

马诚佑, 康志强, 张立浩, 等. 方解石在不同水环境中的溶解与沉淀作用[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 29-39, 51.

DOI: 10.11932/karst20230102

方解石在不同水环境中的溶解与沉淀作用

马诚佑¹, 康志强¹, 张立浩², 玄惠灵³, 农培杰³, 潘树芬³, 孔琪琪³, 朱义年², 朱宗强³

(1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541006; 3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006)

摘要: 方解石的溶解与沉淀是各种岩溶地质作用的基础, 但对其在不同水环境条件下的溶解过程和溶解度有待深入研究。文章通过实验研究了天然方解石(CaCO_3)在不同水环境中的溶解作用。结果表明, 方解石在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH=3 的溶液和初始 pH=9 的溶液中溶解时, Ca 浓度随着溶解时间的增加呈现缓慢升高并趋于稳定, 在溶解 4 080 h 后达到 $0.444\ 4\sim 0.469\ 6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.402\ 0\sim 0.415\ 4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.573\ 9\sim 0.659\ 7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.098\ 1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.448\ 9\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 方解石(CaCO_3) 在纯净水中溶解时溶度积(K_{sp})为 $10^{-8.48\pm 0.08}\sim 10^{-8.48\pm 0.13}$, 吉布斯生成自由能 $\Delta G_f^\circ[\text{CaCO}_3]$ 为 $-1\ 129.82\pm 0.51\sim -1\ 129.87\pm 0.76\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在天然水中溶解时, 桂林漓江水中 Ca 和 Mg 的浓度在达到饱和状态后呈现下降趋势; 广西北海水相对于碳酸盐矿物处于饱和或过饱和状态; 桂林雁山和丫吉地下水相对于方解石、文石和白云石处于饱和或过饱和状态。研究结果进一步证明了水环境对方解石溶解的显著影响, 研究结果可为岩溶地质作用的地球化学模拟提供参考。

关键词: 方解石; 溶解作用; 溶度积; 吉布斯生成自由能

中图分类号: P642.25 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810(2023)01-0029-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

方解石的溶解是各种岩溶地质作用的基础^[1], 但由于不同水体的酸、碱的缓冲作用不同, 方解石在其中的溶解过程和溶解度存在显著差别^[1-4], 从而影响着碳酸盐岩溶蚀速率与碳汇效应等^[5-7]。方解石族矿物是最重要的碳酸盐矿物, 包括方解石、菱镁矿、菱铁矿、菱锰矿、菱锌矿、菱镉矿、菱钴矿、菱镍矿等, 广泛分布在地壳中。其中, 方解石为石灰岩的主要矿物组分, 并广泛存在于硅质砂岩和页岩的胶结物、钙质片麻岩、碳酸岩以及网状矿脉中^[8]。方解石族矿物一般以许多二价金属阳离子的固溶体存在, 对重

金属的迁移和转化产生极大的影响^[9]; 此外, 碳酸盐沉淀技术已被用于固定土壤和水体中的重金属, 可以有效地降低重金属在环境中的迁移能力, 但由于碳酸盐岩在一定条件下会发生溶解, 固定的重金属离子会重新迁移到环境中^[10-11]。碳酸盐岩矿物也是全球碳循环的一个主要组成部分, 具有显著的地球化学和环境化学意义^[12-13]。系统地开展方解石族矿物在水环境中的溶解机制、溶度积与稳定性的实验研究, 不仅能补充完善它们的热力学参数、深入了解它们和水溶液间的相互作用, 及相互作用过程中的演变等方面具有重要理论意义。本研究采用天然方解石, 在不同水环境条件中进行长时间的溶解实验,

基金项目: 国家自然科学基金项目(42063003; 41763012); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA050044)

第一作者简介: 马诚佑(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为岩溶区环境地球化学。E-mail: machengyou2022@163.com。

通信作者: 朱宗强(1982—), 男, 博士, 教授, 研究方向为岩溶区重金属污染土壤修复。E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn。

收稿日期: 2021-12-11

通过对溶解前后的方解石和水溶液进行表征测定,分析对方解石的结构、组成、表面形态等产生的影响,探究方解石的溶解度及溶解过程中水溶液组分的变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所采用方解石采自云南文山。经粉碎过筛后,选用粒径 0.9~0.15 mm(20~100 目)的方解石用于表征和溶解实验。化学组分分析时,称取干燥的方解石粉末样品 0.010 0 g($\pm 0.000 5$ g)于三角锥形瓶中,加入 30 mL 浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,轻微摇动使其完全溶解。完全溶解后,将溶液移入 50 mL

比色管中,使用超纯水溶液进行定容并摇匀,然后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkin-Elmer optima 7000DV, 美国铂金埃尔默仪器有限公司)对溶液中可能出现的方解石中常见元素的浓度进行测定。

初始溶液:娃哈哈纯净水(初始 pH=6.2)、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH=3 的 HCl 溶液、初始 pH=9 的 NaOH 溶液、河水(桂林市龙门大桥下漓江)、海水(广西北海海水)、地下水(桂林理工大学雁山校区教 9 栋教学楼旁地下水井)和地下水(桂林丫吉试验场)。使用空气泵或 CO_2 气瓶对纯净水曝气 1 d, 获得空气饱和纯净水或 CO_2 饱和纯净水。其中地表水和地下水的理化特性见表 1。

表 1 地表水和地下水的理化特性

Table 1 Physicochemical characteristics of surface water and groundwater

样品	pH	EC / $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$									
			Ca	Mg	Mn	Fe	Na	K	$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
漓江水	7.49	134.9	20.37	1.52	—	0.05	2.60	1.29	57.81	3.92	4.76	10.29
北海海水	7.94	41 700	340.4	1 056	0.20	—	6 509	222	119.59	1478	—	2 114
雁山地下水	7.63	365	67.22	6.70	0.01	—	2.56	0.40	227.18	4.88	5.53	17.64
丫吉地下水	7.86	335	61.87	3.50	0.01	0.03	1.44	3.26	200.04	3.28	3.90	12.51

1.2 实验方法

溶解实验在室温环境下进行(空调设定为 25°C),将 10 g 方解石样品置于一系列 5 L 聚酯瓶(PET)中,每个瓶中分别加入 5 L 不同性质的初始溶液。其中,纯净水、空气饱和纯净水、 CO_2 饱和纯净水中的溶解设置了重复平行实验。在溶解时间为 1、3、6、12、24、48、72、120、240、360、480、720、960、1200、1440、1680、1920、2160、2640、3360 和 4080 h 时,分别从上述聚酯瓶中取出上清液进行分析,并对水的温度、pH(pHS-3E, 上海雷磁)、电导率(HQ40d, HACH 便携式检测仪)进行测定。每次取 100 mL 上清液,取其中 20 mL 溶液,利用 $0.22 \mu\text{m}$ 针式滤膜过滤器过滤至 20 mL 离心管中,用于金属阳离子测定;使用移液枪移取 5 mL 溶液用于 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 测定;余下 75 mL 溶液用于 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的测定。每次完成取样和相应液相指标测定后,将 PET 瓶密封并手动摇匀,使固相粉末与水溶液充分混合后静置样品待下次取样。液相中金属离子使用 ICP-OES 进行分析, Cl^- 、

