文章编号:1001-4810(2005)01-0001-14

$CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 岩溶系统的平衡化学及其分析^{\circ}

刘再华¹, W. Dreybrodt², 韩 军¹, 李华举¹

(1.中国地质科学院岩溶地质研究所、国土资源部岩溶动力学重点实验室,桂林 541004;2.德国不来梅大学实验物理研究所,不来梅 28359,德国)

摘 要:在介绍了CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统平衡化学的原理后,对平衡化学的 控制因素,包括温度、CO₂ 分压、体系的开放程度、离子强度效应、同离子效应、酸 效应、碱效应、离子对效应进行了分析,并与CaMg(CO₃)₂-CO₂-H₂O 岩溶系统平 衡化学作了对比。结果显示,天然开放的岩溶系统的平衡 pH 值范围为 6.80~ 8.40,在此 pH 值范围内,水中的碳组分主要以HCO₃ 形式存在;与开放系统相比, 在其它条件相同情况下,封闭系统的平衡 pH 值较高,而平衡 [Ca²⁺]和平衡 [HCO₃]较低,特别是在低CO₂ 分压时,两者的差异更明显;在封闭系统条件下,两 种不同的纯CaCO₃-CO₂-H₂O 饱和溶液相混合,将导致溶液对CaCO₃重新具有 侵蚀性;离子强度效应、酸效应和离子对效应使方解石的溶解度增加,而同离子效 应和碱效应使方解石的溶解度降低;与方解石溶解平衡相比,其它条件相同时,白 云石溶解平衡 pH 较高,在温度<70℃时溶解度较大,但在温度>70℃时溶解度较 小。

关键词:CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统;平衡化学;CO₂ 分压;开放系统;封闭系统 中图分类号:P641.3 文献标识码:A

0 引 言

据大量野外水化学监测和室内水化学样品测试 数据的化学热力学计算发现,岩溶系统中排泄区地下 水,特别是泉水的方解石饱和指数近似为0,即泉水相 对于方解石达到化学平衡状态^[1,2]。因此,了解CaCO₃ -CO₂-H₂O 岩溶系统的平衡化学及其影响因子,是 正确认识野外真实岩溶系统的水化学组成特征、动态 变化及其控制机理必不可少的第一步。

1 CaCO₃-CO₂-H₂O 系统的平衡化学

1.1 反应和平衡

天然条件下,在地表和地下发生的石灰岩溶解主 要是由于如下化学反应所致;

 $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$

这 是 一 个 总 反 应 方 程。根 据 Plummer 等 $(1978)^{[3]}$,它由 H_2O-CO_2 系统对方解石表面的三个 不同的溶解反应组成,即:

 $CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

 $CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$

 $CaCO_3 + H_2O {\leftrightarrow} Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O$

从这些方程可以明显看出, $H_2O - CO_2$ 系统与 CaCO₃的反应,受方解石表面的H⁺、HCO₃⁻、CO₃⁻⁻、 H_2CO_3 和Ca²⁺浓度的控制。为了阐明这些化学物质 之间的化学平衡,在考虑任何CaCO₃溶解之前,首先 考虑纯碳酸系统H₂O - CO₂。这个系统的化学反应是:

 $CO_2^g + H_2O \leftrightarrow CO_2^{aq} + H_2O$

这个作用描述了 CO₂ 从气相转换成液相。气相 CO[§] 和液相 CO^{ad} 之间的平衡由下式给出:

$$K_{\rm D} = (\mathrm{CO}_2^{\rm aq}) / (\mathrm{CO}_2^{\rm g}) \tag{1}$$

或用亨利定律表示为:

① 基金项目:本文由国家自然科学基金项目(40372117)和国家重大基础研究前期研究专项(2002CCA05200)资助 第一作者简方数据华(1963-),研究员,博士生导师,水文地质、地球化学和环境地质专业,Eamil: zliu@karst.edu.cn。 收稿日期:2004-10-25

(1a)

 $\mathrm{CO}_{2}^{\mathrm{aq}} = K_{\mathrm{H}} \mathrm{P}_{\mathrm{CO}_{q}}$ 其中圆括号内为相应组分的活度,P_{co。}为二氧化碳分 压。 $K_{\rm H}$ 为亨利常数,它和平衡常数 $K_{\rm D}$ 的关系为:

$$K_{\rm D} = K_{\rm H} R T \tag{1b}$$

这里T 是绝对温度, R 是气体常数。CO₂ 与水反 应形成碳酸:

 $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$

该反应的质量作用方程为:

 $(CO_{2}^{aq}) = K_{0}(H_{2}CO_{3})$ (2)

K₀为平衡常数,下同。

通常定义 $[H_2CO_3^*] = [CO_2^{aq}] + [H_2CO_3],$ 因此方 程(2)可写成:

$$\frac{(\mathrm{CO}_{2}^{\mathrm{aq}})}{(\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*})} = (1 + \frac{1}{K_{0}})^{-1}$$
(2a)
$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3} \, \mathbf{\acute{e}}\mathbf{f}\mathbf{\ddot{s}}\mathbf{g}\mathbf{g}\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{h}^{+}\mathbf{n}\,\mathrm{HCO}_{3}^{-}\,\mathbf{:}$$

 $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$,其质量作用方程为: $\frac{(\mathrm{H}^{+})(\mathrm{HCO}_{3}^{-})}{(\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*})} = K_{1}$ (3)

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = K_1(1+K_0) = K_{H_2CO_3}$$

第二步离解反应是:
HCO_3^- ↔ H^+ + CO_3^{2-},其质量作用方程为:
$$\frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} = K_2$$
(4)

· 最后,水的离解反应的质重作用万程力:

$$(\mathrm{H}^{+})(\mathrm{OH}^{-}) = K_{\mathrm{W}} \tag{5}$$

方程(1)至(5)的质量作用方程中使用的是活度, 活度与浓度之间通过活度系数建立关联。而活度系数 又由离子强度所决定,离子强度定义为.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} Z_i^2 C_i \tag{6}$$

其中 Z_i 是溶液中第i种离子的电荷数, C_i 是其浓 度,单位为mol/L。对于纯水中的 CO_2 溶液,有:

$$I = 0.5([H^+] + [OH^-] + [HCO_3^-] + 4[CO_3^{2-}])$$
(6a)

活度与浓度的关系为:

$$(i) = \gamma_i [i] \tag{7}$$

单个离子的活度系数 γ_i ,通常用下列扩展的 Debye-Huckel 方程来计算:

$$\log r_i = -AZ_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \tag{8}$$

A 和 B 值取决于温度 t(°C): A = 0.4883+8.074 $\times 10^{-4}t$, <u>B=0</u>3241+1.6×10⁻⁴t_oa_i 代表离子半径。 表1列出了岩溶水所遇到的不同离子的离子半径和 由方程(8)计算获得的这些离子的活度系数。从方程 (8)和表1可看出,当 $I \rightarrow 0$ 时, $\gamma_i \rightarrow 1$ 。在自然界中岩溶 水的离子强度远小于0.1,因此,可以放心使用扩展的 Debye-Huckel 理论。对于不带电荷的物质,如CO₂ 和H₂CO₃,其活度系数由下式给出^[4]:

 $\gamma_i = 10^{0.1I} \approx 1$, (如果I < 0.1) (9)

表1 岩溶水中常见离子的活度系数(15℃时)[5]

Tab. 1 Activity coefficient for various ions encountered in karst water at 15 °C

函乙	离子强度					离子半径
西丁	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	$a_i(\text{\AA})$
$\rm H^+$	0.967	0.935	0.915	0.856	0.828	9
Mg^{2+}	0.874	0.760	0.694	0.522	0.450	8
Ca^{2+}	0.872	0.751	0.680	0.489	0.407	6
$\rm CO_3^{2-}$	0.87	0.745	0.669	0.461	0.370	4.5
SO_4^{2-}	0.87	0.743	0.667	0.456	0.363	4
HCO_3^- , Na^+	0.965	0.929	0.904	0.822	0.776	4
OH ⁻ , Cl ⁻	0.965	0.927	0.902	0.815	0.765	3

