

## MINEQL+ 软件在地球化学研究中的应用

于文辉<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

**摘要:** 本文综述了 MINEQL+ 软件的发展历史、理论基础、功能、计算的典型类型及其在地球化学中的一些应用实例。它的理论基础是化学平衡原理, 包括质量平衡、能量守恒和电荷守恒定律, 以及热力学上的其它一些考虑。同时介绍了该软件在处理溶液吸附问题中的理论基础, 以及所包含的三种常见表面络合模型—恒电容、双层及三层模型的相同点及差异性, 并运用该软件模拟了  $\text{Cu}^{2+}$  在水合氧化铁上的吸附行为, 模拟结果与实验结果能较好地吻合。

**关键词:** MINEQL+; 地球化学; 表面络合模型; 模拟

**中图分类号:** TP319; P59   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1007-2802(2004)03-0270-05

随着计算机计算能力的不断增强和互联网的发展, 计算机日益成为科学研究中必要的工具。由于地球化学问题的复杂性, 越来越多的科研工作需借助计算机辅助。近年来与地球化学研究相关的软件(如 MINEQL、PHREEQC、FITEQL 等)在数量和质量上不断增加, 学者们提出了很多地球化学模式及相关模型<sup>[1~6]</sup>。这些地球化学模式和模型虽在研究中得到了一些运用<sup>[7~13]</sup>, 取得了较好的成效, 但似乎没有得到普遍的重视和应用。

水化学通常是十分复杂的。水中溶解的化学组分可以形成配合物, 通过沉淀作用形成固相、体系中的去气作用, 或吸附到颗粒物表面。所有这些反应途径都将影响到水质参数, 如 pH、碱度或者离子强度等。化学平衡方法提供了一种直接的统一标准(热力学数据具有统一性)。但将化学平衡模型应用到自然体系总有一些难以解决的问题。热力学数据的限制以及来自速率控制的干扰是其主要的妨碍。然而, 平衡近似提供了一种理解可能存在的化学反应和简化其中复杂机理的技术。MINEQL+ 就是在上述基础上发展起来的。

1 MINEQL+ 的发展历史<sup>[14]</sup>

MINEQL 组成了 MINEQL+ 的数值引擎, 及其前体 REDEQL 是为运用平衡常数解决质量平衡方程而设计开发的。WATEQ3 通过简化吉布斯自由能方程来解决同样的问题。吉布斯自由能或平

衡常数的运用都是解决这类问题的有效途径, 然而, WATEQ3 通过提供综合性和及时更新的热力学数据库极大地促进了化学形态的研究。20 世纪 80 年代初期, 在结合了 WATEQ3 的数据库和 MINEQL 数值结构的基础上, 形成了 MINEQL+ 的原型——MINTEQA1。随着软件设计技术的发展, 环境软件研究机构在 1989 年着手研究开发新的 MINEQL 用户界面, 将新的软件开发工具, 如用户友好界面技术等其他可以扩展的方法植入 MINEQL。使其具有 Windows 环境下方便、易使用的友好界面。热力学数据来自美国环保局的 MINTEQA2 数据库。MINEQL+ 程序通过平衡常数、吉布斯自由能等热力学数据计算化学物质的相互作用, 以及通过质量作用表达式来判断化学物质的形态分布。

## 2 MINEQL+ 的理论基础

MINEQL+ 的理论基础是化学平衡原理, 包括质量平衡、能量和电荷守恒定律, 以及热力学上的其他一些考虑。它运用 Newton-Raphson 方法处理非线性代数方程类的计算问题。

## 2.1 质量平衡方程

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a_{ij}}$$

for  $i=1, m$ , 以及

$$Y_j = \sum_{i=1}^m a_{ij} C_i - T_j,$$

for  $j=1, n$

其中,  $X_i$  为  $i$  组分的浓度;  $C_i$  为  $i$  物种的浓度;  $K_i$  为  $i$  物种的平衡常数;  $a_{i,j}$  为  $i$  物种中  $j$  组分的化学计量系数;  $Y_j$  为  $j$  组分的质量平衡方程;  $m$  为物种的数量;  $n$  为组分的数量。

## 2.2 化学校正(含温度和离子强度校正)

温度应用 Van't Hoff 方程对平衡常数进行校正, 其表达式为:  $\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  或扩展为:

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

离子强度应用 Davis 方程  $\log \gamma_i = -A z_i^2$ ;

$$\left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - bI \right]$$
 进行校正。

## 2.3 离子平衡 (IB, Ion Balance)

$IB = \sum \text{Cations (eq/L)} - \sum \text{Anions (eq/L)}$ , 平衡状态下  $IB = 0$ 。

## 2.4 饱和指数 (SI, Saturation Index)

$SI = Q/K_{sp}$  (其中  $Q$  为固相的离子积;  $K_{sp}$  为固相的浓度积), 若  $SI < 0$ , 欠饱和; 若  $SI = 0$ , 与某固相达到平衡。若  $SI > 0$ , 相对于某固相过饱和。

## 2.5 固相的计算需满足吉布斯相律

$F = C + 2 - P$  (其中  $F$  = 该系统的自由度;  $C$  = 组分数;  $P$  = 相数)。

MINEQL+ 进行化学平衡模拟的五个基本步骤为: (1) 选择化学组分; (2) 从组分中产生化学物种 (查看热力学数据或是产生新的物种); (3) 设定总浓度; (4) 运行计算; (5) 查看或导出数据。

## 3 MINEQL+ 能做什么?

MINEQL+ 拥有超过 2300 种配合物、固相和气相的热力学数据; 可进行人工滴定与灵敏度分析、通过电中性原理或总的质子浓度, 确定 pH 值、通过计算离子平衡与饱和指数, 确定何种固相控制溶液系统; 对任何输出数据作图, 如酸碱滴定曲线、log C-pH 图或  $\alpha$ -分布曲线、形态分布的柱状图等。缺点是不能直接将该软件所绘图形导出, 需先将结果存为 Text 或 Lotus 1-2-3 格式, 然后转化成 Excel 格式进行处理和图形化。

MINEQL+ 中一个强大的功能是能够同时进行多个计算, 包含三种方式:

(1) Titration: 一次最多可选择三个变量, 如在溶液中加入  $\text{NaHCO}_3$ , 考察某一参数随  $\text{NaHCO}_3$  (含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  三个变量) 的变化情况;

(2) 2-Way: 如计算方解石系统中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度同

时随 pH 和  $\text{CO}_2$  分压 ( $p_{\text{CO}_2}$ ) 的变化;

(3) Field Data: 计算和处理环境监测数据, 如判断体系中阴阳离子是否平衡、是否与某种矿物达到平衡、某一元素化学物种的形态分布等。

对于该软件的每一次运算, 除了能够给出图形外, 还能给出如下结果的报告: 碱度和 pH、所有溶解物种的总浓度值 (含表面配合物)、饱和指数 (SI)、离子强度及离子平衡 (IB), 以及包含上述所有信息的总报告。

适用这种化学平衡方法的研究领域有: MINEQL+ 可用于考查饮用水质、溶解物质与矿物的相互作用、化学物质与生物体或有机体的相互作用、提高模型的准确性、食物链中化学物质的动力学过程、地表水及其化学物质的迁移和归宿等问题。其计算的典型类型包括<sup>[14]</sup>: 1) 模拟土壤水体与矿物相的相互作用; 2) 模拟表面吸附行为; 3) 模拟饮用水源中砷的去除; 4) 计算饮用水中铅和铜的腐蚀状态; 5) 模拟与酸雨接触土壤中的铝的活性; 6) 评价实验室数据质量的准确度; 7) 确定某一化学组成占主导地位形态以评价其毒理机制; 8) 模拟酸碱滴定; 9) 评价某一化学物质加入时造成的环境影响; 10) 模拟不同端元水体的混合过程等。

## 4 地球化学研究中的应用实例

(1) 运用电中性原理计算并确定该体系的 pH 值; 某溶液含  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{T}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 通过该软件可计算得到其  $\text{pH} = 9.522$ ;

(2) 已知 pH 和碱度估计 DIC 值 (总的无机碳浓度); 某水体含总  $\text{Ca}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$ , 碱度  $10^{-4} \text{ eq/L}$ , pH 为 6.0, 计算得  $\text{DIC} = 3.271 \times 10^{-4} \text{ eq/L}$ ;

(3) pH 滴定: 某一假想溶液含 F 和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 已知浓度与离子强度恒定, 且与水铝矿达到平衡, 可据该软件得到 Al 各种形态及溶解性随 pH 的变化;