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定使用离子色谱仪(IC, ICS-2100, 美国戴安)进行, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的浓度使用电位滴定仪(888 Titrando, 瑞士万通)进行测定。在溶解 4080 h 后,用长柄塑料药勺将方解石样品从瓶中取出,用超纯水和乙醇洗净,在 90°C 下干燥 24 h,然后用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert3 Powder, 荷兰帕纳科公司)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-7900F, 日本电子株式会社)表征,比较分析其溶解前后的变化。

2 结果与分析

2.1 天然方解石表征

2.1.1 化学组分分析

实验所用天然方解石的化学组分主要为 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{CO}_3$, 与扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)分析计算结果一致,此外还含有微量的 Mg ($0.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Sr ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Ni ($0.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Cd ($0.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Co (0.06

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $\text{Pb}(0.02\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 、 $\text{Cu}(0.01\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 、 $\text{Na}(1.50\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和 $\text{K}(0.83\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 等元素。

2.1.2 XRD 分析

本实验所使用的方解石的 XRD 峰值位置和相对强度与 JCPDS 标准卡号 01-086-2334(方解石)的图谱一致(图 1),属三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$,晶格参数为 $a=b=4.998\text{\AA}$ 和 $c=17.061\text{\AA}$ 。其中,在(104)晶面($2\theta=29.42^\circ$)处的特征峰明显,且(012)、(006)、(110)、(113)、(202)、(024)、(018)、(116)、(122)、(214)、(208)、(300)和(128)等晶面处的 d 值也与标准值吻合。在水中溶解 4 080 h 后,方解石样品的衍射峰位置和相对强度未发生显著变化,表明其晶体结构未发生改变(图 1),同时在溶解过程中也未观察到新的矿物相。

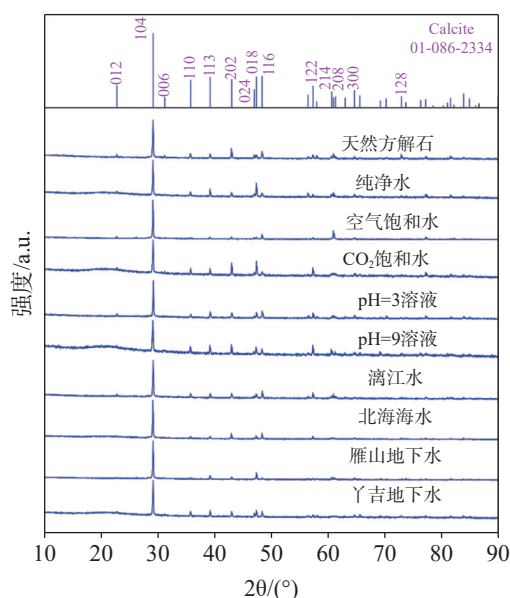


图 1 方解石在不同水溶液中溶解前和溶解 4 080 h 后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of calcite before and after dissolution in different types of water for 4,080 h

2.1.3 SEM-EDS 分析

方解石属于三方晶系,晶体呈菱面体,集合体呈淡黄晶簇,质地较脆。由 EDS 面扫描分析计算结果可知,方解石中 CaCO_3 的纯度很高,未检出 Fe、Ca、Mg、Mn 等其他元素。在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH 3 和 pH 9 的溶液、漓江水、桂林丫吉地下水中溶解 4 080 h 后,方解石的结晶状况和形貌未发生显著变化,同时未检测到其他组分(图 2)。

而在广西北海海水、雁山校区地下水中溶解 4 080 h 后,方解石的 EDS 面扫描分析计算结果分别为 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})\text{CO}_3$ 和 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})\text{CO}_3$ 。其中, Mg 的含量略有增加,这与海水($1\,056\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、地下水($6.70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中 Mg 的含量较高有关。

2.2 方解石在水中的溶解

2.2.1 pH 随时间的变化

pH 是影响矿物在水中溶解的最关键因素之一。方解石在纯净水和空气饱和水中溶解时, pH 随着溶解时间的增加而迅速升高,在 3 h 后从 6.20 升高到 9.65~9.68,然后缓慢降低并趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时 pH 为 8.30~8.40(图 3);在 CO_2 饱和水中溶解时, pH 随着溶解时间的增加而缓慢升高,在 480 h 后从 5.16 升高到 8.40~8.42,然后缓慢降低并趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时 pH 为 8.08~8.17;在初始 pH=3 的溶液中溶解时, pH 随着溶解时间的增加开始时呈现缓慢升高,在溶解 360 h 后趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时 pH 为 8.06;在初始 pH=9 的溶液中溶解时, pH 随着溶解时间的增加而迅速升高,在 1 h 后升高到 9.71,然后缓慢降低并趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时 pH 为 8.31。

在漓江水和地下水中溶解时, pH 随着溶解时间的增加而逐渐升高,并趋于平衡或稳定状态;在海水中溶解时, pH 随着溶解时间的增加而逐渐降低,在 360 h 后从 7.94 减至 7.72,然后又缓慢升高,并趋于平衡或稳定状态。总体上,在溶解 4 080 h 后,天然水中 pH 为河水(10.31)>海水(8.80)>地下水(8.03~8.28)。

2.2.2 水中 Ca 浓度随时间的变化

方解石在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH=3 的溶液和初始 pH=9 的溶液中溶解时, Ca 浓度随着溶解时间的增加呈现缓慢升高,在溶解 2 640 h 后趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时分别达到 $0.444\,4\sim 0.469\,6\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.402\,0\sim 0.415\,4\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.573\,9\sim 0.659\,7\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.098\,1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.448\,9\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3)。

在漓江水中溶解时, Ca 浓度随着溶解时间的增加呈现缓慢升高,在溶解 1 200 h 后达到 $0.646\,2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,然后呈现缓慢降低,溶解实验结束时降至

