

水体酸化缓冲机制及缓冲容量

薛含斌

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文简要叙述天然水中的主要酸-碱反应和控制天然水 pH 的一些基本过程, 包括各种均相和非均相的化学过程以及决定水体缓冲容量的主要机制。然后讨论如何用计算机处理的化学平衡模式估计和预测水体的缓冲容量以及对酸沉降的敏感性。其中介绍了化学平衡程序 REDEQL2 应用于天然水体酸化缓冲容量研究的作用和方法。

由于酸沉降而危及湖泊和溪流并使之酸化的例子已在瑞典和挪威南部^[1-3]、美国北部^[4-6]和加拿大南部^[6-8]得到证实。我国西南和华南局部也已出现酸沉降^[9-10]。目前虽未发现被明显酸化的水体, 但是水体对酸沉降的缓冲能力并非无限, 故在地质和水力条件易受酸雨冲击的敏感水域, 如果酸沉降有增无减, 则可能在不久的将来出现酸化水体而危及整个水域生态系统。因此有必要研究这些地区水体对酸沉降的敏感程度和缓冲能力, 以致发展定量模式去预测表水酸化与酸沉降之间的关系。

本文将简要论述酸-碱水化学的概念怎样应用于酸化水体, 研究酸沉降地区水体的敏感性。我们的讨论将从碱中和容量以及天然水中主要的酸-碱反应开始, 然后论述缓冲容量的定义和用计算机处理的化学平衡模式预测水体的缓冲容量和对酸沉降的敏感性。

1. 天然水的酸或碱中和容量

由于目前研究水体酸化缓冲能力时一些概念的不统一, 而有必要对中和容量及其参考水平的意义略加说明。在天然水中常把酸中和容量〔ANC〕称为碱度, 而把碱中和容量〔BNC〕称为酸度。在操作上酸中和容量定义为用强碱滴定到预定当量点时所消耗的全部碱的当量总和。每个当量点都有一个特定的质子条件确定一个质子参考水平。在概念上〔ANC〕是相对于质子参考水平时所有不足质子的化合态浓度减去所有过剩量质子的化合态浓度之差值, 即反映了净不足量的质子浓度, 而〔BNC〕为净过量质子的浓度。

对于一个均相碳酸盐体系, 图1为其滴定曲线的一个例子^[11]。其总酸中和容量〔ANC〕是指碱滴定到以溶解 CO_2 为质子参考水平的当量点时的总酸当量。

对于以重碳酸根(HCO_3^-)为质子参考水平(相当于图1a中的y点)的当量点, 则有:

$$\begin{aligned}
 [\text{ANC}]_{\text{重碳酸根}} &\equiv \text{ALK}_{\text{重碳酸根}} \\
 &\equiv -[\text{ACi}]_{\text{重碳酸根}} = [\text{CO}_3^{2-}] \\
 &\quad + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (1)
 \end{aligned}$$

这就是说我们必须区别以氢离子浓度作为强度因子表示的酸度和以碱中和容量表示的矿物酸度(H-ACi)和以总可给氢离子所表示的总酸酸度(ACi)_T (或(ACi)_总)

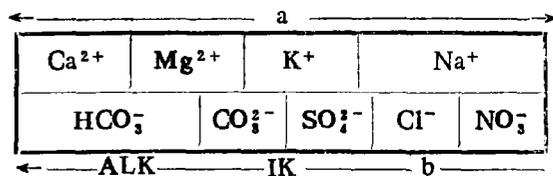
然而溶解碳酸盐体系并不是天然水 pH 的唯一控制因素^[12]。仅就物相反应而言，若考虑一个酸化水体中除硫酸、硝酸、亚硝酸等强酸外，还涉及溶解硅酸和铵以及溶解有机酸的影响^[13]其相对于矿物酸度的质子参考水平应当是：H₂O，H₂CO₃，SO₄²⁻，NO₃⁻，Cl⁻，NO₂⁻，F⁻，HSO₄⁻，NH₄⁺，H₄SiO₄，和ΣHnOrg (有机酸 pK<10)，则有：

$$\begin{aligned}
 [\text{H-ACi}] &= [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] \\
 &\quad + [\text{HNO}_2] + [\text{HF}] \\
 &\quad + [\text{H}_2\text{SO}_3] - [\text{OH}^-] \\
 &\quad - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] \\
 &\quad - [\text{NH}_3] - [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \\
 &\quad - \sum n[\text{Org}^{n-}] \quad (2)
 \end{aligned}$$