(4) 酸碱滴定: 体系中 pH 随加入的酸或碱量的变化趋势; 即传统的酸碱滴定曲线;

(5) 固体的表面滴定: 如 0.01M  $\text{KNO}_3$  溶液中  $\text{TiO}_2$  悬浮液的表面滴定曲线; 即悬浮液表面净的质子浓度随 pH 的变化;

(6) 氧化还原反应: 某一湖泊均温层含总 S 浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , pH 和 pe 分别为 5.34 和 -4.2, 通过该软件可计算其  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HS}^-$  的平衡浓度;

(7) 通过计算饱和指数 (SI) 确定某一体系中控

制某离子浓度的矿物相;如某一体系含  $Al^{3+}$ 、 $SO_4^{2-}$  及其他阴阳离子,可能存在如 Diaspore、 $Al_2O_3$ 、Bochminte、 $Al(OH)_3(a)$ 、 $Al_4(OH)_{10}SO_4$ 、 $AlOHSO_4$  与 Gibbsite 等的矿物,通过计算 SI 值可确定控制体系中  $Al^{3+}$  浓度的矿物相。

### 5 MINEQL+在吸附研究中的应用

溶质与颗粒物表面的相互作用对控制水体的溶质浓度起主要作用。通常控制化学组分浓度的机制不是沉淀与溶解反应,而是溶解物质在悬浮颗粒物表面上的吸附作用。这种去除机制无论对天然体系(如土壤和河水)还是工程体系都是重要的。

MINEQL+软件中包含 7 种表面吸附模型<sup>[14]</sup>: 离子交换模型(Ion Exchange)、分配系数模型(Partition Coefficient)、Langmuir 模型、Freundlich 模型、恒电容模型(Constant Capacitance Model)、两层模型(Two-Layer Model)与三层模型(Triple-Layer Model)。前四种仅仅是数据驱使类型的模型,其余三种是包含固体表面电荷静电校正项(库仑项)的三种表面络合模型。它们能够运用质量平衡方程模拟溶解物质与固体表面的相互作用。在上述吸附模型的基础上,近来还发展了其他一些表面络合模型<sup>[15]</sup>及相应的计算机模拟软件<sup>[16]</sup>。

目前用于水环境界面吸附过程描述的主流理论是表面络合理论。该理论于 70 年代初期由 Stumm 等学者提出,多年来经众多学者的研究得到了很大发展<sup>[17]</sup>。表面配合模式的基本原理是将固体表面作为一种聚合酸,其大量的表面羟基可以发生表面配合反应。可以用处理溶液中配合反应类似的方法处理这一表面过程,但要考虑邻近基团电荷的影

响<sup>[8]</sup>,原因在于表面的静电电势会影响被吸附离子的活度。静电电势的产生是由于表面电荷的存在。溶液中离子的活度通过下述方程进行表达:  $\{X_s^z\} = \{X^z\} [\exp(-\psi F/RT)]^z$  其中:  $\exp(-\psi F/RT)$  被称为库仑项, $z$  为 X 离子的电荷; $X_s$  为吸附在表面的 X 离子; $F$  为法拉第常数(96487.0 C/mol); $R$  为气体常数(8.314 J/[deg. mol]); $T$  为温度(K)。表面羟基与质子的反应用表面酸度常数描述,与其它离子的配合则应用表面配合常数描述。表面常数的一般表达式为:

$$k_s = K_{m_i} \exp(-zF\psi/RT)$$

式中, $K_{m_i}$  是表面电荷为零时的固有表面常数, $\psi$  是表面电位, $z$  是离子电荷。

常见的水体颗粒物表面配合模式有三种:恒电容模式、(扩散)双层模式、三层模式<sup>[18]</sup>。在 MINEQL+ 中,这三种表面配合模型具有一些相似性<sup>[14]</sup>。每个模型中,表面配合物均需满足质量平衡方程,同时所有模型进行表面物种形态计算时均包含静电因子(库仑项),且每种模型均保持着表面电荷的平衡。三种模型的不同点在于用于描述表面电荷的电子层的数目及每个电子层所允许容纳的物种类型与结合键的不同。在双层模型和恒定电容模型中,仅有一个表面层(0 层)用于接纳所有被吸附的离子,相应地有一个扩散外层( $d$  层)(图 1);而在三层模型中,吸附表面存在两个层位:内层的 0 层和中间的  $\beta$  层以及最外层的扩散层  $d$  层(图 2)。两层模型和恒定电容模型的区别在于扩散外层中表面电势随外层离子距离表面距离远近的不同其变化趋势的不一致。恒定电容模型中表面电势随距离的增加线性减少,而双层模型的变化趋势则是非线性的。