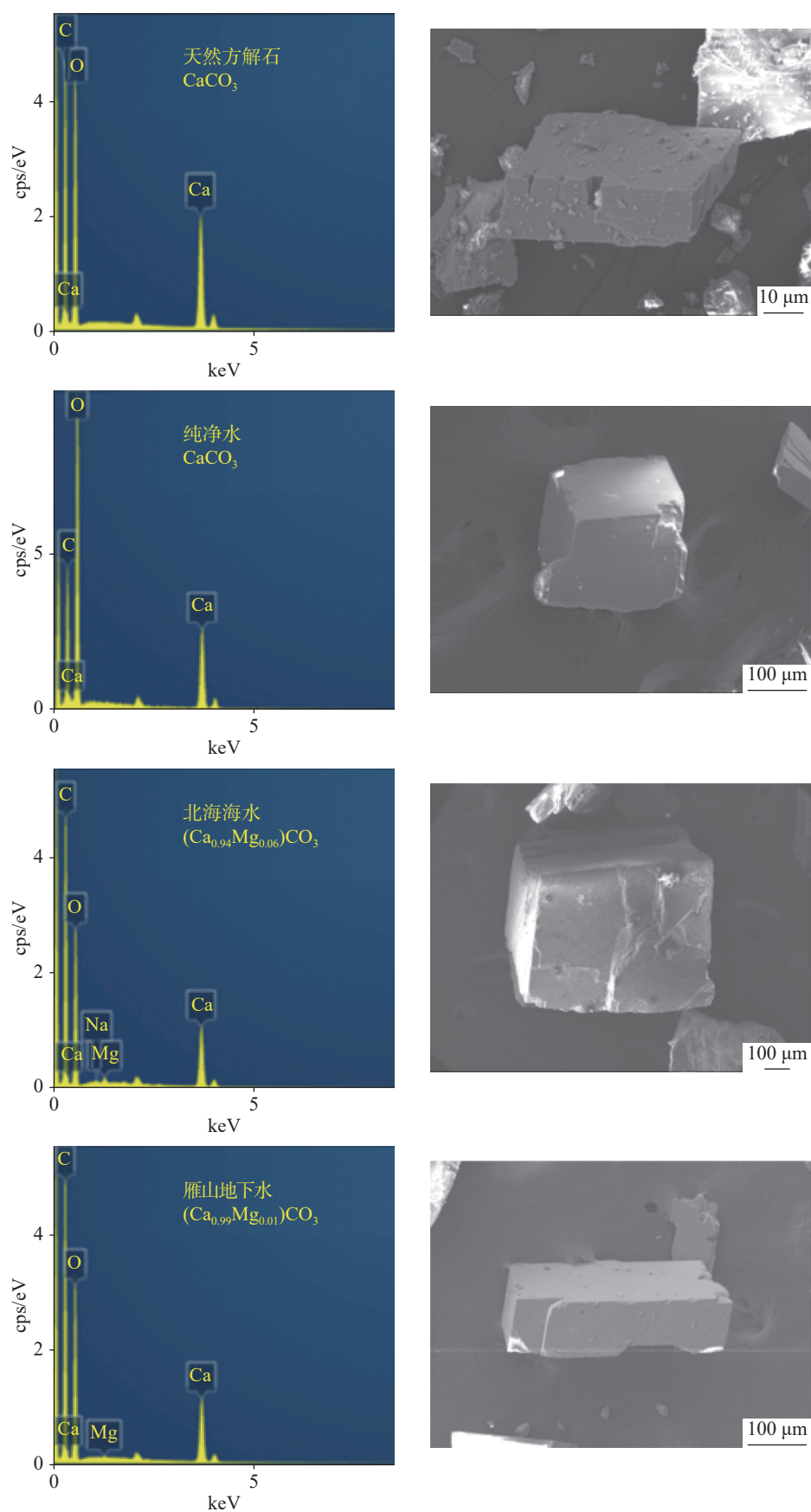


图 2 方解石在不同水溶液中溶解前和溶解 4 080 h 后的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of calcite before and after dissolution in different types of water for 4,080 h

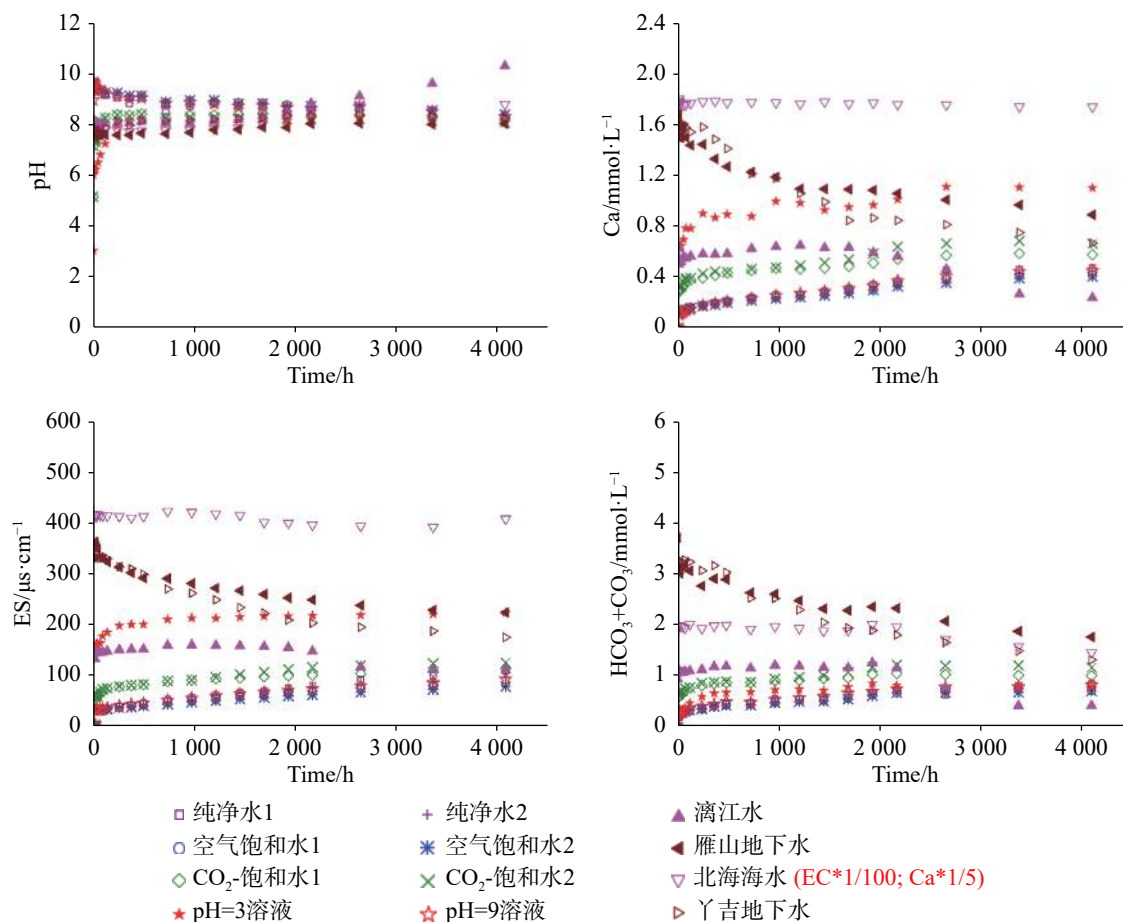


图 3 方解石在不同水溶液中溶解时液相的变化

Fig. 3 Aqueous variation during the dissolution of calcite in different types of water

$0.236\ 0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在广西北海海水中溶解时, Ca 浓度随着溶解时间的增加, 从开始时的 $8.993\ 7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 缓慢降至溶解实验结束时的 $8.679\ 3\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在桂林理工大学雁山校区地下水和桂林丫吉试验场地下水中溶解时, Ca 浓度随着溶解时间的增加而呈现明显的降低, 即分别从开始时的 $1.667\ 2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.599\ 6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至溶解实验结束时的 $0.886\ 8\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.663\ 2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。总体上, 在溶解 $4\ 080\ \text{h}$ 后, Ca 在天然水中浓度顺序为海水>地下水>河水。

2.2.3 水中碳酸氢根+碳酸根总浓度随时间的变化

方解石在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH=3 的溶液和初始 pH=9 的溶液中溶解时, HCO_3+CO_3 总浓度随着溶解时间的增加开始时呈现缓慢升高, 在溶解 $2\ 640\ \text{h}$ 后趋于平衡或稳定状态, 溶解实验结束时分别达到 $0.798\ 6\sim 0.851\ 0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.714\ 2\sim 0.734\ 6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.014\ 6\sim 1.173\ 3\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.797\ 0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.830\ 5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3)。