而相对于总酸酸度的质子参考水平应当是：H₂O，CO₃²⁻，SO₄²⁻，NO₃⁻，Cl⁻，NO₂⁻，F⁻，SO₃²⁻，NH₃，H₃SiO₄⁻和ΣOrgⁿ⁻，则总酸酸度表达为：

$$\begin{aligned}
 [\text{ACi}]_T &= [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] \\
 &\quad + [\text{HCO}_3^-] + [\text{HSO}_4^-] \\
 &\quad + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_4\text{SiO}_4] \\
 &\quad + \sum n[\text{H}_n\text{Org}] - [\text{OH}^-] \quad (3)
 \end{aligned}$$

我们还可以根据电荷平衡的观点考察酸-碱中和容量^[14]。对于典型的中性天然水，仅考虑H₂CO₃ (CO₂)和H₂O为其参考水平时，电荷平衡应为：



$$eq \cdot L^{-1} \quad (4)$$

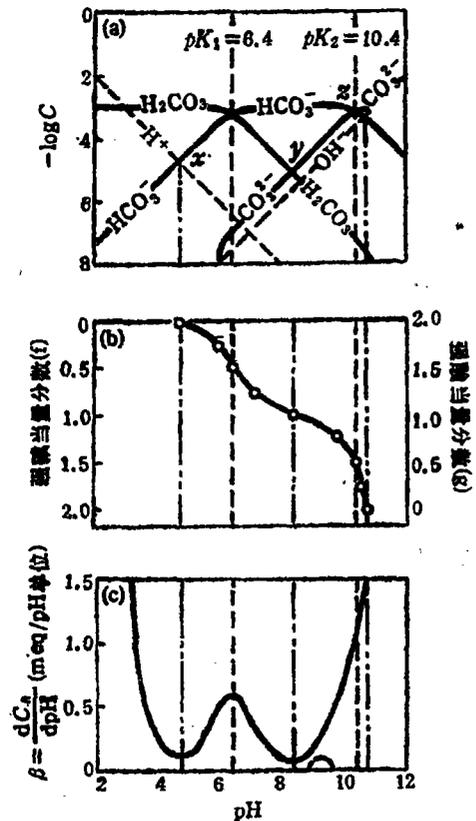


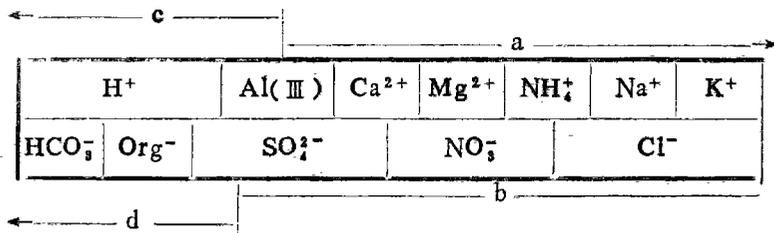
图 1 碳酸盐体系中 (10⁻³M) 化学平衡随pH变化图解
a, 平衡形态分布, b, 滴定曲线, c, 计算的缓冲容量 (对10⁻³M碳酸盐体系和10⁻⁴M硅酸盐体系的贡献)

Fig.1 Illustration of diagrammatic and graphic means for rapid survey of the influence of control variables such as pH on chemical equilibria in a carbonate system a, speciation, b, titration curves, c, the calculated buffer capacity curve

由电荷平衡所表达的碱度，即保守性阳离子之和减去保守性阴离子之和 $[\text{ALK}]_T = a - b$

$$\begin{aligned} [\text{ALK}]_T &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ &= [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] \\ &= -[\text{H} - \text{ACi}] \end{aligned} \quad (5)$$

若所定义的质子参考水平是不带电荷的形态，则对于质子平衡和电中性平衡所给出的定义是完全一致的。如果水中还含有其它消耗酸或碱的形态，则必须把质子参考水平扩展到其它组份。对于一个酸化水体，若有 Al^{3+} 形态出现其电荷平衡为：



$$eq \cdot L^{-1} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [\text{H} - \text{ACi}] &= -[\text{ALK}]_T = b - a = c - d = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{Org}^-] \\ &= 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] - 3[\text{Al}^{3+}] - 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] \\ &\quad - [\text{NH}_4^+] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] \end{aligned} \quad (7)$$