碳酸 (H_2CO_3) 离解成 HCO₃ 和 CO₃ 受主变量 pH 的控制。这可从以下的推导看出。

 $CO_2 - H_2O$ 系统的总碳为:

$$C_{\mathrm{T}} = [\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*}] + [\mathrm{HCO}_{3}^{-}] + [\mathrm{CO}_{3}^{2-}]$$
 (10)
我们定义以下摩尔分数 α 为:

$$\alpha_{0} = \frac{\left[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*}\right]}{C_{\mathrm{T}}}; \alpha_{1} = \frac{\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]}{C_{\mathrm{T}}}; \alpha_{2} = \frac{\left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]}{C_{\mathrm{T}}} \quad (11)$$

综合这些万程,可以得出:

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{\lfloor \text{HCO}_3^- \rfloor}{\lfloor \text{H}_2 \text{CO}_3^* \rfloor} + \frac{\lfloor \text{CO}_3^{2^-} \rfloor}{\lfloor \text{H}_2 \text{CO}_3^* \rfloor} + 1$$
(12)

利用质量作用方程(3)和(4),并由方程(7)将活 度转换成浓度便可以得出:

$$\alpha_{0} = (1 + \frac{K_{1}}{\gamma_{\mathrm{HCO}_{3}^{-}} \gamma_{\mathrm{H}^{+}} [\mathrm{H}^{+}]} + \frac{K_{1} K_{2}}{\gamma_{\mathrm{H}^{+}}^{2} \gamma_{\mathrm{CO}_{3}^{2}^{-}} [\mathrm{H}^{+}]^{2}})^{-1}$$
(13a)

类似地可以得出:

$$\alpha_1 = (1 + \frac{\gamma_{\mathrm{HCO}_3^-} \gamma_{\mathrm{H}^+} [\mathrm{H}^+]}{K_1} + \frac{\gamma_{\mathrm{HCO}_3^-} K_2}{\gamma_{\mathrm{H}^+} \gamma_{\mathrm{CO}_3^{-}} [\mathrm{H}^+]})^{-1}$$

(13b)

$$\alpha_2 = (1 + \frac{\gamma_{\text{CO}_3^2} \gamma_{\text{H}^+}^2 [\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^2} [\text{H}^+]}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}})^{-1}$$

(13c)

图 1 刻画了稀溶液中(所有 $\gamma = 1$)不同碳组分摩 尔分数($H_2CO_3^*$ 为 α_0 , HCO_3^- 为 α_1 , CO_3^{2-} 为 α_2)与pH 的函数关系题。





由图 1 可见,在 pH < 4.5的区域内,溶液中实际 上不存在 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ,而仅有 $H_2CO_3^*$ (CO_2^{2q} + H_2CO_3),随着 pH 值的增加,碳酸不断离解,形成 HCO_3^- 。因此,在 pH 低于 8.3 时,溶液中实际上没有 CO_3^{2-} 的存在,而当 pH 超过 8.3 时, HCO_3^- 便开始离 解,直到 pH=12 时,仅有 CO_3^{2-} 的存在。

在这里应指出的是上述现象对温度和离子强度 的依赖性很小^[6],因此,图1中以足够的精度代表了 岩溶水的情况。从图1中可以得出一个重要的结论, 即在大多数岩溶水中,CO³⁻的浓度可以忽略不计, 因为天然岩溶水的pH 值很少高于8.3。

如果 $CaCO_3$ 被溶解,溶解物质和固体之间的平 衡受溶度积(K_c)所控制:

 $K_{\rm c} = ({\rm Ca}^{2+})_{\rm eq} ({\rm CO}_3^{2-})_{\rm eq}$ (14)

这里 $(Ca^{2+})_{eq}$ 和 $(CO_3^{2-})_{eq}$ 是平衡时的活度。为了 描述溶液的饱和状态,可以使用如下饱和状态 (Ω) 公 式:

$$\Omega = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K}$$
(15)

当 Ω <1 时的溶液为非饱和状态, Ω =1 时为饱和状态, β Δ >1 时为过饱和状态。

 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 反应形成离子时,相应的 离子对活度与质量作用常数有如下关系:

 $K_{3}(Ca^{2+})(HCO_{3}^{-}) = (CaHCO_{3}^{+})$ $K_{4}(Ca^{2+})(CO_{3}^{2-}) = (CaCO_{3}^{0})$ (16)

对于天然岩溶水,这些物质在所有计算中可以忽 略不计,因此后面讨论时也不在考虑之列。

图 2 至图 7 是 Plummer 和 Busenberg 在 1982 年 做出的关于 $H_2O-CO_2-CaCO_3$ 系统中质量作用常 数与温度**天**新鹤撰验数据。



图 2 亨利常数与温度的关系^[7] (图中实线由表 2 中相应公式计算获得,下同) Fig. 2 Temperature dependence of K_H



图 3 质量作用常数 K_1 与温度的关系^[7] Fig. 3 Temperature dependence of K_1



图 4 质量作用常数 K_2 与温度的关系^[7] Fig. 4 Temperature dependence of K_2



图 5 三种碳酸钙矿物溶度积 K 与温度的关系^[7] Fig. 5 Temperature dependence of the solubility product





Fig. 6 Temperature dependence of $K_{CaHCO_3^+}$



Fig. 7 Temperature dependence of $K_{CaCO_3^0}$

表 2 对上述定义的所有质量作用常数对温度的 依赖关系进行了概括总结。

为了计算电解质系统的平衡,就必须考察溶液的 电中性情况。电中性方程是指所有正电荷之和与所有 负电荷之和相平衡。对于纯H₂O-CO₂-CaCO₃系统, 若忽略离子对,则其电中性方程为:

$$2[Ca^{2+}]+[H^+]=[HCO_3^-]+$$

$$2\lfloor \mathrm{CO}_3^{2-} \rfloor + \lfloor \mathrm{OH}^{-} \rfloor \tag{17}$$

在 pH=4~8.4 之间的区域内,上述方程可简化 (2%误差)为:

$$2[\operatorname{Ca}^{2+}] = [\operatorname{HCO}_3^{-}] \tag{17a}$$

因为从图 1 可看出,当 pH < 8 时, $[CO_3^{--}]$ 远远小 于 $[HCO_3^{--}]$ 。由此,可得出有关岩溶水离子强度的一 个重要结论,即,在纯 CaCO₃ 的水溶液中,离子强度 的计算可以近似为(据方程 6a):

表2 平衡常数与绝对温度的关系

Tab. 2 Temperature dependence of mass action constants

表达式	参考文献
log $K_{\rm H} = 108.3865 + 0.01985076T - 6919.53/T - 40.45154 \log T + 669365/T^2$	[7]
$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339 \log T - 1684915/T^2$	[7]
log $K_2 = -107.8871 - 0.03252849T + 5151.79/T + 38.92561 \log T - 563713.9/T^2$	[7]
$K_0 = 1.7 \times 10^{-4} / K_1$	[8]
$\log K_{\rm w} = 22.801 - 0.010365T - 4787.3/T - 7.1321 \log T$	[9]
$\log K_3 = 1209.12 + 0.31294T - 34765.05/T - 478.782 \log T$	[7]
log $K_4 = -1228.732 - 0.299444T + 35512.75/T + 485.818\log T$	[7]
log 各 舌勁	[7]

(18)

 $I = 3 [Ca^{2+}]$

在白云岩或镁方解石溶解出现镁时,则有:

 $I = 3 ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$ (19)

无疑,这具有很强的实用性,因为可直接利用金 属离子浓度计算出离子强度*I*。因此,在平衡计算时, 一旦已知金属离子浓度,活度系数就不再取决于含碳 的离子组分浓度,从而不必反复计算*I*和相应的活度 系数。

1.2 实现平衡的边界条件^[5]

在自然界中含CO₂的水对方解石的溶解是在各 种不同的边界条件下进行的。

(1)在岩溶含水层饱和带或承压含水层中,不存 在大气和溶液之间的相互作用。因此不产生CO2向溶 液中的质量传输。因此,在方解石的溶解过程中,溶液 中CO2在不断消耗减少。