在漓江水中溶解时, HCO_3+CO_3 总浓度随着溶解时间的增加呈现缓慢升高, 在溶解 $1\ 920\ \text{h}$ 后达到 $1.265\ 8\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后逐渐降低, 溶解实验结束时达到 $0.427\ 9\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在广西北海海水中溶解时, HCO_3+CO_3 总浓度在开始阶段变化不明显, 但在溶解 $1\ 920\ \text{h}$ 后, 缓慢降至溶解实验结束时的 $1.467\ 3\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在桂林理工大学雁山校区地下水和桂林丫吉试验场地下水中溶解时, HCO_3+CO_3 总浓度随着溶解时间的增加而呈现明显的降低, 即分别从开始时的 $3.084\ 6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.079\ 4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至溶解实验结束时的 $1.774\ 7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.324\ 9\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。总体上, 在溶解 $4\ 080\ \text{h}$ 后, HCO_3+CO_3 总浓度在天然水中的大小顺序为地下水>海水>河水。

2.2.4 电导率 (EC) 和水中其他组分浓度随时间的变化

水溶液的电导率 (EC) 和总固体溶解量成正比。方解石在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH=3 的溶液和初始 pH=9 的溶液中溶解时, EC 随着

溶解时间的增加呈现缓慢升高,在溶解 2 640 h 后趋于平衡或稳定状态,溶解实验结束时分别达到 $97.9\sim 111.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $86.5\sim 80.6\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $115.8\sim 127.9\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $226.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $95.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图 3)。

在漓江水中溶解时,EC 随着溶解时间的增加呈现缓慢升高,在溶解 960 h 后达到 $162.1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,然后呈现缓慢降低,溶解实验结束时降至 $113.1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;在广西北海海水中溶解时,EC 稍有变化但不明显;在桂林理工大学雁山校区地下水和桂林丫吉试验场地下水中溶解时,EC 随着溶解时间的增加而呈现缓慢降低,即分别从开始时的 $365.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $335.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降至溶解实验结束时的 $226.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $177.3\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

在纯净水、空气饱和水和 CO_2 饱和水中溶解时,水中 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等组分的浓度,随着溶解时间的增加呈现缓慢升高,溶解实验结束时浓度分别为 $0.034\sim 0.145\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.016\sim 0.021\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.001\sim 0.005\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.054\sim 0.173\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.035\sim 0.049\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

尽管方解石含有 Fe、Pb、Sr、Cu、Co、Ni、Cd 等其他元素,但在水中溶出的量非常低。

3 讨 论

3.1 饱和指数 (SI) 随时间的变化

通过 PHREEQC 软件^[14] 计算了方解石溶解过程中矿物的饱和指数 (Saturation Index, SI),以定性地预测水中碳酸盐矿物沉淀或溶解的趋势。结果表明,方解石在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH 值分别为 3 和 9 的溶液中溶解 2 640~4 080 h 时,水溶液相对于所有可能出现的矿物均处于不饱和状态,不会沉淀形成文石 ($\text{SI}=-0.09\sim -0.30$)、白云石 ($\text{SI}=-2.03\sim -3.79$) 和菱镁矿 ($\text{SI}=-3.00\sim -4.77$) 等碳酸盐矿物。

漓江水相对于方解石、文石、白云石和菱镁矿处于不饱和状态。方解石在漓江水中溶解时,江水相对于方解石、文石和白云石的 SI 随着溶解时间的增加总体上呈现缓慢升高,且分别在溶解 1 680 h、1 920 h 和 2 160 h 后,达到饱和或过饱和状态,江水中 Ca 和 Mg 的浓度开始降低,说明可能出现方解石、文石和白云石相的沉淀析出(图 4)。

方解石在广西北海海水中溶解时,海水相对于

方解石、文石、白云石和菱镁矿一直处于饱和状态或过饱和状态,并且 SI 随着溶解时间的增加在开始阶段呈现缓慢降低,720 h 后又呈现缓慢升高,在溶解 2 640 h 时 SI 分别达到 $0.84\sim 1.06$ 、 $0.65\sim 0.88$ 、 $2.40\sim 2.95$ 和 $0.60\sim 0.76$ (图 4)。

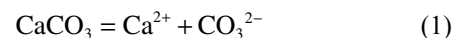
方解石在雁山地下水中溶解时,地下水相对于方解石和文石一直处于过饱和状态或饱和状态,而相对于白云石和菱镁矿一直处于饱和状态或不饱和状态,并且 SI 随着溶解时间的增加在开始阶段呈现缓慢降低,720 h 后又呈现缓慢升高,在溶解 2 640 h 时 SI 分别达到 $0.14\sim 0.22$ 、 $-0.06\sim 0.02$ 、 $-0.25\sim 0.03$ 和 $-1.36\sim -1.26$ (图 4)。

方解石在丫吉地下水中溶解时,地下水相对于方解石和文石一直处于过饱和状态或饱和状态,而相对于白云石和菱镁矿一直处于饱和状态或不饱和状态,并且 SI 随着溶解时间的增加在开始阶段呈现缓慢降低,12~48 h 后呈现缓慢升高,480 h 后又呈现缓慢降低并趋于稳定,在溶解 2 640 h 时 SI 分别达到 $0.20\sim 0.35$ 、 $0.02\sim 0.15$ 、 $-0.17\sim -0.04$ 和 $-1.50\sim -1.32$ (图 4)。

3.2 方解石的基本物理化学参数计算

3.2.1 溶度积计算

对方解石(CaCO_3)溶解过程中不同溶解时间点的溶液进行浓度分析,根据溶液中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的活度系数计算方解石的离子活度积(IAP)或溶度积(K_{sp}),方解石在水中溶解反应可以用方程式(1)表达。



则方解石的 IAP 可按式计算:

$$\text{IAP} = \{\text{Ca}^{2+}\} \times \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad (2)$$

式中: {} 中为组分的离子活度。

溶解平衡时, $K_{\text{sp}} = \text{IAP}$ 。首先,通过 PHREEQC 程序计算 $\{\text{Ca}^{2+}\}$ 和 $\{\text{CO}_3^{2-}\}$ 。计算过程中,活度系数计算时采用扩展的德拜—休格尔方程式或 Pitzer 方程式^[14]。溶液中钙的主要存在形态包括 Ca^{2+} 、 CaOH^+ 、 CaHCO_3^+ 、 CaCO_3^0 、 CaSO_4^0 和 CaNO_3^+ 等;碳的主要存在形态为 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3^0 、 CaHCO_3^+ 、 CaCO_3^0 、 MgHCO_3^+ 、 MgCO_3^0 、 NaHCO_3^0 、 NaCO_3^- 、 SrHCO_3^+ 、 SrCO_3^0 和 MnHCO_3^+ 等。这些存在形态的基本物理化学性质参数,主要来源于 PHREEQC 中自带的 minteq.v4.dat 热力学数据库^[14-15]。然后,利用公式(2)计算出方解石的离子活度积(IAP)。在纯净水、空气