上述情况是把 NH_3 作为质子参考形态，则 NH_4^+ 被看作是强碱性阳离子。而实际上，在 CO_2 当量点， NH_4^+ 是主要存在形态，则电荷平衡和质子平衡就不能完全一致。若研究酸（或碱）度的变化而不是其绝对值，仍可选中性形态为质子参考状态，以便和电荷平衡一致。

2. 天然水中的主要酸-碱反应

与自然环境相接触的水之 pH 基本上是由各种均相和非均相化学过程和生物活动所决定。虽然其中溶解碳酸盐体系是天然水缓冲容量的重要因素，但他们仅是总容量的一部分，而不是唯一的，有时甚至不是最主要的缓冲剂。

在溶解组分中，除碳酸盐体系而外，可能还有一些弱酸的解离和络合平衡影响水体的酸-碱反应。但由于有机酸分离和分析上的困难，往往在一些水化学过程模拟时用确定酸解离常数的模式化合物代替，如 (2) 和 (3) 式所示。一些多价金属离子的水解、络合反应也影响水体的酸-碱平衡。其中突出的例子是 $\text{Al}(\text{III})$ 的作用，它在 pH 低于 5、6 的酸性水中尤为重要。^[15]

在任何天然水中不仅溶解组分对氢离子缓冲起作用，一些非均相组分如粘土、碳酸盐矿物和火成岩及各种沉积矿物也有缓冲作用。假若有大量的酸性废水排入天然水体，起初 pH 大大降低，这种初始降低程度取决于溶解缓冲组分的作用，最终 pH 降低会引起碳酸盐等矿物的溶解而建立起新的平衡，因此后来的 pH 降低比最初的 pH 降低要少得多。图 2 示出这种非均相碳酸盐体系滴定曲线的例子。与图 1 比较看出，在非均相体系中，要将 pH 从 8 降到 6 须加入 30mM 强酸，而对同样溶液不存在固体碳酸钙时仅须 0.5mM 强酸即可产生同样效果。因此，固体碳酸钙可被视为一种缓冲剂。

水中一些金属离子如 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Mn^{2+} ， Al^{3+} 的水解和沉淀-溶解反应也是 pH

的控制过程。这些金属的水解以及和羟基或碳酸根等形成络合形态以至沉淀的过程均与消耗酸（或碱）的过程直接相关。例如在碳酸盐体系中，同时存在Fe（II）时，其各形态分布随pH的变化关系如图3所示。

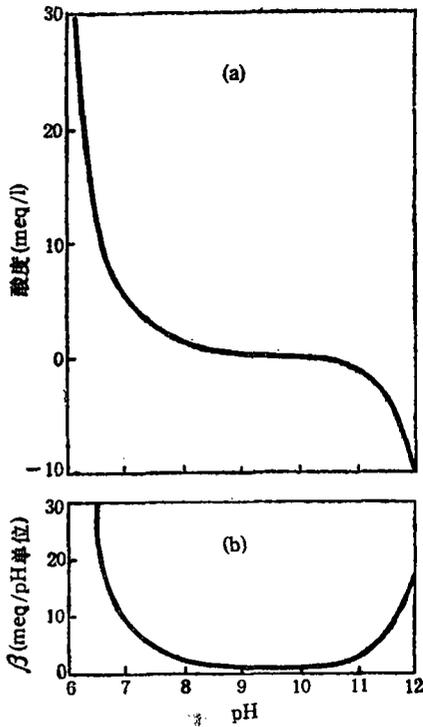
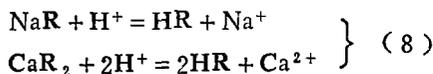


图2 与固体碳酸钙接触的碳酸盐体系的强酸、强碱滴定曲线(a, 计算)和缓冲容量(b)
 $K_s = 4.7 \times 10^{-9}$

Fig.2 Calculated curves for titration with strong acid or base (a) and buffer capacity (b) of a carbonate system in contact with solid calcium carbonate