(2) 在水流和石灰岩以及气相 CO₂ 接触的地方 (如在河流中),CO₂ 在液一气界面的质量传输是充分 有效的,因此,方解石溶解消耗的CO₂ 能够得到补充。

上述两种情况分别定义为封闭系统和开放系统, 大多数地质溶解过程都是通过这两种极端情形加以 描述。然而,一般情形是介于两者之间。

(3) 在任何含水层的非饱和带中,与方解石接触 的溶液体积 V_l 是有限的,同时,与含 CO_2 的大气接触 面(体积为 V_g)也是有限的。这种情况与开放系统的 V_g 极大不同,其大气和流体之间的任何质量交换都会改 变大气和溶液中的 CO_2 组成。因此,开放系统是 $V_g \rightarrow \infty$ 的极端情形,而封闭系统则是 $V_g \rightarrow 0$ 。

1.2.1 一般情形

本小节的目的是阐明H₂O-CO₂-CaCO₃系统在 一般情形时溶解过程中的化学组成。正如上所述,这 包括开放和封闭系统的两种极端情形。

图 8 示出了孔隙钙质介质非饱和带的一般情形: 溶液的体积为 V_i,该溶液与有限体积为 V_s 的气体接触。CaCO₃ 的溶解过程足够慢,因而所有种类的碳物 质彼此处于平衡之中。此外,我们假定水相CO₂ 与大 气的 CO₂ 相平衡。

在理想的纯 CaCO₃-CO₂-H₂O 系统中,如果大 气的初始CO₂ 压力和溶液初始Ca²⁺浓度已知,则可以 计算出溶液的化学组成,这一点极其重要,因为许多 相关地质情形中溶解速率都是由这些组分所决定的。

每摩尔CaCO。溶解释放出1 摩尔的Ca²⁺和1 摩尔的CO²⁻,因此系统中碳的总量可由碳组分的质量守 恒表示为,万方数据



图 8 孔隙介质中的一般情形: (a.钙质颗粒;b.溶液(体积V_l);c.气体(体积V_g) Fig. 8 Illustration of the intermediate case in porous medium. The total value of the gas phase is V_g, the total volume of the solution is V_l

$$M_{\rm T} = \left(\left[\operatorname{Ca}^{2^+} \right] + \left[\operatorname{HCO}_3^- \right]_i + \left[\operatorname{H}_2 \operatorname{CO}_3^* \right]_i + \left[\operatorname{CO}_3^{2^-} \right]_i \right) V_l + \left[\operatorname{CO}_2^{\mathrm{g}} \right]_i V_{\mathrm{g}} = \left(\left[\operatorname{HCO}_3^- \right] + \left[\operatorname{H}_2 \operatorname{CO}_3^* \right] + \left[\operatorname{CO}_3^{2^-} \right] \right) V_l + \left[\operatorname{CO}_2^{\mathrm{g}} \right] V_{\mathrm{g}}$$
(20)

方程(20)的右边为根据液相和气相中所有含碳物质的浓度求出的碳量,它等于方解石溶解之前,存 在于纯 H_2O-CO_2 溶液中的碳原子量加上 Ca^{2+} 离子 的溶解量,因为 $CaCO_3$ 的溶解也向溶液中增加了一 个碳原子。根据亨利定律,有:

$$\left[CO_{2}^{g}\right] = \frac{\left[H_{2}CO_{3}^{*}\right]}{K_{H}RT} (1 + \frac{1}{K_{0}})^{-1}$$
(21)

[], 表示在方解石溶解之前,即[Ca^{2+}]=0时,初 始 H_2O-CO_2 系统组分的浓度,可由下式给出:

 $\begin{bmatrix} \mathbf{H}_{2}\mathbf{CO}_{3}^{*} \end{bmatrix}_{i} = K_{\mathrm{H}}(\mathbf{P}_{\mathrm{CO}_{2}})_{i}(1+1/K_{0})$ $\begin{bmatrix} \mathbf{H}\mathbf{CO}_{3}^{-} \end{bmatrix}_{i} = (\begin{bmatrix} \mathbf{H}_{2}\mathbf{CO}_{3}^{*} \end{bmatrix}_{i}K_{1}/(\boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{H}})_{i}(\boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{HCO}_{3}})_{i}^{1/2};$ $\begin{bmatrix} \mathbf{CO}_{3}^{2-} \end{bmatrix}_{i} \approx 0$

作为用于计算的第二个主要方程的电中性方程 为:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$
(23)

用方程(23)减去(20),并应用质量作用方程(3) 和(4),则可得到:

$$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} - V - \frac{K_W}{\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix}} + (W \begin{bmatrix} H^* \end{bmatrix} - \frac{K_2}{\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix}})$$
$$\begin{bmatrix} HCO_3^- \end{bmatrix} = 0$$
(24)

类似地,用方程(20)乘以2 再减去方程(23),则 有:

$$2V - [H^+] + \frac{K'_{W}}{[H^+]} = [HCO_3^-](1 + 2W[H^+]) \quad (25)$$

其中:

$$V = f [H_2 CO_3^*]_i + [HCO_3^-]$$
$$f = 1 + \frac{(1+1/K_0)^{-1}}{K_H R T} \varphi$$

(22)

$$\varphi = V_{g}/V_{l}; K_{w}' = K_{w}/\gamma_{H}\gamma_{OH};$$

$$K_{2}' = K_{2}\gamma_{HCO_{3}}/\gamma_{H}\gamma_{CO_{3}};$$

$$W = f\gamma_{H}\gamma_{CO_{3}}/K_{1}$$
(26)

综合方程(24)和(25)可以得到关于氢离子浓度 的多项式:

$$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} - V - K'_w / \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} + (W \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} \\ -K'_2 / \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix}) (2V - \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} + K'_w / \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix}) \\ (1 + 2W \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix})^{-1} = 0$$
(27)
方程(25) (26) (27) 中的活度可近似地通过以

万程(25)、(26)、(27)中的沽度可近似地通过以 下离子强度公式得到:

$$I = 3 [Ca^{2+}]$$
(28)

因此,计算[H⁺]不必使用替代法,一旦[H⁺]已 知,便可通过方程(24)计算出[HCO₃⁻],[H₂CO₃^{*}]、 [CO₃²⁻]和[CO₂⁸]则可容易地从质量作用方程中计算 出来。

对于封闭系统来说f=1,而对于开放系统来说, $f=\infty$,这样便可用已知总方程计算出封闭和开放系统中的浓度值。

在天然系统中,大多数情形是 pH 低于 8,则 $[CO_3^{2-}]$ 和 $[OH^{-}]$ 可在方程(20)和(23)中忽略不计, 则方程(27)可简化为:

$$[H^{+}]^{2} + [H^{+}](2[Ca^{2+}] + 1/W) + 1/W([Ca^{2+}] - V) = 0$$
(29)

或:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} = -\frac{1}{2} (2 \begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{a}^{2+} \end{bmatrix} + \frac{1}{W}) + \frac{1}{2} \sqrt{4 \begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{a}^{2+} \end{bmatrix}^{2} + \frac{4V}{W} + \frac{1}{W^{2}}}$$
(29a)

图 9 显示了 $[H^+]$ 离子浓度与 $[Ca^{2+}]$ 浓度的关 系。方程(27)的精确结果与方程(29)的近似值的比较 可以从封闭系统(即 f=1)的演化看出,即只是在 pH >8 时, $[H^+]$ 值的偏差才是明显的,在 pH<8 的所有 情形下,可以放心地使用(29)近似公式。在封闭系统 中, $[H^+]$ 随 $[Ca^{2+}]$ 浓度的增加而迅速下降,反映其对 $[Ca^{2+}]$ 的变化非常敏感。图 10 说明了各种不同的中 间情形的 $[CO_3^{2-}]$ 演化情况。 $[CO_3^{2-}]$ 浓度与 $[H^+]$ 曲线 为似镜像曲线,当 $[H^+]$ 减少时,可观察到 $[CO_3^{2-}]$ 明 显增加。在图9、图10 中,曲线旁的数字为气液体积比 φ ,虚线为根据方程(29)得出的近似值,初始CO₂ 分压 为 800Pa。后文的图 11、图 12 也如此。