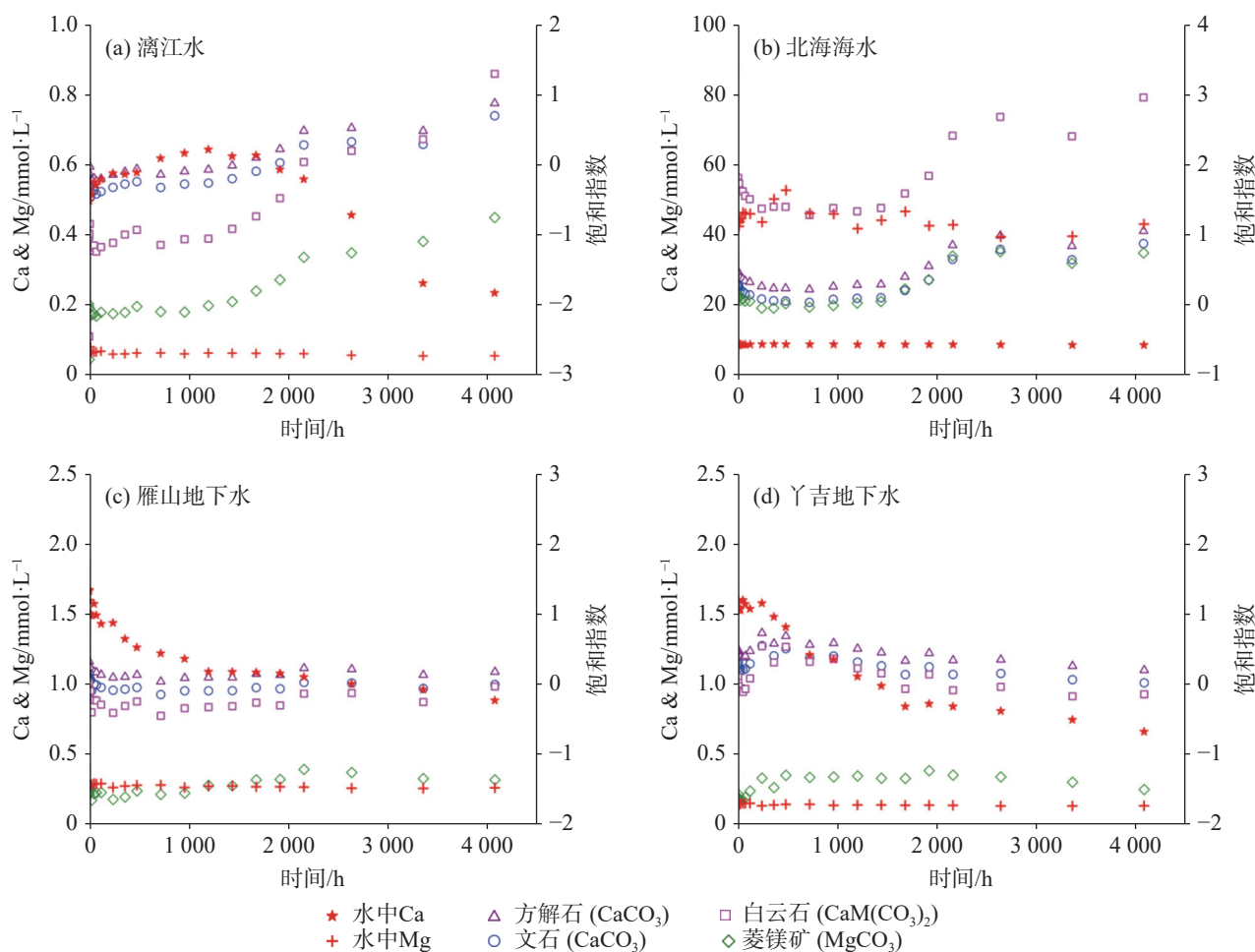


图 4 方解石在天然水中溶解时 Ca 和 Mg 浓度与碳酸盐矿物饱和指数的关系

Fig. 4 Relation between Ca and Mg concentrations and saturation indexes of carbonate minerals during the dissolution of calcite in types of natural water

饱和水、 CO_2 饱和水、初始 pH 分别为 3 和 9 的溶液中溶解 2 640 h 后, 方解石的离子活度积(IAP)分别为 $10^{-8.48 \pm 0.08} \sim 10^{-8.48 \pm 0.13}$ 、 $10^{-8.46 \pm 0.05} \sim 10^{-8.47 \pm 0.08}$ 、 $10^{-8.50 \pm 0.10} \sim 10^{-8.51 \pm 0.11}$ 、 $10^{-8.46 \pm 0.09}$ 和 $10^{-8.46 \pm 0.13}$ 。 $\log_{-}\text{IAP}$ 的变化 $< 2\%$, 表明溶解达到平衡或稳定状态, 溶解达到 2 640 h、3 360 h 和 4 080 h 时的 IAP 与 K_{sp} 相等; 在纯净水、空气饱和水、 CO_2 饱和水中溶解的重复实验结果一致(表 2)。

方解石(CaCO_3) 在纯净水中溶解时溶度积(K_{sp}) $10^{-8.48 \pm 0.08} \sim 10^{-8.48 \pm 0.13}$ (表 2), 稍低于绝大部分文献值, 如 $10^{-7.90[16]}$ 、 $10^{-8.03[17]}$ 、 $10^{-8.30[18]}$ 、 $10^{-8.305[19]}$ 、 $10^{-8.31[20]}$ 、 $10^{-8.33[21]}$ 、 $10^{-8.40[22]}$ 、 $10^{-8.46 \pm 0.03[23]}$ 、 $10^{-8.47[24]}$, 稍高于 $10^{-8.58[25]}$; 但与 minteq.v4.dat 数据库^[15] 和 phreeqc.dat 数据库^[15,26] 给出的 $10^{-8.48}$ 一致。

3.2.2 吉布斯生成自由能计算

方解石(CaCO_3) 溶解反应的吉布斯自由能(ΔG_r°)

取决于其溶度积(K_{sp}):

$$\Delta G_r^\circ = -5.708 \log_{-} K_{\text{sp}} \quad (3)$$

溶解反应的 ΔG_r° 也可以用下面的公式表示:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ [\text{Ca}^{2+}] + \Delta G_f^\circ [\text{CO}_3^{2-}] - \Delta G_f^\circ [\text{CaCO}_3] \quad (4)$$

整理得

$$\Delta G_f^\circ [\text{CaCO}_3] = \Delta G_f^\circ [\text{Ca}^{2+}] + \Delta G_f^\circ [\text{CO}_3^{2-}] - \Delta G_r^\circ \quad (5)$$

查阅文献可知: $\Delta G_f^\circ [\text{Ca}^{2+}] = -553.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta G_f^\circ [\text{CO}_3^{2-}] = -527.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[27]}$ 。并结合求得的溶度积(K_{sp}), 代入公式(5)可计算得出方解石(CaCO_3) 的吉布斯生成自由能 $\Delta G_f^\circ [\text{CaCO}_3]$ (表 2)。

方解石(CaCO_3) 在纯净水中溶解时溶度积(K_{sp}) $10^{-8.48 \pm 0.08} \sim 10^{-8.48 \pm 0.13}$, 吉布斯生成自由能 $\Delta G_f^\circ [\text{CaCO}_3]$ 为 $-1 129.82 \pm 0.51 \sim -1 129.87 \pm 0.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 2), 稍低于绝大部分文献值, 如 $-1 128.0 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[28]}$ 、 $-1 128.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[29]}$ 、 $-1 128.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[30]}$ 、 $-1 128.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[26,31]}$ 、 $-1 128.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[32]}$ 、 $-1 128.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[33]}$ 、 $-1 128.84$