在水体中粘土矿物和碳酸盐等矿物界面处的离子交换反应是水体悬浮沉积物、底质以及周围土壤间水体提供碱度的主要过程：



这些离子交换反应有时也包括金属阳离子在表面的吸附-解吸反应，它们能够比较迅速地达到平衡。Sillen^[10]曾认为铝硅酸盐矿物的溶解-沉淀平衡是海水的主要

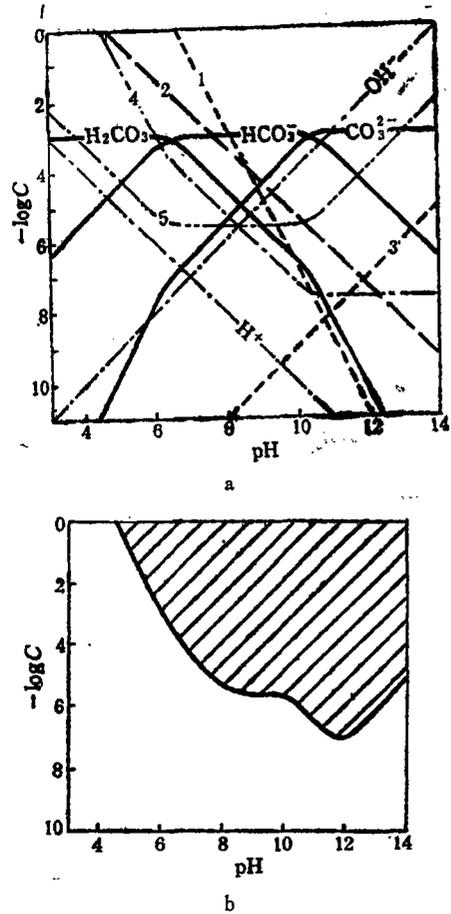
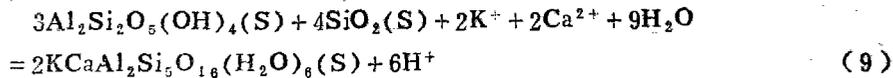


图3 Fe（II）在10⁻³M碳酸盐体系中的形态分布(a)和溶解区域(b)

- * 在该体系中曲线号码分别指下列方程：
1. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{S}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$
 $K_s = 8 \times 10^{-16}$
 2. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{S}) = [\text{Fe}(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$
 $K_s = 4 \times 10^{-10}$
 3. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{S}) + \text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})_3]$
 $K_s = 8.3 \times 10^{-6}$
 4. $\text{FeCO}_3(\text{S}) = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
 $K_s = 2.1 \times 10^{-11}$
 5. $\text{FeCO}_3(\text{S}) + \text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})]^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 $K_s = 0.1 \times 10^{-5}$

Fig.3 Solubility equilibria (a) and solubility limit (b) of Fe（II） in a carbonate system as a function of pH

缓冲体系。他给出了一个假设的反应式：



该平衡强烈地依赖于 pH，影响到天然水的缓冲能力。所有碳酸盐，氧化矿物以及铝硅酸盐矿物的溶解-沉淀过程均可称之为化学风化反应。由于化学风化反应，特别是铝硅酸盐矿物的反应速度较慢，在不考虑 pH 的动态变化而仅研究表水酸化缓冲能力应用化学平衡模式时，设计不包括铝硅酸盐矿物的溶解。因为我们用滴定或由计算求酸(或碱)中和容量时，假定在滴定的每一点都达到了平衡。选择设计一个化学平衡模式时，隐含着已选定了—个时间尺度，即相当于我们所考虑的化学反应达到平衡的时间均比所选定反应的特征时间短得多，而未考虑的反应其达到平衡的时间则长得多。

除了水溶液中的各种离子络合反应以及固-液相反应的缓冲作用外，大气和水之间的 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 及 NH_3 的交换也会影响水中的氢离子平衡。对于一个开放体系，给定 CO_2 分压为 P_{CO_2} 时，溶解 CO_2 的平衡为：

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (10)$$

此处 K_{CO_2} 为 Henry 常数。有些淡水处于 CO_2 过饱和状态。当淡水曝气时，往往其 pH 会升高而更接近平衡条件。这可能是使天然水 pH 降低的反应，如离子交换、碳酸盐沉淀和生物呼吸作用在动力学上较之水/气之间的 CO_2 交换更为迅速。

天然水中生物活动，如光合作用和呼吸作用是与 CO_2 循环有关的反应。光合作用从水中除去 CO_2 而呼吸作用则加入 CO_2 ，这就相当于用弱酸或弱碱滴定水溶液。此外还有一些影响氢离子浓度的生物活动反应，如甲烷化反应、硝化和反硝化、硫化物氧化和硫酸盐还原。后几种反应均属于氧化-还原过程。

