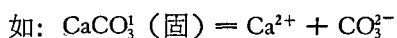
化学平衡:



平衡表达式:  $K_{11}(a\text{CaHCO}_3^+) = (a\text{Ca}^{2+}(a\text{HCO}_3^-)K_{11}(r\text{CaHCO}_3^+m\text{CaHCO}_3^+) = (r\text{Ca}^{2+}m\text{Ca}^{2+}) \times (r\text{HCO}_3^-m\text{HCO}_3^-)$

其中:  $K_{11}$  代表缔合常数;  $a$  代表活度;  $r$  代表活度系数。……

可能的难溶物的限制:



平衡表达式:  $K_{21} = (a\text{Ca}^{2+})(a\text{CO}_3^{2-})$ , 这其中:  $K_{21}$  代表溶度积。……

在渤海海域中,与海水处于平衡状态的矿物被认为是石灰石及粘土矿物, 粘土矿物包括伊利石, 高岭石, 蒙脱石, 绿泥石和海泡石。如果粘土矿物在海水中处于不平衡状态, 它们将会发生变化直到处于稳定状态, 但渤海中的粘土矿物未发现有明显的化学变化<sup>[4]</sup>, 因此我们可以认为它们在海水中至少处于部分平衡状态。

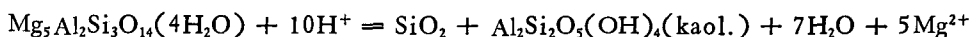
这些矿物在海水中的平衡反应可概括为:

石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ )



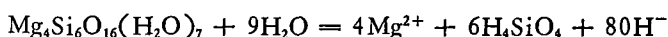
平衡表达式:  $K_{31} = (a\text{Ca}^{2+})(a\text{CO}_3^{2-})$ , 这其中  $K_{31}$  代表平衡常数。

绿泥石 ( $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}(4\text{H}_2\text{O})$ )



平衡表达式:  $K_{32}(a\text{H}^+)^2 = (a\text{Mg}^{2+})$

海泡石 ( $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_7$ ) (海泡石被认为海洋中的自生矿物)



平衡表达式:  $K_{33} = (a\text{Mg}^{2+})^2(a\text{H}_4\text{SiO}_4)^3(a\text{OH}^-)^4$

伊利石, 蒙脱石

伊利石和蒙脱石在海水中仅发生离子交换反应。

本文采用 Newton-Raphson 迭代法来解决上述非线性方程组, 通过比较每次迭代运算后得出的各主要成分的计算浓度总值与实测浓度值直至它们达到理想的一致。

## II. 有关的常数值

渤海的 10 种主要组分被认为可能产生 26 种离子和离子缔合物, 其相应的缔合常数与可能的难溶物的溶度积常数和有关的矿物平衡常数列于表 1 中。这些数值均为最新值。

上述有关常数随温度的变化可通过 Vant's Hoff 表达式或经验表达式 ( $\log K = A_1 + A_2T + A_3/T + A_4 \log T + A_5/T$ ) 来计算。

## III. 结果和讨论

因为受到周围入海河流的强烈影响, 渤海海水的主要组分浓度与世界海水的平均浓度有所不

同,同时它们也随本身领域的变化而有所改变,但如大家所知,海水中的主要离子其相互间比例在世界上各处基本一致,其比例值列于表 2,基于此,我们可以计算渤海海水中各主要组分的平均浓度(此类数值未有实际测试值)。

表 1 25°C和 1 大气压下有关常数的对数的负值

Tab. 1 Negative logs of constants involved at 25°C and 1.013 35 × 10<sup>5</sup> pa