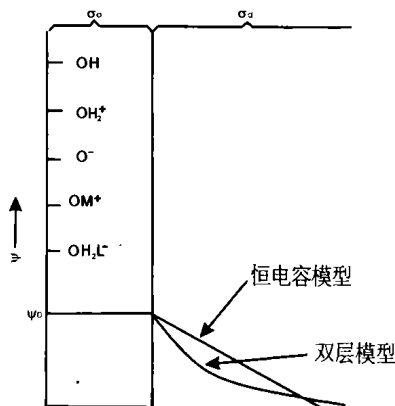


图 1 恒电容模型和双层模型图示  
Fig. 1 Conceptual diagram of the two-layer and constant capacitance models

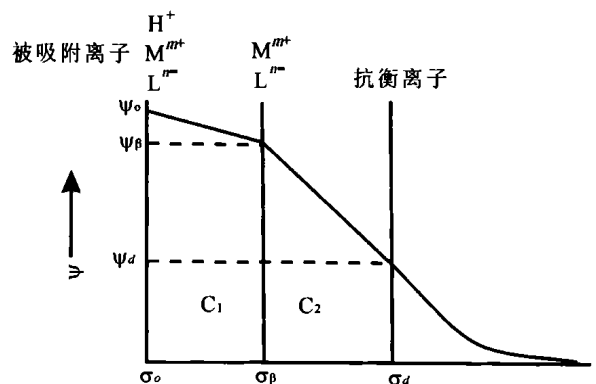


图 2 三层模型图示  
Fig. 2 Conceptual diagram of the triple-layer model

MINEQL+ 软件能够计算并模拟悬浮在恒定电解质溶液中的某种氧化物表面的酸碱滴定曲线(恒电容模型和双层模型); 吸附上应用最成功的是模拟金属离子或配位体在水合氧化铁  $\text{HFO}^{[19]}$  上的吸附行为, 如  $\text{Pb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$  在  $\text{HFO}$  上的吸附, 以及无机配位体如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$  等在  $\text{HFO}$  表面的吸附; 并且含  $\text{pH}$ 、离子强度、吸附等温线及配位体的影响等条件变化时情况; 三层吸附模型如  $\text{Pb}$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的吸附。

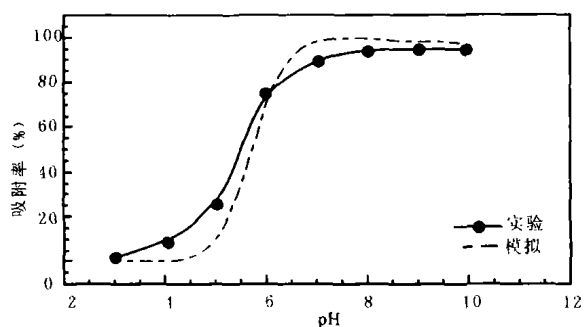


图3 实验及 MINEQL+ 软件模拟出的  $\text{pH}$  影响下  $\text{Cu}$  的吸附率%变化图

Fig. 3 Percentage of copper adsorbed vs.  $\text{pH}$  predicted by experiment data and MINEQL+ model

础用 MINEQL 源程序作为数值引擎、为化学平衡模型服务的交互式的数据管理系统, 是一款用于计算水溶液中化学物种的形态分布、固相的饱和状态、沉淀-溶解反应及吸附等的化学平衡模型。由于该软件具有小巧、界面友好、功能强大、简单易懂的特点, 在地球化学研究中具有广泛的用途。