表 2 方解石 (CaCO_3) 在不同水环境中的溶解 (25 °C)
Table 2 Dissolution of calcite (CaCO_3) in different types of water at 25 °C

样品号	溶解时间 / h	pH	浓度 / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$		$\log_IAP$ ($\approx \log_K_{sp}$)	$\log_IAP$ 平均值	$\Delta G_f^\circ /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔG_f° 平均值 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
			Ca	$\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$				
纯净水1	2 640	8.64	0.452 1	0.640 0	-8.42	-8.48	-1 129.52	-1 129.82
	3 360	8.51	0.457 4	0.818 6	-8.44	± 0.08	-1 129.60	± 0.51
	4 080	8.30	0.469 6	0.851 0	-8.56		-1 130.33	
纯净水2	2 640	8.68	0.425 9	0.736 7	-8.35	-8.48	-1 129.11	-1 129.87
	3 360	8.50	0.426 7	0.761 8	-8.50	± 0.13	-1 129.96	± 0.76
	4 080	8.31	0.444 4	0.798 6	-8.60		-1 130.53	
空气饱和水1	2 640	8.38	0.380 5	0.712 7	-8.39	-8.47	-1 129.31	-1 129.78
	3 360	8.27	0.407 0	0.737 3	-8.48	± 0.08	-1 129.86	± 0.47
	4 080	8.17	0.415 4	0.734 6	-8.54		-1 130.18	
空气饱和水2	2 640	8.23	0.352 8	0.681 5	-8.41	-8.46	-1 129.45	-1 129.74
	3 360	8.16	0.388 2	0.684 5	-8.46	± 0.05	-1 129.73	± 0.30
	4 080	8.08	0.402 0	0.714 2	-8.51		-1 130.04	
CO_2 饱和水1	2 640	8.68	0.568 1	1.037 3	-8.41	-8.50	-1 129.44	-1 129.94
	3 360	8.56	0.583 4	1.020 8	-8.48	± 0.10	-1 129.82	± 0.61
	4 080	8.37	0.573 9	1.014 6	-8.60		-1 130.55	
CO_2 饱和水2	2 640	8.74	0.661 7	1.208 9	-8.40	-8.51	-1 129.40	-1 130.03
	3 360	8.55	0.681 4	1.217 1	-8.53	± 0.11	-1 130.15	± 0.63
	4 080	8.40	0.659 7	1.173 3	-8.60		-1 130.53	
pH=3溶液	2 640	8.25	1.107 3	0.805 6	-8.37	-8.46	-1 129.23	-1 129.74
	3 360	8.11	1.103 3	0.796 9	-8.50	± 0.09	-1 129.98	± 0.51
	4 080	8.06	1.098 1	0.797 0	-8.51		-1 130.01	
pH=9溶液	2 640	8.70	0.404 7	0.785 5	-8.33	-8.46	-1 128.99	-1 129.73
	3 360	8.51	0.438 9	0.797 3	-8.46	± 0.13	-1 129.75	± 0.74
	4 080	8.31	0.448 9	0.830 5	-8.58		-1 130.43	
桂林漓江水	2 640	8.73	0.459 1	0.783 8	-7.90	-7.81		
	3 360	8.59	0.263 7	0.423 0	-7.95	± 0.22		
	4 080	8.80	0.236 0	0.427 9	-7.59			
广西北海海水	2 640	9.12	8.759 2	1.730 7	-7.45	-7.50		
	3 360	9.62	8.683 1	1.584 3	-7.61	± 0.11		
	4 080	10.31	8.679 3	1.467 3	-7.43			
雁山校区地下水	2 640	8.05	1.004 8	2.085 0	-8.23	-8.28		
	3 360	8.01	0.964 1	1.886 9	-8.31	± 0.05		
	4 080	8.03	0.886 8	1.774 7	-8.30			
桂林丫吉地下水	2 640	8.35	0.809 7	1.668 4	-8.10	-8.19		
	3 360	8.32	0.747 5	1.498 8	-8.19	± 0.09		
	4 080	8.28	0.663 2	1.324 9	-8.28			

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[34]、-1 128.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[35-37]、-1 128.81 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[38]、
-1 128.93 $\pm 0.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[39]、-1 129.127 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[40]、
-1 129.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[41]，但稍高于-1 130.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[42]、
-1 130.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[43]、-1 130.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[44]、-1 234.62
 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[45]。

方解石的溶度积(K_{sp}) $10^{-8.48}$ 高于菱锰矿($10^{-10.58}$)、
菱镉矿(10^{-12})、菱钴矿($10^{-9.98}$)和菱锌矿 10^{-10} ^[14-15]，可
见利用碳酸盐沉淀固定土壤和水体中的 Mn、Cd、Co、
Zn 等重金属离子，可以有效地降低它们环境中的
迁移能力和生物有效性。

4 结 论

(1)方解石在纯净水、空气饱和水、CO₂饱和水、初始 pH=3 的溶液和初始 pH=9 的溶液中溶解时,其化学组成和晶体结构未出现显著变化,Ca 浓度随着溶解时间的增加呈现缓慢升高并趋于稳定,在溶解 4 080 h 后分别达到 0.444 4~0.469 6 mmol·L⁻¹、0.402 0~0.415 4 mmol·L⁻¹、0.573 9~0.659 7 mmol·L⁻¹、1.098 1 mmol·L⁻¹ 和 0.448 9 mmol·L⁻¹。在纯净水、空气饱和水、CO₂饱和水、pH=3 和 9 的溶液中溶解平衡时,方解石的 K_{sp} 分别为 $10^{-8.48\pm0.08}$ ~ $10^{-8.48\pm0.13}$ 、 $10^{-8.46\pm0.05}$ ~ $10^{-8.47\pm0.08}$ 、 $10^{-8.50\pm0.10}$ ~ $10^{-8.51\pm0.11}$ 、 $10^{-8.46\pm0.09}$ 和 $10^{-8.46\pm0.13}$;

(2)在天然水中的溶解时,桂林漓江水相对于方解石、文石和白云石的饱和指数随着溶解时间的增加总体上呈现缓慢升高,在达到饱和或过饱和状态后,江水中 Ca 和 Mg 的浓度开始下降;广西北海海水、桂林雁山和丫吉地下水相对于方解石、文石和白云石一直处于过饱和状态或饱和状态。

本实验为不同水化学组分下方解石的溶解实验,研究结果说明了方解石在不同水体中的溶解过程存在显著差别,计算得出的有关方解石的热力学数据可为岩溶地质作用的地球化学模拟提供理论依据。

