

应用 Σ 最小原理研究天然水化学模型

洪继华 王庭健
(中国环境科学研究院,北京)

提要 本文应用 Σ 最小原理和 HSAB 分类,研究了不同水化学类型水体中主要组分的化学模型;讨论了在不同区域之间这些模型的差异,以及湖泊在不同演化阶段的水化学模型转化;还对水体中微量元素的化学模型作了探讨,对这些元素的优势络合物作了计算。研究表明,属于软酸和中间酸的金属离子主要作为 Me-Cl 存在。最硬的酸($\phi_A > 2.06$) 在盐湖中主要形成 Me-F 络合物;次硬酸($0.64 < \phi_A < 2.06$) 的主要溶存形态是游离离子。在淡水湖泊中,属于硬酸的元素主要以游离离子存在。

以往建立天然水化学模型的基础主要为化学平衡法^[1]。近年来,张正斌等进行了海洋化学过程中 $\phi\left(\frac{z}{r}, \chi\right)$ 规律的研究^[5,6], 并应用 Σ 最小原理,建立了海水化学模型^[7,8]。本文试将该方法推广到海洋以外的天然水体的研究中。

Σ 的数学表达式为^[7,8]:

$$\Sigma = |\sigma| \pm \alpha p C \quad (1)$$

其中 $\sigma = \phi_A + \phi_B$, $pC = -\lg\{C\}$

ϕ_A 和 ϕ_B 分别为酸和碱的硬软性标度值; C 为浓度; α 为系数。本文的 α 值使用文献^[7]的数值,即研究主要组分时为 1,研究微量组分时为 0.05。

对于若干“碱”或负离子配位体,其电负性目前尚无可靠数据,因而亦无精确的 ϕ_B 值^[8],但通过实验方法归纳出的 ϕ_B 值,可大致确定这些碱的软硬程度,对于本文计算基本上可以满足。

一、天然水主要组分的水化学模型

1. 研究水体的选择

根据阿列金对陆地天然水化学的分类^[3],三大类水体中每一大类选一到三个组,每类选三个型。其中包括有河水、湖水、地下水和泉水。各种类型水体的化学成分见表 1。

2. 各类水体的水化学模型及特点

根据公式(1)计算的结果,我们把每一组分中最主要的两种溶存形式列于表 2。计算过程中使用的 ϕ_A 和 ϕ_B 值均引自文献^[7]。

(1) 金属离子 从表 2 可看出,所有金属均以游离离子(水合物)的形式存在为主。金属离子与其它阴离子组分形成的络合物所占比例的大小,其顺序(就总的趋势而言)可

表 1 不同水化学类型水体中的主要化学组分 (mg/L)

水体编号	水化学类型	地 名	水类型	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻	参考文献
I	Cl ⁻ _{Na}	蒙大拿	地下水	857.0	2.4	7.4	3.0		71.0	1.6	2080	57		[9]
II	Cl ⁻ _{Na}	威斯康星	河水	2.5	2.4	8.5	18.0		1.5	9.5	90			[9]
III	C ^{Mg} _{III}	加利福尼亚	泉水	184.0	18.0	242.0	34.0		265.0	66.0	1300			[9]
IV	S ^{Na} _I	南达科他 Morean 河	河水	699.0	16.0	50.0	40.0		17.0	1320.0	456	26		[9]
V	S ^{II}	麻萨诸塞	地下水	18.0	1.5	19.0	96.0		25.0	208.0	133			[9]
VI	S ^{Cl} _{II}	新墨西哥 Pecos 河	河水	301.0	32.0	93.0	394.0		538.0	1150.0	157			[9]
VII	Cl ^{Na} _{Na}	沃得湖	湖水	128.0		0	30.0		560.0	40400.0	18200	12100		[3]
VIII	Cl ^{Na} _{II}	新墨西哥	地下水	121.0	3700.0	2490.0	722.0		189000.0	11700.0	40	63		[9]
IX	Cl ^{Na} _{III}	亚利桑那 Gila 河	河水	1220.0	9.8	149.0	353.0		1980.0	1000.0	355	0		[9]
X	趋于碳酸盐型	微山湖	湖水	0.108	18.0	20.2			55.0	67.0	176			[9]
XI	趋于氯化物型	艾丁湖	湖水	158.0		4061.0	437.0		129078.0	17723.0	132			[1]
XII	趋于硫酸盐型	疏勒诺尔湖	湖水	285.0	11.0	596.0	255.0		6348.0	7925.0	245			[1]
XIII	Cl ^{Na} _{II}	西藏盐湖	湖水	61607.0	6646.0	4658.0	159.0	320	92290.0	27950.0	948	1192	113	[4]
XIV	Cl ^{Na}	长白山天池	湖水	51.0	6.0	0.7	11.0		20.0	3.0	155			[2]