表 1 大致概括了一些改变水体氢离子平衡的过程及其对碱度的贡献^[14]。

水体与大气及其水域内的底部沉积物、土壤岩石以及腐殖质和生物质交换其碱度或酸度。图 4 示出了这种酸度或碱度的传递过程。

3. 缓冲容量及其化学平衡模式

为了描述水体中氢离子的稳定性，也即水体对酸或碱的缓冲能力，除了酸中和容量和碱中和容量之外，还可引入缓冲容量的概念，其定义为^[11]：

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_A}{dpH} \quad (11)$$

它表明滴定水溶液时使其 pH 改变 dpH 所需的强酸摩尔/升数。缓冲容量反比于滴定曲线在该点的斜率，如图 1c 所示。除了强酸或强碱的缓冲容量而外，还可以定义对弱酸或弱碱以及对多相体系的缓冲容量。缓冲容量可以用数值方法表示，即由于水体碱中和容量的方程对 pH 微分就可求得。但是对于多相、复杂组成的天然水体，其各组分的形态分布是极其复杂而多变的。当酸沉降进入水体以后会引起一系列与酸-碱化学有关的反应，使许多组分的形态分布发生变化，已如前述。计算和处理的化学平衡模式可以用来描述这些复杂体系化学反应引起的酸-碱形态变化。已发展的一些化学平衡模式程序均可计算各组分形态分布，而有些程序还包括了由形态分布结果导出的各组分相互作用容量和相互作用强度参数。REDEQL2^[17,18] 化学平衡计算机程序正是具有这种功能

表 1 水中改变H⁺平衡的过程
Table 1 Processes which modify the hydrogen ion balance in water

过 程	碱度变化 每摩尔反应物 (划线下标) 产生的当量数
1. 风化反应	
$\text{CaCO}_3(\text{S}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+2
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{S}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{S})$	+2
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{S}) + \text{H}^+ + 4(1/2)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{SiO}_4 + (1/2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{S})$	+1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	+6
2. 离子交换	
$2\text{ROH} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{SO}_4 + 2\text{OH}^-$	+2
$\text{NaR} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{Na}^+$	+1
3. 氧化还原过程 (微生物活动)	
$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	硝化 -2
$1(1/4)\text{CH}_2\text{O} + (1/4)\text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 1(1/4)\text{CO}_2 + (1/2)\text{N}_2 + 1(3/4)\text{HO}_2$	反硝化 +1
$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	氧化 -2
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	还原 +2
$\text{FeS}_2(\text{S}) + 3(3/4)\text{O}_2 + 3(1/2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	氧化 -4
4. 生物合成和分解	
$a\text{CO}_2(\text{g}) + b\text{NO}_3^- + c\text{HPO}_4^{2-} + \dots + g\text{Ca}^{2+} + h\text{Mg}^{2+} + i\text{K}^+ + f\text{Na}^+ + x\text{H}_2\text{O} + (b+2c+2d-2g-2h-i-f)\text{H}^+ \rightleftharpoons \{C_a N_b P_c S_d \dots Ca_g Mg_h K_i Na_f H_2O_m\} \text{biomass} + (a+2b)\text{O}_2(\text{g})$	+b+2c+2d-(2g+2h+i+f)
$a\text{CO}_2(\text{g}) + b\text{NH}_4^+ + \dots \rightleftharpoons \{C_a \dots N_b\} \text{biomass} + a\text{O}_2(\text{g})$	-b
$\dots + 1/2b\text{N}_2(\text{g}) + \dots \rightarrow \{\dots N_b \dots\} \text{biomass}$	固氮 0

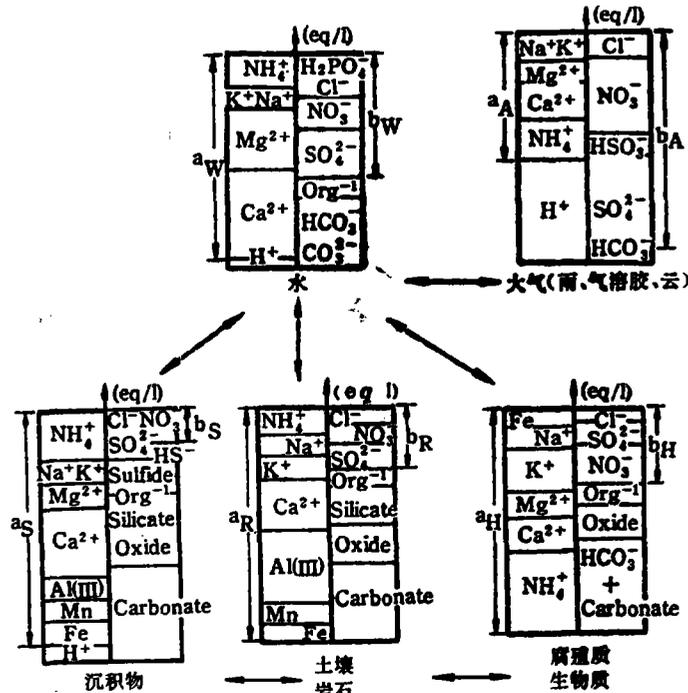


图 4 大气、水、土(岩石)、底质和生物质之间碱度或酸度的传递
Fig.4 The transfer of alkalinity or acidity between atmosphere, water, soil (rocks) sediments, and biota (humus)