络合物		络合物		难溶物		矿物	
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3.22	MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2.98	CaCO <sub>3</sub>	8.393	石灰石	8.480
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.11	MgHCO <sup>+</sup>	1.07	CaSO <sub>4</sub>	4.214	海泡石	40.079
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.23	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.25	CaF <sub>2</sub>	10.398	绿泥石	14.200
CaOH <sup>+</sup>	1.30	MgOH <sup>+</sup>	2.58	Ca(OH) <sub>2</sub>	4.509	伊利石	5.700
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.27	MgF <sup>+</sup>	1.82	MgCO <sub>2</sub>	5.000	蒙脱石	7.400
NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.25	KSO <sub>4</sub>		MgF <sub>2</sub>	6.700		
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.70			Mg(OH) <sub>2</sub>	11.301		

注:数值取自 Drever, J. I. (1988), Motekaitis, R. J. (1987), Kramer, J. R. (1965)。

表 2 渤海海水中主要组分的浓度,相互比例及 pH、盐度、温度、密度(浓度单位为 mmol/dm<sup>3</sup>)

Tab. 2 Concentrations (in mmol/dm<sup>3</sup>) of major components in Bohai Sea water and its pH, salinity, temperature, density

组 分		组 分		组 分	
Cl <sup>-</sup>	482.50	Br <sup>-</sup>	0.740	盐度	30
Na <sup>+</sup>	413.60	Sr <sup>2+</sup>	0.080	*Na/Cl	0.555 300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24.95	F <sup>-</sup>	0.060	*K/Cl	0.020 960
Mg <sup>2+</sup>	47.04	pH	8.000	*Sr/Cl	0.000 413
Ca <sup>2+</sup>	9.11	温度/°C	11.600	*Ca/Cl	0.021 540
K <sup>+</sup>	8.76	密度	1.023	*Mg/Cl	0.066 850
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.06			*SO <sub>4</sub> /Cl	0.139 900

\* 此类数值取自 Drever, J. I. (1988)。

根据文献[3],渤海的平均盐度为 30,pH 平均为 8.00,海水的年平均温度为 11.6°C。根据其平均盐度计算的渤海海水的主要组分浓度列于表 2。应该知道的是,在我们的计算中不需要十分精确的浓度值。

在活度系数的计算中,离子活度系数的计算参考文献<sup>[2]</sup>,它基于 Pitzer 理论,其它络合物活度系数的计算采用 Davies 方程(常数 0.3)结果(表 3)可以较好地应用于海水的计算中。

依据上述计算方法和给出的各种参数,并编程在微机上进行运算,所得出的结果列于表 3,结果与前人的研究结论<sup>[4]</sup>基本吻合,但存在一定的差异。

从表 3 中可以看出,渤海海水中的主要阳离子基本上无络合趋势,其中几乎所有的 Sr<sup>2+</sup> 均为自由离子,只有 1%的 K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup> 和 7~8%的 Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup> 呈络合状态。另一方面,阴离子相对而言较为复杂,其中大约 14.7%的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 23.6%的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与各种阳离子络合,而 Cl<sup>-</sup>,F<sup>-</sup>,Br<sup>-</sup> 等卤族元素却呈非络合状态。

不考虑平衡矿物反应影响的计算结果显示了一些不同点,比较明显的是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 F<sup>-</sup> 更多地络合,前人的研究结果与之更为接近。

Garrels 和 Thompson<sup>[4]</sup> 的计算结果显示了更大差异,其阴离子和 Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup> 的络合比例更大,尤其是 Mg<sup>2+</sup>。

我们的计算模式在两个方面作了改进: (1)化学方面,选择了更理想的热力学数据体系; (2)地质学方面,也是更为重要的一点,考虑了与海水处于平衡状态的矿物的影响。因此,本文的计算结果更真实地反映了实际情况。

表3 渤海海水中主要组分的平衡分布计算结果(浓度为 mol/dm<sup>3</sup> 的对数的负值)

Tab. 3 The equilibrium distribution of dissolved species in Bohai Sea water (concentrations in negative log molality)