注: I-IX 分别代表三大类型,共 9 个组; X-XII 代表不同演化阶段和历史情况的湖泊的水化学状况; XIII 是内陆盐湖的平均化学组成,作为特殊水体讨论; XIV 在第 2 节讨论。

表 2 Σ 最小原理总结出的天然水体中主要组分的化学模型优势溶存形式

水体编号及水化学类型 比例大小顺序		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
		C_I^{Na}	C_{II}^{Ca}	C_{III}^{Mg}	S_I^{Na}	S_{II}^{Ca}	S_{III}^{Ca}	Cl_I^{Na}	Cl_{II}^{Na}	Cl_{III}^{Na}
Na^+, K^+	1	M^+	M^+	M^+	M^+	M^+	M^+	M^+	M^+	M^+
	2	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-SO_4$	$M-SO_4$	$M-SO_4$	$M-Cl$	$M-SO_4$
Ca^{2+}	1	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}
	2	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-SO_4$	$M-HCO_3$	$M-SO_4$	$M-Cl$	$M-Cl$	$M-Cl$
Mg^{2+}	1	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}	M^{2+}
	2	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-HCO_3$	$M-SO_4$		$M-SO_4$	$M-SO_4$
Cl^-	1	X^-	X^-	X^-	X^-	X^-	X^-	X^-	X^-	X^-
	2	$Na-X$	$Ca-X$	$Mg-X$	$Na-X$	$Ca-X$	$Ca-X$	$Na-X$	$Na-X$	$Na-X$
SO_4^{2-}	1	X^{2-}	X^{2-}	X^{2-}	$Na-X$	X^{2-}	X^{2-}	$Na-X$	$Na-X$	X^{2-}
	2	$Na-X$	$Mg-X$	$Mg-X$	X^{2-}	$Ca-X$	$Ca-X$	X^{2-}	X^{2-}	$Na-X$
HCO_3^-	1	X^-	X^-	X^{2-}	$Na-X$	$Na-X$	$Na-X$	$Na-X$	$Na-X$	X^-
	2	$Na-X$	$Mg-X$	$Mg-X$	X^-	$Ca-X$	$Ca-X$	X^-	X^-	$Na-X$
CO_3^{2-}	1	X^{2-}			$Na-X$			$Na-X$	$Na-X$	
	2	$Na-X$			X^{2-}			X^{2-}	X^{2-}	

注：M代表阳离子，X代表阴离子。

表 3 各类水体中金属离子络合物的百分比次序

水体类型	次 序
C	$M-HCO_3 > M-CO_3 > M-Cl > M-SO_4$
S	$M-SO_4 > M-HCO_3 > M-CO_3 > M-Cl$
Cl	$M-Cl > M-SO_4 > M-CO_3 > M-HCO_3$

归纳为表 3 (未包括金属水合物)。

(2) 阴离子 在所有的水体中，氯全部以游离的 Cl^- 为主。在 C 类水体中，所有阴离子全部以 X^{n-} 的形式存在为主。在 Cl 类水体中，除 IX 外，其余都是以 $Na-X$ 的形式存在为主， X^{n-} 为第二位。

在 S 类水体中， HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 分别以 $Na-HCO_3$ 和 $Na-CO_3$ 存在为主，硫酸根或是以 $Na-SO_4$ 为主，或是以 SO_4^{2-} 为主。居于第二位的均为 $Ca-X^{n-}$ ，除了 IV 外，该组居第二位的是 X^{n-1} (表 2)。

(3) 湖泊三个演化阶段的水化学模型及其转化 表 1 中的 X—XII 为三种现代湖泊，实际上代表淡水湖向咸水湖过渡的三个演化阶段。第一类为“趋于碳酸盐型”，是最常见的湿润半湿润地区的典型淡水湖；第二类为“趋于硫酸盐型”；第三类为“趋于氯化物型”，主要出现在干旱地带的封闭水体中。

从表 4 可看出,趋于碳酸盐型与趋于氯化物型的水化学模型是不同的,络合物百分比的次序几乎完全相反。而趋于硫酸盐型则居于两者之间。所以,趋于硫酸盐型水体的水化学模型是趋于碳酸盐型向趋于氯化物型的水化学模型转化的阶段性(过渡性)模型。