对于开放系统, $[H^+]$ 的减少和 $[CO_3^+]$ 的增加在 当系统接近平衡时,变化不那么剧烈。介于二极端情 形之间的是中间状态,但气液比 $\varphi \leq 2$ 时更接近封闭 系统,而 φ <u>疗分数据</u>像开放系统的情形。图11 显示了 与图10 条件相同时的饱和状态 $\Omega($ 参考方程15)。图12 给出了与周围大气二氧化碳分压 P_{CO_2} 相平衡时的溶 液的 $H_2CO_3^*$ 浓度结果。可见,仅在开放系统,这个值 保持不变。在所有其它情况下, $[H_2CO_3^*]$ 随 $[Ca^{2+}]$ 增 加呈线性降低。这一结果是由方解石溶解的化学计量 学决定的,即方解石溶解时,每消耗一个CO₂ 分子,则 释放一个Ca²⁺离子。这也可以从方程(20)近似推导出 来。在 $P_{CO_2}>30$ Pa 的所有情形下, $[HCO_3^-]$,相对于 $[H_2CO_3^*]$,来说是小的,可以忽略不计。对于 $pH \leq$ 8.2,方程(20)和(23)中的 $[CO_3^{2-}]$ 和 $[OH^-]$ 也可以忽 略。综合这些简化的方程,可以得出:

$$[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3^*]_i - [Ca^{2+}] \frac{1}{f}$$
(30)



图 9 方解石溶解到达平衡过程中 $[H^+]$ 和 $[Ca^{2+}]$ 的关系 Fig. 9 Hydrogen ion concentration $[H^+]$ as a function of $[Ca^{2+}]$ in the solution as the system approaches equilibrium



图 10 方解石溶解到达平衡过程中 $[CO_3^{--}]$ 和 $[Ca^{2+}]$ 的关系 Fig. 10 Carbonate ion concentration $[CO_3^{2-}]$ as a function of $[Ca^{2+}]$ in the solution as the system approaches equilibrium

因此,图12 中直线的斜率为1/f,这里 f 是由方程(26)中定义的。对于 $\varphi=0$ 和 $\varphi=1$ 来说,实际溶液与方程(30)的近似值之间存在一点偏差(见图12 中的虚线)。当 $\varphi>2$ 时,这种偏差可以忽略不计。



图 11 方解石溶解到达平衡过程中饱和状态 Ω和[Ca²⁺]的关系

Fig. 11 Saturation state Ω as a function of $[Ca^{2+}]$ in the solution as the system approaches equilibrium



图 12 方解石溶解到达平衡过程中[H₂CO₃]和[Ca²⁺]的关系 Fig. 12 [H₂CO₃^{*}] as a function of [Ca²⁺] in the solution as the system approaches equilibrium

1.2.2 边界条件的变化

在岩溶系统中经常遇到的情形是水流在具有自 由水面的开放系统条件下不断溶解石灰岩。然后水渗 漏到地下,其条件转变为一般的情形,即水溶解石灰 岩是在有限的气体(具有与开放系统相同的初始 CO_2 分压)存在的条件进行的。对于这种情形,我们假定大 气中具有分子数据 co_2)。的开放系统条件持续到 Ca^{2+} 浓度达到 $[Ca^{2+}]$ 。。然后,溶解在气液比 $V_g/V_i = \varphi$ 的 一般情形下继续进行。此时,方程(20)表示的碳组分 守恒可改写为:

([Ca²⁺] - [Ca²⁺]₀ + [HCO₃⁻]₀ + [H₂CO₃^{*}]₀ +[CO₃²⁻]₀)V_l + [CO₂^g]₀V_g = ([HCO₃⁻] + [H₂CO₃^{*}] +[CO₃²⁻])V_l + [CO₂^g]V_g (31)

其中[]。是指当溶解条件从开放系统转变为中间情形时的化学组分浓度。[]指中间条件溶解时的浓度。在所有情形下,[Ca²⁺]>[Ca²⁺]。。

如果用 $V_s = f \cdot [H_2CO_3^*]_0 + [HCO_3^-]_0 + [CO_3^2^-]_0 - [Ca^{2+}]_0 代替V. 通过类似1.2.1节的推导,可以得出类似方程(24)、(25)、(27)和(29)的方程。$

为了计算在这些条件下的化学演化,我们首先像 在 1.2.1 节中那样,计算开放系统的演化直至达到 $[Ca^{2+}]_{0}$,从而获得 $[H_2CO_3]_{0}$ 、 $[HCO_3]_{0}$ 和 $[Ca^{2+}]_{0}$ 。 利用这些值可以得出一般情况 φ 下达到平衡时的 V_{s} 。 图13 给出了不同 φ 情形下 $[H^+]$ 的演化。



图 13 由开放系统进入封闭系统或中间态溶解过程中

[H⁺]与[Ca²⁺]关系曲线

曲线中的数字为气液体积比 φ ;初始 CO_2 分压为 $800Pa_o$

Fig. 13 [H⁺] as a function of [Ca²⁺] in the solution, when issolution proceeds first in the open system and is then under conditions of the closed or intermediate case

1.2.3 CaCO₃ 饱和溶液

原则上,利用上述表达式以及溶度积方程(14), 可以计算出方解石的溶解度,确定出相应的饱和浓度 [Ca²⁺]_{eq}的数值。然而,在实际中,可以使用近似值便 可获得足够的精度。为了得到在给定CO₂ 分压P_{CO2}下 与方解石平衡时的 pH 值,我们利用质量平衡方程 (1)至(4),并用浓度来表示其中的活度。

$$[H_{2}CO_{3}^{*}] = K_{H}P_{CO_{2}}(1+1/K_{0})$$
 (1a,2.2a)
 $\gamma_{H}[H^{+}]\gamma_{HCO_{3}}[HCO_{3}^{-}] = K_{1}[H_{2}CO_{3}^{*}]$ (3)
 将它们综合得到.

$$[\text{HCO}_{3}^{-}] = \frac{K_{1}K_{H}P_{\text{CO}_{2}}}{\gamma_{\text{HCO}_{3}}\gamma_{H}[\text{H}^{+}]}$$

另有:

$$[HCO_{3}^{-}] = \frac{\gamma_{H}\gamma_{HCO_{3}}[H^{+}][CO_{3}^{2}^{-}]}{\gamma_{HCO_{3}}K_{2}}$$
(4)

这样便可获得作为 P_{CO_2} 和 $[H^+]$ 函数的 $[CO_3^{2-}]$ 。 将其代入溶度积方程中,可得:

$$K_{c} = \gamma_{Ca} \gamma_{CO_{3}} [Ca^{2+}]_{eq} [CO_{3}^{2-}]_{eq} = \frac{\gamma_{Ca} [Ca^{2+}]_{eq} K_{1} K_{2} K_{H} P_{CO_{2}}}{\gamma_{H}^{2} [H^{+}]_{eq}^{2}}$$
(32)
用近似的电荷平衡方程:

$$2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$$
(17a)

代入方程(32)中,便可获得CO₂ 分压为 P_{CO_2} 下与 方解石溶解相平衡时的氢离子活度:

$$(\mathrm{H}^{+})_{\mathrm{eq}}^{3} = \frac{K_{1}^{2}K_{2}K_{\mathrm{H}}^{2}\gamma_{\mathrm{Ca}}}{2K_{\mathrm{c}}\gamma_{\mathrm{HCO}_{3}}}(\mathrm{P}_{\mathrm{CO}_{2}})^{2}$$
(33)

相似地,可获得 $[Ca^{2+}]_{eq}$ 。用方程(4)除以方程 (3),则有:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^2} [\text{HCO}_3^-]^2}{\gamma_{\text{CO}_3} [\text{H}_2 \text{CO}_3^+] [\text{CO}_3^{2^-}]}$$
(34a)