的典型。该程序可自动输出这些相互作用参数，而 pH 缓冲容量和缓冲强度是其中最有用的部分。下面将简要叙述怎样应用 REDEQL2 程序估计水体的缓冲容量及其随酸沉降量的变化。

REDEQL2 程序以平衡常数法建立方程。程序用 FORTRAN-IV 语言编写，在 IBM 360/370 型计算机上执行运算。最多可输入 20 种金属和 30 种配体，可生成 1800 种固体和 3600 种络合形态，有 20 种混合固体 30 类氧化还原反应，并可进行两种吸附模式的运算，最多可输入 10 种不同情况。其基本计算路线是建立一系列金属配体-氢离子的反应摩尔平衡方程，将络合物浓度表达为金属和配体自由浓度的函数。形成仅含变元为金属和配体自由浓度之非线性方程组。如果存在固体、混合固体和氧化还原反应，它们的质量作用定律式将进一步约束变元的数目，最后用改进的 Newton-Raphson 迭代法求解。运算时先给定体系中各种化合态的总量，并初始假设各游离态的自由浓度。该程序的输出包括：离子强度计算值和平衡常算修正值；各金属及配体之自由浓度；各络合形态之浓度和每升溶液中固体及混合固体的摩尔数；金属和配体以各种形态存在之百分数；各金属和配体间的相互作用能力和相互作用强度。程序中包括的主要计算公式如表 2。

表 2 REDEQL2 程序的主要公式

Table 2 Primary equations of the chemical equilibrium program

离子强度及 平衡常数校正	$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$	(1)
	$\lg r = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0.2I \right)$	(2)
	$K_{ijk} = \frac{\gamma_{M_i}^a \gamma_{L_j}^b \gamma_{H^+}^c}{\gamma_c} K_{ijk}$	(3)
质量作用表达式	$(C_{ijk}) = K_{ijk}^i (M_i)^a (L_j)^b (H^+)^c$	(4)
溶度积公式	$K_{Sij} = (M_i)^a (L_j)^b$	(5)
摩尔平衡方程	$\text{TOTM}_i = (M_i) + \sum_{j,k} \alpha_{ijk} (C_{ijk}) + \sum_j \delta_{ij} (S_{ij})$	(6)
	$\text{TOTL}_j = (L_j) + \sum_{i,k} \beta_{ijk} (C_{ijk}) + \sum_i \eta_{ij} (S_{ij})$	(7)
	$\text{TOTH} = (H^+) - (OH^-) + \sum(\text{酸}) - \sum(\text{碱})$	(8)
规定二级变量	$(X_i) = 10^{\text{COEX}(\text{NIQ}, I)} \prod_j (X_j)^{\text{COEX}(i, j)}$	(9)
计算二级变量	$(X_{\text{SEC}}) = K_{\text{SEC}} \Pi (X_{\text{PRIN}})^{\text{COEX}(\text{SEC}, \text{PRIN})}$	(10)
修正方程	$y(I) = y(I) + \text{COEX} \times y(J)$	(11)
考验收敛	$\frac{y(I)}{\text{TESTY}(T)} < \text{EPS}$	
求解方程组	$X_{n+1} = X_n - Y(X_n) / (J(X_n)), J(X_n) \text{ 为 Jacobian 矩阵, 它的第 } (i, j) \text{ 个元为 } \partial y_i(X) / \partial X_j$	(12)
相互作用强度	$\delta_{ij} = - \frac{\partial P(X_i)}{\partial P \text{ TOTX}_j} = - \frac{\text{TOTX}_j}{(X_i)} Z_{ij}^{-1}$	(13)
相互作用能力	$\delta'_{ij} = \frac{\partial P X_i}{\partial P \text{ TOTX}_j} = \frac{1}{2.3 X_i} Z_{ij}^{-1}$	(14)