(4) 青藏高原盐湖的水化学模型 青藏高原盐湖是较为特殊的水体,水化学模型见表 5。

从表 5 可见,金属元素以游离离子形式存在为主。除此以外的其它几种络合物中,

表 4 不同演化阶段的湖泊中主要组分的化学模型¹⁾

溶存形式	水体编号			X			XII			XI		
	X	XII	XI	X	XII	XI	X	XII	XI	X	XII	XI
	Na(I)			Mg(II)			Ca(II)					
M ⁿ⁺	-0.8	-0.8	-0.8	-1.62	-1.62	-1.62	-1.29	-1.29	-1.29			
	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ			
M-HCO ₃ ⁿ⁻¹	3.51	3.37	3.63	2.63	2.49	2.75	2.96	2.82	3.08			
	Λ	V	V	Λ	V	V	Λ	V	V			
M-SO ₄ ⁿ⁻²	4.03	1.95	1.6	3.35	1.27	0.92	3.68	1.6	1.25			
	Λ	Λ	V	Λ	Λ	V	Λ	V	V			
M-Cl ⁿ⁻¹	4.85	2.79	1.48	3.79	1.93	0.42	3.46	1.4	0.09			
		Cl ⁻			SO ₄ ²⁻			HCO ₃ ⁻				
X ⁿ⁻	0.16	0.16	0.16	1.33	1.33	1.33	1.23	1.23	1.23			
	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ			
Na-X ¹⁻ⁿ	3.73	2.63	2.39	3.6	2.5	2.26	3.5	2.4	2.16			
	Λ	V	V	V	V	V	V	V	V			
Mg-X ²⁻ⁿ	4.11	2.59	1.76	3.32	1.8	0.97	3.22	1.7	0.87			
	Λ		V	Λ	V	V	Λ	V	V			
Ca-X ²⁻ⁿ	4.61	2.59	1.44	3.44	1.42	0.27	3.54	1.52	0.37			

1) X, XII 和 XI 分别是趋于碳酸盐型,趋于硫酸盐型和趋于氯化物型湖泊。

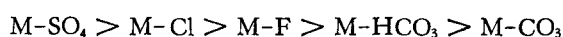
表 5 盐湖主要组分的化学模型和 Σ 最小原理

溶存形式	主要组分 A	Na(I)	K(I)	Mg(II)	Ca(II)	Li(I)
M ⁿ⁺		-0.8	0.28	-1.62	-1.29	-0.18
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
M-SO ₄ ⁿ⁻²		1.41	1.93	0.73	1.06	2.03
		Λ	Λ	V	V	Λ
M-Cl ⁿ⁻¹		1.63	2.15	0.57	0.24	2.25
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
M-F ⁿ⁻¹		2.25	2.77	3.27	3.60	2.87
		Λ	Λ	V	V	Λ
M-CO ₃ ⁿ⁻²		2.71	3.23	1.75	2.08	3.33
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
M-HCO ₃ ⁿ⁻¹		2.77	3.29	1.89	2.22	3.39
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
M-OH ⁿ⁻¹		6.79	7.31	6.73	5.60	7.41

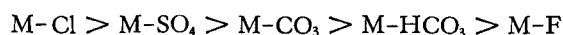
(续表 5)

溶存形式	主要组分 B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻	OH ⁻
χ^{n-1}		0.16	1.33	1.23	1.19	2.18	0.91
		Λ	V	V	V	V	V
Na- χ^{1-n}		1.61	0.44	0.54	0.58	-0.41	0.86
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
Mg- χ^{2-n}		1.70	0.91	0.81	0.77	1.76	0.95
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
Ca- χ^{2-n}		3.05	2.92	2.82	2.78	3.77	2.50
		Λ	V	V	V	V	Λ
K- χ^{1-n}		3.33	2.16	2.26	2.30	1.31	2.58
		Λ	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
Li- χ^{1-n}		4.00	2.83	2.93	2.97	1.98	6.14

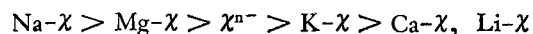
Na⁺, K⁺ 和 Li⁺ 等碱金属与阴离子的络合物百分比次序如下:



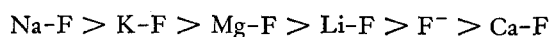
碱土金属离子 Ca²⁺, Mg²⁺ 与阴离子的络合物百分比次序为:



在阴离子组分的溶存形式中,除了 Cl⁻ 以游离形式存在为主外,其余组分均以其络合形式存在为主,具体顺序为:



比较特殊的是 F⁻,它以游离 F⁻ 形式存在的数量很小,而主要以 Na-F 的形式存在为主:

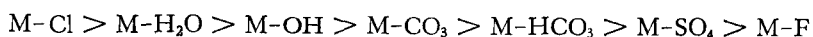


二、水体中微量元素的化学模型

各种类型天然水中微量元素及其各参数的系统性资料是缺乏的,本文仅对数据比较齐全的长白山天池^[1]和西藏盐湖的样品进行计算。前者为 Cl⁻Na⁺ 型水,在陆地天然水体中最为常见,可作为一般的淡水系统中微量元素水化学模型的代表来研究。具体数据见表 1 和文献[4]。