用方程(1)替代[H_2CO_3],用方程(14)替代 [$CO_3^2^-$],则有:

$$\frac{K_{1}}{K_{2}} = \frac{\gamma_{\mathrm{HCO}_{3}^{2}} \gamma_{\mathrm{Ca}} [\mathrm{HCO}_{3}^{-}]_{\mathrm{eq}}^{2} [\mathrm{Ca}^{2+}]_{\mathrm{eq}}}{K_{\mathrm{c}} K_{\mathrm{H}} \mathrm{P}_{\mathrm{CO}_{2}}}$$
(34b)

利用简化电荷方程(17a),则有:

$$\left[\operatorname{Ca}^{2+}\right]_{\mathrm{eq}}^{3} = \operatorname{P}_{\mathrm{CO}_{2}} \frac{K_{1} K_{\mathrm{c}} K_{\mathrm{H}}}{4 K_{2} \gamma_{\mathrm{Ca}} \gamma_{\mathrm{HCO}^{2}}}$$
(34c)

方程(33)和(34)可直接用于开放系统,因为 P_{co_2} 在溶解过程中保持不变。为了得到所有其它情形下的 饱和值与初始 P_{co_2} 的关系,必须注意到,在溶解过程 中, P_{co_2} 在下降,因为每一个 Ca^{2+} 释放到溶液中,便要 消耗一个 CO_2 分子。

如前所述,溶解开始前,溶液的pH 是低的,因此 $[H_2CO_3]_i \gg [HCO_3^-]_i \gg [CO_3^-]_i$,而且在 pH < 8 时, $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}],综合方程(20) \cong (23),便可以得$ 到:

$$P_{CO_2} = (P_{CO_2})_i - \frac{[Ca^{2+}]}{fK_H(1+1/K_0)}$$
(35)

将上式引入到方程(34)中,则可得到一个关于 [Ca^{2+}]_{eq}的三次方根方程,从而便可计算出[Ca^{2+}]_{eq} 的值。图14标绘了不同气液比条件下 $CaCO_3$ 的溶解 度($h[Ca^{2+}_{7-}]$ %) 与溶解前系统中大气初始(P_{CO_2})_i 的函数关系。随着气液比的增加,曲线逐渐逼近开放 系统。所有曲线都是根据精确的平衡公式计算得出 的。

对于开放系统,曲线通过对数坐标重画如图 15 所 示,其中虚线是根据方程(34)计算得出,此时,温度为 T=20 C。可见,当P_{CO₂}>100Pa 时,精确值与近似值几 乎完全吻合,而当P_{CO₂}<100Pa 时,存在微小的偏差。



图 14 不同气液比(曲线上的数字)条件下 CaCO₃ 的溶解度 (由[Ca²⁺]给出)与溶解前系统中大气初始 (Pco₂)_i 的函数关系)

Fig. 14 Equilibrium concentrations of $[Ca^{2+}]$ as a function of initial $(Pco_2)_i$ prior to dissolution for various values of $V_g/V_t = \varphi$, given by the numbers on the curves



图 15 开放系统不同温度下平衡 [Ca²⁺]_{eq}与 CO₂ 分压的关系 (虚线为根据方程(34c)计算的近似值)

Fig. 15 Equilibrium values of $[Ca^{2+}]_{eq}as$ a function of Pco_2 in equilibrium with the solution at different temperatures

根据方程(34),图 16 标绘了开放系统中[Ca²⁺] 与[H₂CO₃*]的函数关系,曲线下面的区域为非饱和 溶液,上面的区域为过饱和溶液。从这个非线性的饱 和曲线中,可以得到一个重要的结论:如果在封闭系 统条件下,平衡溶液(A 点)与另一个封闭系统条件下 不同组成的饱和溶液(B 点)混合,混合的溶液由C 点 表示,C 点的位置取决于混合溶液的不同比例。两种 不同饱和溶液相混合,导致溶液重新具有侵蚀性(在 纯的 $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 系统中)。一般来说,对于含 有外来离子的天然水,混合作用也会导致溶液的过饱 和,这取决于水的特征组分^[10],混合作用导致的非饱 和对岩溶作用的重要性首先是由 Bogli(1963)^[11]提 出来的,后来 Dreybrede(1981)^[12]作了更详细的研 究。



图 16 [Ca²⁺] - [H₂CO₃^{*}]平衡关系图

(图分为两部分:上部一溶液过饱和区;下部一溶液非饱和区^[5]。两 饱和溶液 A 和 B 的混合产生出非饱和溶液 C,混合后增加的侵蚀 Ca²⁺量为 C'D'。)

Fig. 16 The equilibrium curve divides the $[Ca^{2+}] - [H_2CO_3^*]$ diagram into two parts. Above: the solutions are supersaturated part; below: under-saturated part. Mixing of two saturated solutions (A) and (B) leads to an under-saturated solution (C). The additional amount of Ca^{2+} , which can be dissolved after mixing, is C'D'

1.2.4 封闭系统中饱和水溶液的混合作用

为了估计封闭系统中饱和水混合作用对重新溶 解的影响,就必须知道(1)可以溶解多少CaCO₃?(2) 在达到平衡的过程中,化学成分是怎样演化的?第一 个问题是针对"在岩溶系统中能够溶走多少石灰岩" 这样的问题,对此 Thrailkill(1968)^[13]讨论过。对溶 液的化学成分的演化认识是重要的,因为根据这些认 识,可以计算出决定岩溶系统演化的溶解速率。

原则上,这两个问题可以用1.2.1 节中描述的步 骤解决,碳质量守恒方程(20)可用下式替换:

$$C_{\mathrm{T}} = \left[\mathrm{Ca}^{2+}\right] + \sum_{n=1}^{N} \left(\left[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*}\right]_{i,n} + \left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]_{i,n}\right) \frac{V_{n}}{V}$$

 $= [HCO_{3}^{-}] + [H_{2}CO_{3}^{*}] + [CO_{3}^{2-}]$ (36) **其**中, *N* 指 *N* 种不同饱和溶液, **其**体积为*V_n*, 平衡 Ca²⁺ 浓度为[Ca²⁺]_{eq,n}, [H₂CO₃^{*}]_{*i*,n}为初始[H₂CO₃^{*}] 浓度, [Ca²⁺], [HCO_{3}^{-}], [CO_{3}^{2-}]) 未 高溶液(体积*V* 万方数据 = $\sum V_{n}$) 中相应组分的浓度。方程(10)~(23) 保持 不变,因此,为了得出混合溶液的组成,必须对方程 (27)中的V进行替换:

$$V_{m} = \sum_{n=1}^{N} \left(\left[H_{2} CO_{3}^{*} \right]_{i,n} + \left[HCO_{3}^{-} \right]_{i,n} \right) \frac{V_{n}}{V}$$
(37)

1.2.1 节中的所有方程中的V 用 V_m 替换。

然而,一个更简便的方法是如图 16 的图解法,它 标绘了依赖于 $H_2CO_3^*$ 的方解石平衡曲线。为简便起 见,我们仅考虑两种水的混合作用,由 A 点和 B 点表 示。在混合以前,它们的浓度是 $[Ca^{2+}]_n$, $[HCO_3^-]_n$, $[H_2CO_3]_n$,n=1,2。利用近似方程(13),我们可以得 到混合后的浓度:

$$[\operatorname{Ca}^{2+}]_{m} = \frac{V_{1}}{V} [\operatorname{Ca}^{2+}]_{1} + \frac{V_{2}}{V} [\operatorname{Ca}^{2+}]_{2}$$

 $[H_{2}CO_{3}^{*}]_{m} = \frac{V_{1}}{V} [H_{2}CO_{3}^{*}]_{1} + \frac{V_{2}}{V} [H_{2}CO_{3}^{*}]_{2}$ (38) **由图中的**C 点表示,其中,AC/CB= V_{1}/V_{2} 。

随着溶解的继续进行,根据方程(30)有: $[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3^*]_m - [Ca^{2+}] + [Ca^{2+}]_m$ (39)