化学形式	总 C	conc. <sup>1)</sup>	% <sup>2)</sup>	conc. <sup>3)</sup>	% <sup>3)</sup>	% <sup>4)</sup>	活度系数 <sup>5)</sup>
Ca <sup>2+</sup>	2.0406	2.071	93.30	2.069	93.7	91.0	0.206
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		5.262	0.06			0.2	1.146
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		5.563	0.03	4.525	0.33	1.0	0.687
CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		3.221	6.60	3.266	5.95	8.0	1.146
CaOH <sup>+</sup>							
Mg <sup>2+</sup>	1.3275	1.363	92.20	1.361	92.6	87.0	0.228
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>				3.743	0.38	0.3	0.744
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		2.435	7.80	2.491	6.86	11.0	1.146
MgOH <sup>+</sup>							
MgF <sup>+</sup>				4.802	0.03		
MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>				4.550	0.06	1.0	1.146
Na <sup>+</sup>	0.3834	0.388	99.00	0.387	99.10	99.0	0.652
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		5.082	0.002				0.744
NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>						0.01	
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		2.383	1.00	2.414	0.90	1.2	0.744
K <sup>+</sup>	2.0577	2.063	98.70	2.063	98.80	99.0	0.620
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		3.944	1.30	4.000	1.14	1.0	0.744
Sr <sup>2+</sup>	4.0930	4.093	100.00	4.093	100.00		0.220
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.6858	2.755	85.30	2.756	85.10	69.0	0.673
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		4.921		4.735		9.00	0.127
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				4.523			
Cl <sup>-</sup>	0.3165	0.317	100.00	0.317	100.00	100.00	0.695
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.6030	1.720	76.4	1.764	69.00	54.00	0.136
OH <sup>-</sup>		6.337		6.337			0.628
F <sup>-</sup>	4.2201	4.223	99.2	4.356	73.10		0.695
Br <sup>-</sup>	3.1334	3.133	100.00	3.133	100.00		0.695

- 1) 化学存在形式的计算浓度,所有同一阳离子各种形式浓度之和等于它的总 C;
- 2) 化学存在形式相应于阳离子总量的百分含量;
- 3) 不考虑平衡矿物反应的计算结果;
- 4) Garrels 和 Thampson 的计算结果;
- 5) 均为 25°C 和 1 大气压下的活度系数 (I = 0.6mol/L, 盐度为 30)。

最后我们用上述结果计算一下渤海海水中某些难溶物的活度积。

$$\text{CaSO}_4: \log(a\text{Ca}^{2+}a\text{SO}_4^{2-}) = \log(r\text{Ca}^{2+}m\text{Ca}^{2+}r\text{SO}_4^{2-}m\text{SO}_4^{2-}) = -5.286 < -4.214$$

$$\text{CaF}_2: \log(a\text{Ca}^{2+}a\text{F}^-a\text{F}^-) = -11.666 < -10.398$$

$$\text{Ca(OH)}_2: \log(a\text{Ca}^{2+}a\text{OH}^-a\text{OH}^-) = -15.689 < -4.509$$

$$\text{MgCO}_3: \log(a\text{Mg}^{2+}a\text{CO}_3^{2-}) = -7.568 < -5.000$$

$$\text{MgF}_2: \log(a\text{Mg}^{2+}a\text{F}^-a\text{F}^-) = -10.914 < -6.700$$

$$\text{Mg(OH)}_2: \log(a\text{Mg}^{2+}a\text{OH}^-a\text{OH}^-) = -13.301 < -11.301$$

因此,这些难溶物在渤海海水中均处于非饱和状态,即非特殊情况下没有此类沉淀产生。

# THE CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM DISTRIBUTION OF DISSOLVED SPECIES IN SEAWATER AND ITS APPLICATION TO BOHAI SEA

Li Yue

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

Received: Oct. 31, 1990

Key Words: Seawater species, Equilibrium distribution, Bohai Sea

## Abstract

The equilibrium distribution of dissolved species in seawater can be calculated using dissociation constants involving major components such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ions, and the influence of reactions of minerals balanced with seawater should be considered. As its application to Bohai Sea, the results show that major cations exist chiefly as uncomplexed species, and the anions are more complicated,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  tend to be paired with the various cations, where  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  are not.