参考文献

- [1] 莫春梦,黄芬,胡晓农,曹建华,辛胜林,张连凯.硫酸和硝酸对桂林毛村碳酸盐岩溶蚀的室内模拟[J].中国岩溶,2021,40(4):608-616.
MO Chunmeng, HUANG Fen, HU Xiaonong, CAO Jianhua, XIN Shenglin, ZHANG Liankai. Laboratory simulation of the dissolution of carbonate rocks sampled from Maocun, Guilin by sulfuric acid and nitric acid[J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(4): 608-616.
- [2] 吴水木,翁全南,唐孝谦.桂林市岩溶地下水对酸、碱的缓冲作用[J].广西地质,1991,4(4):69-73.
WU Shuimu, WENG Quannan, TANG Xiaoqian. The buffering process of karst underground water to acid and alkali in Guilin City[J]. Geology of Guangxi, 1991, 4(4): 69-73.
- [3] 曹建华,潘根兴,袁道先.柠檬酸对石灰岩溶蚀动力模拟及岩溶意义[J].中国岩溶,2001,20(1):1-4.
CAO Jianhua, PAN Genxing, YUAN Daoxian. Simulation experiment on dissolution of calcite by citric and its karst importance[J]. Carsologica Sinica, 2001, 20(1): 1-4.
- [4] 闫志为.硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J].中国岩溶,2008,27(1):26-33.
- [5] 唐伟.外源水对碳酸盐岩溶蚀速率与碳汇效应影响研究:以毛村地下河流域为例[D].重庆:西南大学,2011.
TANG Wei. A study on allogenic water for carbonate dissolution rate and karst carbon sink: An example from the Maocun subterranean river of Guilin[D]. Chongqing: Southwest University, 2011.
- [6] 于爽,严毅萍,张春来,王翱宇,刘齐,李幼玲.酸雨对碳酸盐岩溶蚀速率影响的试验研究[J].桂林理工大学学报,2011,31(4):539-544.
YU Shi, YAN Yiping, ZHANG Chunlai, WANG Xiangyu, LIU Qi, LI Youling. Experimental study on carbonate dissolution rate influenced by acid rain[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2011, 31(4): 539-544.
- [7] 王晤岩,李清光.淡水碳酸盐湖泊中CaCO₃-CO₃²⁻-HCO₃⁻-CO₂化学平衡对CO₂的缓冲作用:以贵州百花湖为例[J].中国岩溶,2021,40(4):572-579.
WANG Wuyan, LI Qingguang. Buffering effect of chemical equilibrium of CaCO₃-CO₃²⁻-HCO₃⁻-CO₂ on CO₂ in freshwater carbonate lake: A case study of Baihua lake, Guizhou[J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(4): 572-579.
- [8] Jones A P, Genge M, Carmody L. Carbonate melts and carbonatites[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 289-322.
- [9] Hazen R M, Downs R T, Jones A P. Carbon mineralogy and crystal chemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 7-46.
- [10] Bech J, Abreu M M, Chon H-T, Roca N. Remediation of potentially toxic elements in contaminated soils[C]. PHEs, Environment and Human Health. Dordrecht: Springer, 2014, 253-308.
- [11] 王茂林,吴世军,杨永强,陈繁荣.微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J].环境科学研究,2018,31(2):206-214.
WANG Maolin, WU Shijun, YANG Yongqiang, CHEN Fanrong. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: A review[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(2): 206-214.
- [12] Reeder R J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1983, 11(1): 1-47.
- [13] Andersson M P, Sakuma H, Stipp S L S. Strontium, nickel, cadmium, and lead substitution into calcite, studied by density functional theory[J]. Langmuir, 2014, 30(21): 6129-6133.
- [14] Parkhurst D L, Appelo C A J. Description of input and examples for PHREEQC version 3, A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. Denver, Colorado: U. S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 2013.
- [15] Allison J D, Brown D S, Novo-Gradac, K J. MINTEQA2/

- PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual[R]. Athens, Georgia: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, 1991.
- [16] Stieglitz J. The relations of equilibrium between the carbon dioxide of the atmosphere and calcium sulphate, calcium carbonate and calcium bicarbonate in water solutions in contact with it[J]. Carnegie Institute Publication, 1909, 107: 235-264.
- [17] McCoy H N, Smith H J. Equilibrium between alkali-earth carbonates, carbon dioxide and water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1911, 33(4): 468-473.
- [18] Garrels R M, Christ C L. Solutions, minerals, and equilibria[M]. New York: Harper and Row, 1965.
- [19] Meng Z, Seinfeld J H, Saxena P, Kim Y P. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, 23(2): 131-154.
- [20] Nakayama F S. Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO_3 solutions[J]. *Soil Science*, 1968, 106(6): 429-434.
- [21] Latimer W M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions[M]. Englewood Cliffs, New York: Prentice Hall, 1952.
- [22] Langmuir D. The Gibbs free energies of substances in the system $\text{Fe-O}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ at 25°C [R]. Washington: U. S. Geological Survey, Professional Paper 650-B, 1969.
- [23] Millero F J, Milne P J, Thurmond V L. The solubility of calcite, strontianite and witherite in NaCl solutions at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(5): 1141-1143.
- [24] Jacobson R L, Langmuir D. Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(2): 301-318.
- [25] Jensen D L, Boddum J K, Tjell J C, Christensen T H. The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(4): 503-511.
- [26] Plummer L N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90°C , and an evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(6): 1011-1040.
- [27] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [28] La Iglesia A, Félix J F. Estimation of thermodynamic properties of mineral carbonates at high and low temperatures from the sum of polyhedral contributions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(19): 3983-3991.
- [29] Naumov G B, Ryzhenko B N, Khodakovskiy I L. Handbook of thermodynamic data[R]. Washington: U. S. Geological Survey, Report USGS-WRD-74-001, 1974.
- [30] Garrels R M, Thompson M E, Siever R. Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure[J]. *American Journal of Science*, 1960, 258(6): 402-418.
- [31] Robie R A, Hemingway B S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures[R]. Washington: U. S. Geological Survey Bulletin 2131, 1995.
- [32] Zhuk N P. Thermodynamic constants of sulfates, carbonates, chromates, bromates, iodates, oxalates, and other salts slightly soluble in water[J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1954, 28: 1690-1697.
- [33] Rossini F D, Wagman D D, Evans W H, Levin S, Jaffe I. Selected values of chemical thermodynamical properties[R]. Washington, DC: NBS Circular 500, 1952.
- [34] Parker V B, Wagman D D, Evans W H. Selected values of chemical thermodynamic properties: Tables for alkaline earth elements (elements 92 through 97 in the standard order of arrangement)[R]. Washington: National Bureau of Standards, NBS Technical Note 270-6, 1971.
- [35] Robie R A, Hemingway B S, Fisher J R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pa) pressure and at higher temperatures[R]. Washington: U. S. Geological Survey Bulletin 1452, 1978.
- [36] Wagman D D, Evans W H, Parker V B, Handhalow R, Schumm I, Bailey S M, Churney K L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1982, 11(suppl.2): 1-392.
- [37] Sangameshwar S R, Barnes H L. Supergene processes in zinc-lead-silver sulfide ores in carbonates[J]. *Economic Geology*, 1983, 78(7): 1379-1397.
- [38] Holland T J B, Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 1998, 16(3): 309-343.
- [39] Robie R A. Thermodynamic properties of minerals[R]. Washington: U. S. Geological Survey Open File Report TEI-816, 1962.
- [40] Hummel W, Berner U, Curti E, Pearson F J, Thoenen T. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01[J]. *Radiochimica Acta*, 2002, 90(9-11): 805-813.
- [41] Harvie C E, Møller N, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The $\text{Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO}_4\text{-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system to high ionic strengths at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 723-751.
- [42] Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt, Bird D K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals[J]. *American Journal of Science*, 1978, 278A: 1-229.
- [43] Christ C L, Hostetler P B, Siebert R M. Stabilities of calcite and aragonite[J]. U. S. Geological Survey Journal of Research, 1974, 2(2): 175-184.
- [44] Robinson G R Jr, Haas J L Jr, Schafer C M, Haselton H T Jr. Thermodynamic and thermophysical properties of selected phases in the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$,

and Fe-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ chemical systems, with special emphasis on the properties of basalts and their mineral components[R]. Reston, VA: U. S. Geological Survey Open File Report 83-79,

1982.