反应路径为由C 点至D 点的直线,其斜率为一1。 该直线与平衡线的交点D 为新的平衡点,因此,新的 侵蚀性溶解的CaCO₃ 的量可由纵坐标上的C'D'直接 读出。

1.2.5 外源离子对方解石溶解的影响

岩溶水很少是从纯的 $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 系统 演化而来。大多数岩溶地区,存在白云岩、镁方解石、 石膏和硬石膏,人们可以发现有大量的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的存在,在许多地区,还有 Na^+ 、K⁺和 Cl^- 。所有这些 离子的存在改变了溶液的离子强度,因而影响了离子 平衡。此外,溶解的矿物若有与 $CaCO_3$ 共同的离子, 例如 $MgCO_3$ 或 $CaSO_4$,则平衡会受同离子效应的改 变。因此,在有外源离子存在的情况下,不仅随着溶解 的进行系统发生化学组分的演变,同时方解石的溶解 度也发生了改变。

为更详细地讨论,我们假定除了考虑纯系统的组 分外,还应加上以下物质:

(1) 强酸: $H_{nA}A$, 如HCl 和 H_2SO_4 ;

(2) 强碱: $B(OH)_{nB}$,如NaOH和Ca(OH)₂;

(3) CO₃²⁻ 同离子物质 Me_{nm}CO₃,如 MgCO₃, Na₂CO₃;

(4) Ca^{2+} 的同离子物质 $Ca(An)_{An}$,如 $CaSO_4$;

(5) 能离解为既不与 Ca^{2+} 也不与 CO_{3}^{2-} 反应的物 质 X^{+Zx} 和 $Y^{-Zy}(+Zx$ 和-Zy表示这些离子的电荷), 例如:NaCl 离解为 Na^{+} 和 Cl^{-} 离子。

此外,我们假设,所有物质完全离解,这样,在1.

2.1 节描述的 $arphi = V_{ m g}/V_{ m l}$ 系统中,碳守恒可写成:
$\left(\left[\operatorname{Ca}^{2+}\right] - \frac{1}{n_{\operatorname{An}}}\left[\operatorname{An}\right] + \frac{1}{n_{\operatorname{M}}}\left[\operatorname{Me}\right] + \left[\operatorname{H}_{2}\operatorname{CO}_{3}^{*}\right]_{i} + \right]$
$[\mathrm{HCO}_3^{-}]_i + [\mathrm{CO}_3^{2-}]_i)V_l + [\mathrm{CO}_2^{\mathrm{g}}]_iV_{\mathrm{g}} =$
$\left(\left[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}^{*}\right]+\left[\mathrm{HCO}_{3}^{-}\right]+\left[\mathrm{CO}_{3}^{2-}\right]\right)V_{l}+\left[\mathrm{CO}_{2}^{g}\right]V_{g} (40)$
假定溶液从与给定初始[COg];相平衡的雨水演
变而来,初始条件与方程(22)的相同。
电荷平衡方程为:
$2[Ca^{2+}]+[H^+]+[F]=[HCO_3^-]+$
$2[\mathrm{CO}_3^{2-}] + [\mathrm{OH}^{-}] \tag{41}$
其中,外源离子的总电荷[F]为:
$[F] = Z_{B}[B] + Z_{Me}[Me] + Z_{X}[X] -$
$Z_{\rm A}[{\rm A}] - Z_{\rm An}[{\rm An}] - Z_{\rm Y}[{\rm Y}] $ (41a)

Z为相应离子的电荷。

利用1.2.1节同样的步骤,可以得到:

$$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} F \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} - V_F - \frac{K'_w}{\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix}} \\ + \frac{(W + \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} + K'_2 \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix})(2V_F - \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} F \end{bmatrix} + K'_w / \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix})}{(2W \begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} + 1)} = 0$$
(42)

从上式中可以计算出[H⁺],[HCO₃]可从下式 中计算出来。

 $[\mathrm{HCO}_{3}^{-}](2W[\mathrm{H}^{+}]+1)=2V_{\mathrm{F}}-[\mathrm{H}^{+}]-$

$$[F] + \frac{K'_{w}}{[H^+]}$$
(43)

 $[CO_3^2]$ 、 $[H_2CO_3^*]$ 、 $[CO_2^8]$ 可通过质量作用定律 计算出来, V_F 由下式给出:

$$V_{\rm F} = f [H_2 \rm CO_3^*]_i + [H \rm CO_3^-]_i + \frac{1}{n} [Me] - \frac{1}{n} [An]$$

$$(44)$$

离子活度系数可利用包括所有溶解组分的离子 强度计算出来。

对于 pH<8.3,同样可忽略 CO₃⁻⁻ 和[OH⁻],这 样,方程(42)可近似为:

 $[H^+]^2 + [H^+](2[Ca^{2+}] + [F] + 1/W) +$

$$\frac{1}{\mathbf{W}}([\mathbf{C}\mathbf{a}^{2+}] + [\mathbf{F}] - V_{\mathbf{F}}) = 0 \tag{45}$$

因此,方程(42)~(45)构成了岩溶水化学演化的 最一般情形。

对于给定 Ca 浓度,方解石的饱和值可通过计算 化学组成来获得,从而可知溶液的饱和状态(Ω)。图 17 是对开放系统通过这种计算得出的不同的外源离 子[F]值时平衡浓度[Ca²⁺]_{eq}与 P_{cos}的函数关系。

注意,[F] < 0,相当于存在酸或 $Ca(An)_{nA}$ 类物质,m[F] > 0,则相应的是碱或 $Me_{nm}CO_3$ 类物质。如果仅加入中性物质,m[F] = 0。利用1.2.3节的内容可力为数据



图 17 存在外源离子(即*F*≠0)时平衡 [Ca²⁺]与 P_{co},的关系^[5]

(曲线上的数字为F值(mol/L), 虚线为 $F = -5 \times 10^{-3}$ mol/L 但不考虑同离子效应时的情形)

Fig. 17 Equilibrium values of $[Ca^{2+}]$, when the common ions present, i. e. $F \neq 0$, as a function of Pco₂. Numerals on the curves designate as F in mol/L. The dashed curve results by shifting the curve of the pure system (F = 0) vertically by 2.5×10^{-3} mol/L and designates the equilibrium curve upon addition of Ca²⁺ as a common ion with F = -5×10^{-3} mol/L without the presence of common ion effect. The corresponding curve with the common ion effect is below the dashed curve, $F = -5 \times 10^{-3}$ mol/L and shows that calcite solubility decreases

以容易地推导出平衡浓度的近似表达式,有外源离子 存在的电荷平衡方程近似为:

$$2[Ca2+]+[F]=[HCO3-] (46)$$

将此代入方程(34b),得到:
$$[Ca2+]eq(2[Ca2+]eq+[F])2$$
$$=\frac{K_1K_cK_H[HCO_3^-]_{eq}^2[Ca2+]_{eq}}{\gamma_{HCO_3^-}\gamma_{Ca}K_2}P_{CO_2} (47)$$

或由方程(34c)得出:

$$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq} (\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq} + \frac{\begin{bmatrix} F \end{bmatrix}}{2})^2 = (\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq,\rho})^3 \frac{(\gamma_{HCO_{3,\rho}})^2 \gamma_{Ca,\rho}}{\gamma_{HCO_{2}}^2 \gamma_{Ca}}$$
(47a)

此处p指相应于纯CaCO₃-CO₂-H₂O 系统中的 平衡[Ca²⁺]和活度系数值,如果增加Ca²⁺作为同离 子,则[F]<0,见图17相应的饱和曲线,它们位于[F] =0时的饱和曲线以上;如果Ca²⁺作为同离子,其加 入没有改变CaCO₃的溶解度,那么新的平衡曲线则 仅是两种浓度之和。这种情形由图中[F]=-5× 10^{-3} 的虚线给出,实际的饱和曲线低于这条虚线,因 此,方解石的溶解度是降低的。外源离子对方解石溶 解度的影响可以归纳为以下几个不同的机制。