应用 Σ 最小原理,仍以 (1) 式计算。结果发现,在 26 种微量元素中(表 6),属于软酸和中间酸的微量元素,主要与较软的碱 Cl⁻ 结合。这些元素大多数是当前的污染环境元素。属于硬酸的微量元素在淡水湖中 (XIV) 主要以游离离子形式(水合物)存在。在盐湖中,最硬的一部分微量金属主要以 M-F 型络合物存在,次硬的那部分微量金属则以游离离子的形式存在。

盐湖中碱与较软酸和中间酸 ($\phi_A < 0.64$) 络合物百分比次序为:



碱与较硬的硬酸 ($0.64 < \phi_A < 2.06$) 的络合物百分比次序为:

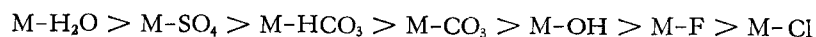
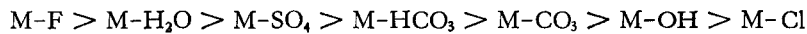


表 6 元素的 HSAB 分类^[7]

软 酸	An ⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺
中间酸	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺
硬 酸	Ce ³⁺ , Eu ³⁺ , Th ⁴⁺ , La ³⁺ , UO ₂ ²⁺ , Cr ³⁺ , Sr ²⁺ , Hf ⁴⁺ , Ba ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Al ³⁺ , Cs ⁺ , Rb ⁺ , Si ⁴⁺

碱与最硬一类的硬酸 ($\phi_A > 2.06$) 的络合物百分比次序为:



比较软酸和最硬的酸的情况, 百分比大小的顺序几乎是完全颠倒的。

由此可见, 由于各个元素本身的物化性质的差异, 在同一水体中, 与另一类离子的结合程度及其数量次序差别很大, 甚至全然不同。然而, 根据有关参数和运用 Σ 最小原理, 我们又可以井然有序地把它们排列和归类。

参 考 文 献

- [1] 刘宗禧, 1982. 中国陆相盆地油田水文地球化学特征. 地球化学 2: 190—192.
- [2] 朱颜明, 1981. 长白山天池水化学. 地理科学 1(1): 58—65.
- [3] 阿列金, O. A., 1960. 水文化学原理. 地质出版社, 1—280页.
- [4] 郑喜玉, 1981. 西藏高原的盐湖资源及其利用. 地理科学 1(1): 66—76.
- [5] 张正斌、刘莲生, 1978. 海水中无机离子交换反应的 $\phi\left(\frac{\alpha}{r}, \chi\right)$ 规律及其应用. 海洋文选 1: 52—71.
- [6] 张正斌、刘莲生、陈念贻, 1979. 海洋中化学过程的 $\phi\left(\frac{\alpha}{r}, \chi\right)$ 规律及其应用. 海洋与湖沼 10(3): 214—229.
- [7] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1983. 海洋中化学过程的 $\phi\left(\frac{\alpha}{r}, \chi\right)$ 规律与 HSAB 的关系. 中国科学(B辑) 1: 1—12.
- [8] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1983. Σ 最小原理和海水化学模型. 海洋学报 5(1): 41—56.
- [9] Faust, J. D. & O. M. Aly, 1980. Chemistry of Natural Waters. Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan. 400pp.
- [10] Jenne, E. A., 1979. Chemical modeling in aqueous systems. In: ACS Symposium Series 93. American Chemical Society, Washington D. C., pp. 225—576, 693—894.

APPLICATION OF THE PRINCIPLE OF LEAST Σ TO THE CHEMICAL MODEL OF NATURAL WATER

Hong Jihua and Wang Tingjian

(Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing)

ABSTRACT

Applying the Classification of HSAB and the Principle of Least Σ , the chemical models of major constituents (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and Cl^- etc.) in water bodies of different aqueous chemical types are developed in this paper. The difference of these models in various areas and the transformation of chemical models in the various evolution steps of lakes are discussed. A chemical model of twenty-six trace elements in the waters is also studied and the dominant complexes of those elements are calculated. The results showed that metal ions of the soft acid and the intermediate acid exist mainly as Me-Cl; the hardest acid ($\phi_A > 2.06$) in salt lake forms mainly Me-F complexes; sub-hard acid ($0.64 < \phi_A < 2.06$) principal speciation is free ion. In fresh water lake, trace elements belonging to hard acid exist mainly as free ion.