表 2 中 M_i 代表第 i 种金属， L_j 代表第 j 种配体， C_{ijk} 为络合物。其中 i, j 和 k 分别

为金属配体和二者差数之指标。 α 、 β 和 γ 分别为金属、配体与氧离子的化学计量系数。 $TOTM_x$ 和 $TOTL_x$ 分别是金属和配体的总浓度。

在REDEQL2 程序中 $TOTH$ 表示总可给酸度，它们在数学表达上即是那些以基本组成为质子参考水平的含过量质子的所有形态浓度减去含不足质子的所有形态浓度。该程序中所定义的基本组成是指那些写出摩尔平衡方程并定义化学体系质量守恒所需的形态。这些形态在数学上是一套独立组分。即是那些每种组成中含质子最少的形态。总酸度 $TOTH$ 在实验上即是碱中和容量(BNC)。根据上述定义的氢离子缓冲容量表示为：

$$\beta_H = - \frac{dTOTH}{dpH} \quad (12)$$

对于基本组成为 x 的组分，其总浓度为 $TOTx$ ，则对金属离子的缓冲容量定义为：

$$\beta_{M,x} = - \frac{dTOTx}{dPM} \quad (13)$$

上述定义是金属M对于形态 x 的浓度变化之缓冲容量，且形态 x 变化时所有其它参数要保持恒定。表达式(12)和(13)在数学上是不确切的，为了表示其它组分保持恒定应当用偏微分的形式：

$$\beta_H = - \left(\frac{\partial pH}{\partial TOTH} \right)^{-1} \quad \text{氢缓冲容量} \quad (14)$$

$$\beta_{M,x} = - \left(\frac{\partial PM}{\partial TOTx} \right)^{-1} \quad \text{金属缓冲容量} \quad (15)$$

为了计算的方便该程序又引入了相互作用容量 $\delta'_{x,y}$ 和相互作用强度 $\delta_{x,y}$ 的定义：

$$\delta'_{x,y} = \frac{\partial px}{\partial TOTy} \quad \text{相互作用容量} \quad (16)$$

$$\delta_{x,y} = \frac{\partial px}{\partial pTOTy} \quad \text{相互作用强度} \quad (17)$$

我们可以根据相互作用容量预计某种组分 x 变化时pH的大约变化：

$$\Delta pH = \delta'_{H,x} \Delta TOTx \quad (18)$$

对于包括多种基本组分的体系，某些组分添加时引起的pH变化可以采用简单的加和方法给出。例加基本组成为 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 的体系，若加入 $CaCO_3$ ，则pH的变化大约为：

$$\Delta pH = (\delta'_{H,Ca} + \delta_{H,CO_3}) \Delta(CaCO_3) \quad (19)$$

若因酸沉降而向水中加入硫酸则有：

$$\Delta pH = (2\delta'_{H,H} + \delta_{H,SO_4}) \Delta(H_2SO_4) \quad (20)$$

若向水中加入 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 则可能的pH变化为：

$$\Delta pH = (5\delta'_{H,Ca} + 3\delta'_{H,PO_4} - \delta'_{H,H}) \Delta(Ca_5(PO_4)_3(OH)) \quad (21)$$

无量纲的相互作用强度因子 $\delta_{H,x}$ 适用于某些组成浓度变化幅度较大的复杂体系。

相互作用容量或相互作用强度虽可给出pH随某形态变化的灵敏度，但是并不能提供任何关于反应机制的情报。为能考察相互作用的主要途径，也即控制酸-碱变化的主要

机制, Morel 等^[18]还建议了主要-次要形态作用规则以及大约估算缓冲容量的方法。根据他们的规则, 缓冲容量大约等于未处在主要形态零质子参考水平的最丰形态浓度之和。分析作用机制时, 首先假定某些反应是最主要影响酸-碱平衡的过程, 利用大约表达式求得相互作用强度, 再将这些结果与程序严格计算的作用强度相比较, 如果差别不大, 就可以认为预计的主要反应途径和作用机制是正确的。因此我们可以说, REDEQL2平衡化学计算机模式适用于天然水体计算其酸-碱平衡并提供水体缓冲容量, 得到缓冲容量随酸沉降输入引起形态变化的灵敏度, 同时还可以提供一些关于作用机制的资料。