### 参考文献 (Reference):

- [1] 李军, 高世扬. 水溶液体系的化学平衡模型[J]. 地球科学进展, 1994, 9(5): 32-38.  
Lj Jun, Gao Shiyang. Chemical modeling of aqueous systems [J]. Advance in Earth Sciences, 1994, 9(5): 32-38. (in Chinese with English abstract)
- [2] 何孟常, 杨居荣. 水质模型、生态模型及计算机模型软件[J]. 环境科学进展, 1999, 7(3): 62-69.  
He Mengchang, Yang Jurong. Water quality model, ecological model and the computer model software [J]. Advances in Environ. Sci., 1999, 7(3): 62-69. (in Chinese with English abstract)
- [3] 王广才, 卢晓霞, 陶澍, 王伟黎, 李竞生. 地球化学模型的应用现状及发展趋势[J]. 煤炭学报, 1997, 22(2): 117-121.  
Wang Guangcai, Lu Xiaoxia, Tao Shu, Wang Weili, Li Jingsh-

借助该模型, 我们模拟了  $\text{Cu}^{2+}$  在水合氧化铁上的吸附, 并与实验所得结果进行了比较研究, 实验方法及实验所得数据结果参见文献[20]。图3是  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率随  $\text{pH}$  的变化, 从图中可以看出模型模拟的结果与实验结果能较好地吻合。图4是水合氧化铁表面  $\text{Cu}$  的各种吸附形态所占百分率随  $\text{pH}$  的变化, 从图中可直观了解到吸附过程中表面吸附形态的变化。

综上所述, MINEQL+ 是一个具有坚实理论基

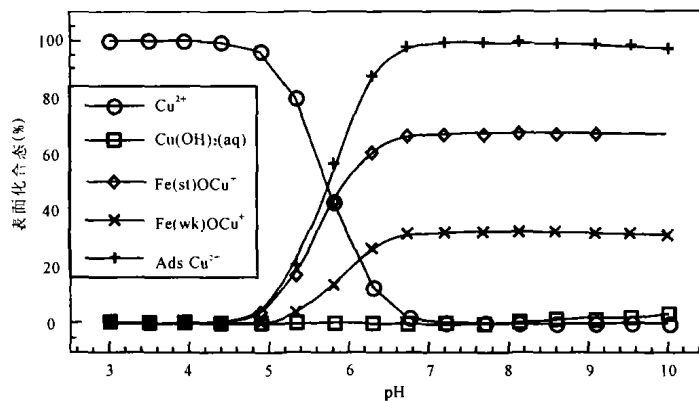


图4 MINEQL+ 软件模拟出的水合氧化铁表面  $\text{Cu}$  的形态分布图

Fig. 4 Distribution of the surface species of copper on hydrous ferric oxides simulated by MINEQL+ model

eng. Current status and future advancements of geochemical models[J]. Journal of China Coal Society, 1997, 22(2): 117-121. (in Chinese with English abstract)

- [4] 周文斌, 史维浚, 金立敏. 地球化学模式程序的原理、分类与功能[J]. 铀矿地质, 1995, 11(4): 217-222.  
Zhou Wenbin, Shi Weijun, Jin Limin. Principle, classification and functions of geochemical modeling codes [J]. Uranium Geology, 1995, 11(4): 217-222. (in Chinese with English abstract)
- [5] 陈家玮, 杨瑞琰, 鲍征宇. 地球化学反应模型的发展及其应用[J]. 地质科技情报, 2002, 21(2): 100-104.  
Chen Jiawei, Yan Ruiyan, Bao Zhengyu. Geochemical reaction modeling development and its application [J]. Geological Science and Technology Information, 2002, 21(2): 100-104. (in Chinese with English abstract)
- [6] L. Niel Plummer. 水-岩相互作用地球化学模型的回顾与展望[J]. 华东地质学院学报, 1993, 16(2): 128-135.  
L. Niel Plummer. Review and prospect of water-rock interaction geochemical models [J]. J. East China Geological Institute, 1993, 16(2): 128-135. (in Chinese with English abstract)
- [7] 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 39-47.  
Luan Zhaokun, Feng Li, Tang Hongxiao. Studies on quantitative