(1)离子强度效应:中性物质如NaCl的加入,由 于电荷平衡,则[F]=0。然而离子强度却发生了变 化,因此活度系数变小,因而离子强度的变化仅增加 了方解石的溶解度,这种影响总是起作用的,但在岩 溶水中作用不大。

(2) 同离子效应:如果向纯的方解石饱和溶液加入同离子,便会增加离子活度积,因而,溶液变为过饱和,因此,在任何情形下,同离子效应是减小方解石的溶解度,从图17可容易地看出这一点,对于[F]>0,即加入同离子为 CO_3^{2-} ,这种效应是明显的。对于[F] <0,即加入的同离子是 Ca^{2+} ,通过比较[F]=-5× 10⁻³时图上相应虚线和实线的差异,可以看出同离子相应的影响。通过向处于平衡状态的纯 $CaCO_3$ -CO $_2$ -H $_2$ O系统加入2.5 mol/L的Ca²⁺作为同离子,并假定没有同离子效应的存在,其结果为虚线所示,F= -5×10⁻³mol/L 的实线也是加2.5 mol/L 的Ca²⁺作为同离子,但具有同离子效应的结果,其位于虚线以下,因此可以看出方解石的溶解度减小。

(3)酸效应:向饱和溶液中加入酸(如HCl),可使 溶液的 pH 值大大降低,从而使 CO_3^{-} 的活度大大降 低(参见图1),最终使方解石的溶解度增加。正如从方 程(47a)和(41a)所看到的那样,向1升溶液中加入 2mmol 的HCl,相当于加入1mmol 的CaCl₂,产生相同 数量的 $[Ca^{2+}]_{eq}$,在两种情形下,[F] = -1m mol/L。

(4)碱效应:如果加入碱,pH 变高,增加了 CO₃⁻⁻ 的活度(见图1)。因此,离子活度积增加,方解石自溶 液中沉淀出来,加入碱相当于加入 CO₃⁻⁻ 作为同离 子,相应的[F]的值是相同的。

(5)离子对效应:正如1.1节方程(16)所述离子 对的存在,如 $CaHCO_3^+$ 、 $CaCO_3^\circ$ 并不会对天然岩溶水 的计算产生大的影响,然而, SO_4^- 的存在所产生的离 子对 $CaSO_4$ 数量相当大,根据质量作用定律:

 $(\operatorname{Ca}^{2+})(\operatorname{SO}_{4}^{2-}) = K_7 \cdot \operatorname{Ca}\operatorname{SO}_{4}^{0}$ (48)

20°C 时, $K_7 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 因此, 当水中 $[Ca^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, [SO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 进入离子对的 $[Ca^{2+}]$ 的数量占总 $[Ca^{2+}]$ 的约 10%,这样减小了离子活度积,增加了方解石的溶解 度。如果我们加入 $Me_{nm}(SO_4^{2-})$,则溶液中的 Ca^{2+} 浓 度为:

$$\left[\operatorname{Ca}^{2^{+}}\right] = \left[\operatorname{Ca}^{2^{+}}\right]t - \left[\operatorname{Ca}\operatorname{SO}_{4}^{0}\right] \tag{49}$$

其中t指总Ca,简化的电荷方程为:

$$[\mathrm{SO}_4^{2-}] + [\mathrm{Ca}\mathrm{SO}_4^{0}] = [\mathrm{Me}]/n_{\mathrm{M}}$$
(51)

综合上述方程可得:

$$[HCO_{3}^{-}] = 2[C_{a}^{2^{+}}] + 2 \frac{[Ca^{2^{+}}][SO_{4}^{2^{-}}]\gamma_{C_{a}}\gamma_{SO_{4}}}{\overline{K_{7}}}$$
(52)
代入方程(34b)中有:

$$\begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq} = \begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq,p} (1 + \frac{\begin{bmatrix} SO_4^{2-} \end{bmatrix} \gamma_{Ca} \gamma_{SO_4}}{K_7})^{-2/3} \\ (\frac{(\gamma_{HCO_{3,p}})^2 \gamma_{Ca,p}}{(\gamma_{HCO_3})^2 \gamma_{Ca}})^{1/3}$$
(53)

因为我们对总溶解钙感兴趣,利用方程(49)、 (48),并加以简化,可得:

$$\begin{bmatrix} Ca \end{bmatrix}_{t} = \begin{bmatrix} Ca^{2+} \end{bmatrix}_{eq,\rho} (1 + \frac{\begin{bmatrix} SO_{4}^{2-} \end{bmatrix} \gamma_{Ca} \gamma_{SO_{4}}}{K_{7}})^{-2/3} \\ (\frac{(\gamma_{HCO_{3,\rho}})^{2} \gamma_{Ca,\rho}}{(\gamma_{HCO_{3}})^{2} \gamma_{Ca}})^{1/3}$$
(54)

从这个方程可直接看出,方解石的溶解度在硫酸 根存在的情况下,大大增加。类似的效应在Mg²⁺存在 下,由于与HCO₃ 发生反应同样存在,根据质量作用 定律有:

 $(Mg^{2+})(HCO_3^-) = K_8(MgHCO_3^+)$ (55)

 $K_{s} \approx 0.1 \text{ mol/L},这个反应减少了[HCO_{3}^{-}],结果$ 是使方解石的溶解度略有增加,大约1%左右。含 $<math>Mg^{2+}$ 但没有同离子 CO_{3}^{2-} 的物质存在时的饱和值,可 通过上述电荷平衡和方程(55)得到:

$$[HCO_{3}^{-}](1 + \frac{[Mg^{2+}]\gamma_{Mg}\gamma_{HCO_{3}}}{K_{8}\gamma_{MgHCO_{3}}}) = 2[Ca^{2+}]$$
(56)
$$[Ca^{2+}]_{eq,t} = [Ca^{2+}]_{eq,\rho}(1 + \frac{[Mg^{2+}]\gamma_{Mg}\gamma_{HCO_{3}}}{\gamma_{MgCO_{3}}})^{-2/3}$$
(57)

2 进一步分析讨论

以上描述的有关 $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 岩溶系统 (包括外源离子)的平衡化学计算已编制成计算机程 序^[5],此后,还开发了白云石 $-CO_2 - H_2O$ 系统平衡 化学计算程序。该类程序的输入参数包括:开放程度 系数($\varphi \ge 10^5$ 可视为开放系统, $\varphi = 0$ 即为封闭系统)、 系统CO₂ 分压、温度、同离子是否存在及其浓度、其它 外源离子及其电荷和浓度等;系统输出参数包括:平 衡 pH 值、平衡 Ca²⁺、平衡 Ca²⁺ + Mg²⁺、平衡 HCO₃⁻ 等。

下面对纯 CaCO₃ - CO₂ - H₂O 岩溶系统的平衡 化学与温度和CO₂ 分压的关系及其在开放、封闭系统 中的差异作进一步的分析,并与白云石 - CO₂ - H₂O 岩溶系统的平衡化学进行对比。

2.1 纯CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统的平衡化学

 $姓CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 岩溶系统的平衡pH、平衡 Ca^{2+} 和平衡 HCO_3^{-} 如图18、图19 和图20 所示。由图 可总结出如下规律:





Fig. 18 Equilibrium values of pH as a function of Pco_2 in pure $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ system at various temperatures

2.1.1 平衡 pH 值

(1)平衡pH 随CO₂ 分压的升高降低,但开放系统 与封闭系统有显著差异(图18),即,开放系统平衡pH 值与 CO₂ 分压的对数值近似成直线下降(参见方程 33),而封闭系统平衡pH 值与CO₂ 分压的对数值关系 比较复杂,pH 值降低是先缓后陡。

(2)与开放系统相比,在其它条件相同情况下,封 闭系统的平衡pH 值较高,特别是在低CO₂ 分压时,两 者的差异更明显,如大气CO₂ 分压条件下,1 C封闭系 统的平衡pH 为10.4,高于同条件开放系统的平衡pH (=8.3)约2.1pH 单位。

(3)温度对 pH 的影响,封闭系统与开放系统也 明显有别,即开放系统平衡 pH 基本不受温度影响, 但对于封闭系统,总体上是温度越高,平衡 pH 值越 低,特别是低 CO₂ 分压时(图 18)。