至此, 我们已经讨论了水体的酸(或碱)中和容量, 水体中主要的酸-碱化学过程以及氢离子缓冲容量和用化学平衡模式计算缓冲容量并估计酸沉降引起的水体缓冲容量变化和 pH 变化。但是必须说明, 应用化学平衡模式得到的缓冲容量参数不包括时间变量的概念, 在应用上是有一定局限的。若要把水体酸化和酸沉降变化全面定量联系起来就应当应用化学动力学模式。这种模式对每个部分的酸碱化学反应不仅要用化学平衡描述, 也要用化学动力学方程表达, 还要用质量平衡和传质动力学的方法将水域内各子系统的各个水力学过程联系起来。与此有关的方法和模式正在发展之中, 我们将在另文中综述。

参 考 文 献

- [1] Dickson W, 1975. The Acidification of Swedish Lakes. Report No. 54. Institute for Freshwater Research, Drottningholm, Sweden, pp 8-20
- [2] Gjessing E T, Henriksen A, Johannessen M, Wright R F, 1974. Effects of Acid Precipitation on Freshwater Chemistry, In Impact of Acid Precipitation on Forest and Freshwater Ecosystem in Norway, Braekke F H Ed, (As, Norway, SNSF-Project, 76) p:64
- [3] Wright R F, Dale T, Gjessing E T et al., 1976. Impact of Acid Precipitation on Freshwater Ecosystem in Norway, *Water, Air, Soil Poll.*, 6: 483-489
- [4] Sheffield C L 1976. Acid Precipitation: Effects on Fish, *Anobio*, 5: 228-230
- [5] Likens G E, Wright R F, Galloway J N, Butler I J, 1979. Acid Rain, *Sci. Am.*, 241: 43-51
- [6] Beamish R J, Harvey H H, *J. Fish Res. Board Can.*, 29: 1131-1141
- [7] Beamish R L, 1976. Acidification of Lakes in Canada by Acid Precipitation and the Resulting Effects on Fishes, *Water, Air, Soil Poll.*, 6: 501-514
- [8] Scheider W A, Jeffries D S, Dillon P J, 1979. Effects of Acidic Precipitation on Precambrian Freshwater, *J. Great Lakes Res.*, 5: 45-51
- [9] 赵殿五, 熊际朝, 徐瑜, 范增华, 佟玉芹 1986. 我国西南地区酸雨形成探索. 大气环境和酸雨,
- [10] 于正然, 我国酸雨的分布. 经济日报, 1985年7月29日
- [11] Stumm W and Morgan J J. 1981. *Aquatic Chemistry* rev. ed. New York: Wiley-Interscience, Inc.,
- [12] Water J, Weber Jr, Werner S, 1963. Mechanism of Hydrogen Ion Buffering in Natural Water. *J. AWWA*, 55: 1553-1578
- [13] Carola A J and Laura S, 1985. Acidity of Rain and Fog: Conceptual Definitions and Practical Measurements of Acidity. *Chimia*, 39: 2-3
- [14] Jerals, Werner S, 1985. Acidification of Aquatic and Terrestrial System In Ed. by W. Stumm, *Chemical Processes in Lakes*, J, Wiley & Sons, New York, pp 311-338
- [15] Charles T D, James J B, Weak Acid/Base Systems in Dilute Acidified Lakes and Streams of the Adirondack Region of New York State, In Ed. by J. J. Schnoor, *Modeling of Total Acid Precipitation Impacts*, Acid Precipitation Series Volume 9, John I. Teasley, Series Editor.
- [16] Sellen L G, 1961. The Physical Chemistry of Sea Water. Proc. Intern. Oceanog Congr. N67, Am Assm. for the Advancement of Science, Washington, D.C.
- [17] McDuff R E, Morgan J J, 1976. Tech. Report EQ-75-01, Keck Lab, Calif. Inst. Tech.

- [18] Morel F, McDuff R E, Morgan J J. 1976. Theory of Interaction Intensities, Buffer Capacity, and pH Stability in Aqueous Systems, with Application to the pH of Sea Water and a Heterogeneous Model Ocean System, *Marine Chemistry*, 4:1—28

1987年12月2日收到。

BUFFER MECHANISM AND CAPACITY OF ACIDIFICATION IN NATURAL WATERS

Xue Hanbin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Some primary acid-base reactions and pH-controlling processes including homogeneous and heterogeneous chemistry and hydrogen buffer mechanism in natural waters are briefly described in this paper. Then how to use a computerized chemical equilibrium model to estimate and predict buffer capacity and susceptibility to acid precipitation of water systems are discussed. The paper recommends REDEQL-2 Chemical Equilibrium Program to being applied to acidified water on estimating buffer capacity. Therefore, the function and procedure in this scope are describe.