- model for species distribution of hydroxyl poly-aluminum chloride[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15 (1): 39-47. (in Chinese with English abstract)
- [8] 文湘华, 杜青, 汤鸿霄. 乐安江沉积物对重金属的吸附模式研究——表面络合模式在天然沉积物研究中的应用[J]. *环境科学学报*, 1996, 16(1): 13-22.  
Wen Xianghua, Du Qing, Tang Hongxiao. The adsorption model for the LEAN river sediments—An application of the surface complexation model to natural sediment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1996, 16 (1): 13-22. (in Chinese with English abstract)
- [9] 王向天, 黄君礼, 汤鸿霄. 高岭土和二氧化硅的表面酸碱性质定量模式计算[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001, 34(3): 56-59.  
Wang Xiangtian, Huang Junli, Tang Hongxiao. Acid-base properties model of kaoline and silicon dioxide surface[J]. *Journal of Haerbin University of C. E. & Architecture*, 2001, 34 (3): 56-59. (in Chinese with English abstract)
- [10] 曾澦辉. 地下水地球化学模拟[J]. *地质论评*, 1993, 39(6): 490-496.  
Zeng Jianhui. Geochemical modeling of groundwater[J]. *Geological Review*, 1993, 39 (6): 490-496. (in Chinese with English abstract)
- [11] Merkel B. 地下水中铀的反应运移模拟[J]. *地球科学*, 2000, 25(5): 451-455.  
B. Merkel. Reactive transport modeling of Uranium in groundwater[J]. *Geosciences*, 2000, 25 (5): 451-455. (in Chinese with English abstract)
- [12] 史维浚, 李学礼, 周文斌. 地球化学模式及其在铀矿地质中的应用[J]. *华东地质学院学报*, 1995, 18(2): 118-127.  
Shi Weijun, Li Xueli, Zhou Wenbin. Geochemical model and its implication in Uranium geology[J]. *Journal of East China Geological Institute*, 1995, 18 (2): 118-127. (in Chinese with English)
- [13] 张建立, 李东艳, 贾国东. 大庆齐家水源地 Fe 存在形式的研究[J]. *水文地质工程地质*, 1999, 3: 43-45.  
Zhang Jianli, Li Dongyan, Jia Guodong. The study of iron occurring form in waterhead of Qijia, Daqing[J]. *Hydrological and Engineering Geology*, 1999, 3: 43-45. (in Chinese with English abstract)
- [14] William D. Schecher, Drew C. McAvoy. MINEQL+: A chemical equilibrium modeling system, version 4.0 for Windows, User's Manual[Z].
- [15] Liu Wenxin, Tang Hongxiao. Recent developments of surface complexation models applied to environmental aquatic chemistry. [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2001, 13(4): 422-434.
- [16] 王向天, 汤鸿霄, 黄君礼. 表面络合理论中常用计算机模型软件[J]. *化学工程师*, 2001, 82(1): 33-35.  
Wang Xiangtian, Tang Hongxiao, Huang Junli. The computer model software of surface complexation[J]. *Chemical Engineer*, 2001, 82 (1): 33-35. (in Chinese with English abstract)
- [17] 魏俊峰, 吴大清. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式. *地球科学进展*, 2000, 15(1): 90-96.  
Wei Junfeng, Wudaqing. Surface ionization and surface complexation models at mineral/water interface[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2000, 15 (1): 90-96. (in Chinese with English abstract)
- [18] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(1): 2-9.  
Tang Hongxiao. Application of surface coordination principle and modeling on aquatic micro-interfacial processes impacting the water quality[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20 (1): 2-9. (in Chinese with English abstract)
- [19] Dzombak D, Morel A. Surface complexation modeling [M]. New York: Wiley-Interscience, F M M, 1990.
- [20] 于文辉, 刘丛强. 水合氧化铁去除  $\text{Cu}^{2+}$  的实验研究[J]. *地球与环境* (待刊).  
Yu Wenhui, Liu Congqiang. An experimental study on scavenging of  $\text{Cu}^{2+}$  by precipitating hydrous ferric oxides [J]. *Earth and Environment* (in press). (in Chinese with English abstract)

## MINEQL+ and its Application in Geochemical Research

YU Wen-Hui<sup>1,2</sup>, LIU Cong-Qiang<sup>1</sup>

1. *The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

**Abstract:** This paper summarized the evolution history of MINEQL+ software, its theoretic basis, functions, classic calculation types and some application examples in geochemistry studies. The theoretic basis is chemical equilibrium theory including mass balance, energy and charge conversation law, and other thermodynamic considerations. The theoretic basis on which the software deals with adsorption problems in aqueous solution and the similarities and differences of three common surface complexation models that it comprises—Constant Capacitance, Two—Layer and Triple—Layer model were also introduced. The behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption upon hydrous ferric oxides was simulated by MINEQL+, and the results were well consistent with the experimental data.

**Key words:** MINEQL+; geochemistry; surface complexation model; simulating.