[45] Barin I. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.

Dissolution and precipitation of calcite in different water environments

MA Chengyou¹, KANG Zhiqiang¹, ZHANG Lihao², XUAN Huiling³, NONG Peijie³, PAN Shufen³, KONG Qiqi³, ZHU Yinian², ZHU Zongqiang³

(1. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541006, China)

Abstract Dissolution and precipitation of calcite are the basis of various karst geological processes, but the dissolution process and solubility of calcite under different water environmental conditions need to be further studied. In this paper, the dissolution of natural calcite (CaCO₃) was studied in different types of water at room temperature. The analysis of chemical composition and the characterization of X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) showed that when calcite respectively dissolved in pure water, air-saturated water, CO₂-saturated water, the HCl solution of initial pH=3 and the NaOH solution of initial pH=9, both of its chemical composition and crystal structure did not change significantly; the aqueous Ca concentrations increased with time and attained an equilibrium or steady state, respectively reaching the values of 0.444 4-0.469 6 mmol·L⁻¹, 0.402 0-0.415 4 mmol·L⁻¹, 0.573 9-0.659 7 mmol·L⁻¹, 1.098 1 mmol·L⁻¹ and 0.448 9 mmol·L⁻¹, 4,080 hours after dissolution. For the dissolution of calcite in pure water, air-saturated water, CO₂-saturated water and the HCl solution of initial pH=3, the pH values increased with time and reached 8.06-8.40 at the end of test. For the dissolution in the NaOH solution of initial pH=9, the pH values increased rapidly to 9.71 with time, and then decreased slowly to an equilibrium or stable state around 8.31. The calculation results with the PHREEQC software indicated that after the dissolution in pure water, air-saturated water, CO₂-saturated water, the HCl solution of initial pH=3 and the NaOH solution of initial pH=9 for 2,640-4,080 hours, the aqueous solutions were undersaturated with all the possible minerals and did not precipitate to form aragonite (Saturation Index, SI=-0.09~-0.30), dolomite (SI=-2.03~-3.79), magnesite (SI=-3.00~-4.77) and other carbonate minerals. The solubility product (K_{sp}) and the Gibbs free energy of formation (ΔG_f°) for calcite (CaCO₃) were estimated from the dissolution in pure water to be $10^{-8.48\pm0.08}$ - $10^{-8.48\pm0.13}$ and $1,129.82\pm0.51$ - $1,129.87\pm0.76$ kJ·mol⁻¹, respectively. The solubility product (K_{sp}) of calcite ($10^{-8.48}$) is higher than that of rhodochrosite ($10^{-10.58}$), otavite (10^{-12}), spherocobaltite ($10^{-9.98}$) and smithsonite (10^{-10}), indicating that the carbonate precipitation method can be applied to fix heavy metals such as Mn, Cd, Co and Zn in soils and waters, which can effectively reduce their mobility and bioavailability in the environment. After dissolution in the seawater collected from Guangxi Beihai and the groundwater from Guilin Yanshan for 4,080 hours, the surface scanning analysis of Energy Dispersive Spectrometer (EDS) showed that calcite samples contained the components of (Ca_{0.96}Mg_{0.06}) CO₃ and (Ca_{0.99}Mg_{0.01}) CO₃, respectively. The slight increase in Mg content was related to the higher Mg concentration in the seawater (1,056 mg·L⁻¹) and the groundwater (6.70 mg·L⁻¹). In general, after 4,080 hours of dissolution, the pH variation in different types of natural water was listed in the order of river water (10.31) > seawater (8.80) > groundwater (8.03-8.28); the variation of Ca concentrations in different types of natural water was listed in the order of seawater > groundwater > river water; the variation of the total concentrations of HCO₃+CO₃ was in the order of groundwater > seawater > river water. For the dissolution in natural water, Ca and Mg concentrations in the river water collected from Guilin Lijiang River initially increased to a steady state and then decreased; the SI values of calcite, aragonite and dolomite increased slowly with time, and attained a saturated or oversaturated state after 1,680-hour, 1,920-hour and 2,160-hour, respectively. The

(下转第 51 页)

parameters of different functional modules have been monitored by sensors and controlled by PLC, and the functional modules have been organically connected and controlled to meet the requirement of fully automatic karstification tests under different geological environment conditions.

Basic parameters of karstification instrument are listed as follows: (1) simulated groundwater circulation depth of 0-200 m; (2) ambient background temperature of 0-70 °C; (3) CO₂ origins—supergene origin $P_{\text{CO}_2}=0.0$ MPa and endogenous origin $P_{\text{CO}_2}=0.0-2.0$ MPa; (4) different acidity background conditions—pH value is controllable; (5) sedimentation that can be controlled under different flow velocities; (6) sedimentation of the opening degree of karst fissures (can be combined).

However, due to the limitations of time and cost, the instrument can be further improved. For example, in order to improve the preparation efficiency of saturated CO₂ solution, the contact area between CO₂ and water can be increased. A dual solution preparation system can be designed to prepare the solution so that the efficiency of the test can be increased. The maximum safe pressure of this instrument is 2 MPa (water circulation depth of 200 m). If a simulation of a greater water circulation depth is needed, the thickness of stainless-steel materials for solution preparation, dissolution reaction kettle and deposition reactor (meeting the requirements of high-pressure vessel specifications) can be increased, and a pressure pump with a larger pressure rise will be used.

Key words karstification instrument, simulation of karstification process, solution preparation device, karst sedimentary apparatus, geological environment background

(编辑 杨杨张玲)

(上接第 39 页)

decrease in Ca and Mg concentrations of the river water indicated that the precipitation of calcite, aragonite and dolomite might occur. For the dissolution in the seawater collected from Guangxi Beihai, the seawater was always saturated or oversaturated with calcite, aragonite, dolomite and magnesite, and the SI values decreased slowly at the beginning and then increased slowly after 720 hours, and finally respectively reached 0.84-1.06, 0.65-0.88, 2.40-2.95 and 0.60-0.76 after 2,640 hours. For the dissolution in the groundwater collected from Guilin Yanshan, the groundwater was always oversaturated or saturated with calcite and aragonite, while it was always saturated or undersaturated with dolomite and magnesite. The SI values decreased slowly at the beginning, then increased slowly after 720 hours, and finally reached 0.14-0.22, -0.06-0.02, -0.25--0.03 and -1.36--1.26, respectively after 2,640 hours. For the dissolution in the groundwater collected from Guilin Yaji, the groundwater was always oversaturated or saturated with calcite and aragonite, while it was always saturated or undersaturated with dolomite and magnesite. The SI values decreased slowly at the beginning and then increased slowly after 12 to 48 hours, but decreased slightly once again to a steady state after 480 hours and respectively reached 0.20-0.35, 0.02-0.15, -0.17--0.04 and -1.50--1.32 after 2,640 hours. The results further illustrate the significant influence of the water environment on calcite dissolution and can provide a reference for the geochemical simulation of karst geological processes.

Key words calcite, dissolution, solubility product, Gibbs free energy of formation

(编辑 张玲杨杨)