图 19 纯 CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统的平衡[HCO₃]与 CO₂ 分压的关系

Fig. 19 Equilibrium values of $[HCO_3^-]$ as a function of Pco_2 in pure $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ system at various temperatures



图 20 纯 CaCO₃-CO₂-H₂O 岩溶系统的平衡[Ca²⁺]与 CO₂ 分压的关系

Fig. 20 **From States** in values of $[Ca^{2+}]$ as a function of Pco_2 in pure $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ system at various temperatures

(3)温度对平衡 $[Ca^{2+}]$ 和平衡 $[HCO_{3}^{-}]$ 的影响, 封闭系统与开放系统也明显不同,即开放系统平衡 $[Ca^{2+}]$ 和平衡 $[HCO_{3}^{-}]$ 随温度的升高降低,但对于封 闭系统,在高CO₂分压时是温度越高,平衡 $[Ca^{2+}]$ 和 平衡 $[HCO_{3}^{-}]$ 越低,但在低CO₂分压(<100Pa)时是 温度越高,平衡 $[Ca^{2+}]$ 和平衡 $[HCO_{3}^{-}]$ 越高(图19、图 20)。





Fig. 21 Comparison of equilibrium pHs between calcite and dolomite dissolution in open CO₂-H₂O system at different temperatures and various Pco₂

2.1.2 **平**衡 $[Ca^{2+}]$ 和平衡 $[HCO_{3}^{-}]$

 $ext{thick} ext{thick} \stackrel{(HCO_3^-]_{2}}{=} H_2O 岩溶系统中, [HCO_3^-]_{3} \\ [Ca^{2+}]为主要的阴阳离子, 两者的当量浓度几乎相$ 等, 所以它们随温度和CO₂ 分压变化的规律相同:

(1)平衡[Ca^{2+}]和平衡[HCO_{3}^{-}]随 CO_{2} 分压的升 高而升高,但开放系统与封闭系统有显著差异(图19、 图 20),即,开放系统平衡[Ca^{2+}]和平衡[HCO_{3}^{-}]的对 数值与 CO_{2} 分压的对数值近似成直线上升(参见方程 34c),而封闭系统平衡[Ca^{2+}]和平衡[HCO_{3}^{-}]的对数 值与 CO_{2} 分压的对数值关系比较复杂(图19、图 20)。

(2)与开放系统相比,在其它条件相同情况下,封闭系统的平衡[Ca²⁺]和平衡[HCO₃]较低,特别是在低CO₂分压时,两者的差异更明显(图19、图20)。

2.2 开放系统中方解石溶解平衡化学与白云石溶解 平衡化学的比较

据我们的研究^[14],天然条件下,特别是南方岩溶 石山地区,方解石和白云石的溶解主要是在开放系统 中进行的,故下面重点讨论开放系统中的情况。

2.2.1 平衡为据

由图 21 可知,虽然白云石溶解平衡 pH 与温度和

 CO_2 分压的关系同方解石类似,即温度和 CO_2 分压较 高时平衡 pH 较低。但与方解石溶解平衡相比,其它 条件相同时,白云石溶解平衡 pH 较高。2.2.2 平衡 $[HCO_3^-]$

由图22 可知,虽然白云石溶解平衡[HCO₃⁻]与温 度和CO₂ 分压的关系同方解石类似,即平衡[HCO₃⁻] 随温度的升高降低,随CO₂ 分压的升高而升高。但与 方解石溶解平衡相比,其它条件相同时,白云石溶解 平衡[HCO₃⁻]在温度<70℃时较高,即溶解度较大; 但白云石溶解平衡[HCO₃⁻]在温度>70℃时较低;温 度为70℃时,白云石和方解石溶解平衡[HCO₃⁻]近似 相等。



图 22 CO₂-H₂O 开放系统中方解石和白云石 溶解平衡[HCO₃]的比较

Fig. 22 Comparison of equilibrium [HCO₃] between calcite and dolomite dissolution in open CO₂-H₂O system at various temperatures and Pco₂

参考文献

- [1] 刘再华,李强,汪进良,吴孔运,孙海龙.桂林岩溶试验场钻孔水
 化学暴雨动态和垂向变化解译[J].中国岩溶,2004,23(3):169
 -176.
- Liu Zaihua, Chris Groves, Daoxian Yuan, Joe Meiman, Guanghui Jiang, Shiyi He, 2004 Hydrochemical variations during flood pulses in the southwest China peak cluster karst: Impacts of CaCO₃-H₂O-CO₂ interactions [J]. Hydrological Processes, 18(13):2423-2437.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. & Parkhurst, D. L., 1978.
 The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5-60°C and 0.0-1.0 atm CO₂[J]. Am. J. Sci., 278:179-216
- [4] Plummer, L. N. and Mackenzie, F. T. (1974) Predicting mineral solubility from rate data: Application to the magnesian calcites[J]. Amer. J. Sci. 274, 61-83.
- [5] Dreybrodt W, 1988. Processes in karst systems [M]. Springer Series in Physical Environment. Springer, Heidelberg, 288pp.
- [6] Loewenthal RE. Marais GVR (I 978) Carbonate chemistry of

aquatic systems: theory and applications[J]. Vol. I, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mien

- [7] Plummer LN, Busenberg E, 1982. The solubilities of calcite, aragonite, and vatcrite in CO₂ – H₂O solutions between 0 and 90 C and an evaluation of the aqueous model for the system Ca-CO₃ – CO₂ – H₂O[J]. Geochim Cosmoehim Acta 46:1011 – 1040.
- [8] Wissbrun K F, French DM, Patterson A,1954. The truce ionisation constant of carbonic acid in aqueous solution from 5 to 45 C[J]. J Phys Chem 58:693-695
- [9] Harned HS, Hamer WJ, 1933. The ionization constant of water[J]. J Am. Chem Soc. 55:693-695.

- Plummet LN, Wigley TML, 1976. The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure[J]. Geochim Cosmochim Acta 40:191-202.
- [11] Boegli A, 1963. Ein Beitrag zur Entstehung von Karsthoehlen[J]. Hoehle 14:63-68.
- [12] Dreybrodt, W., 1981a. Mixing corrosion in $CaCO_3 CO_2 H_2O$ systems and its role in karstification of limestone areas [J]. Chem. Geol., 32:221-236.
- [13] Thrailkill J, 1968. Chemical and hydrological factors in the excavation of limestone caves[J]. Geol Soc Am Bull 79:19-46.
- [14] 刘再华. 桂林岩溶水文地质试验场岩溶水文地球化学的研究[J]. 中国岩溶, 1992,11(3):209-217.

EQUILIBRIUM CHEMISTRY OF THE CaCO₃-CO₂-H₂O SYSTEM AND DISCUSSIONS

LIU Zai-hua¹, Dreybrodt Wolfgang², HAN Jun¹, LI Hua-ju¹

(1. Institute of Karst Geology, CAGS, Karst Dynamics Laboratory, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. Institute of Experimental Physics, Bremen University, Bremen 28359, Germany)

Abstract: After introducing the principle of the equilibrium chemistry of the $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ system, the authors discussed the controlling factors of the equilibrium pH, equilibrium $[HCO_3^-]$ and $[Ca^{2+}]$, such as temperature, CO_2 partial pressure, the availability of CO_2 in the system, ionic strength effect, common-ion effect, acid effect, base effect, and ion-pair effect. And then, comparison of the equilibrium chemistry between calcite and dolomite dissolution in $CO_2 - H_2O$ solutions was made. It shows that the equilibrium pH value of water in natural open karst system ranges from $6.80 \sim 8.40$ and so HCO_3^- is the major type of carbon compositions in solutions of the system. The equilibrium pH value of water in closed karst system under the same other conditions, whereas the equilibrium $[Ca^{2+}]$ and $[HCO_3^-]$ are lower in closed system. Under closed system conditions, mixing of two differently saturated waters leads to the solution in a pure $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ system renew calcite aggressive ability. Ionic strength effect, acid effect, and ion-pair effect will increase calcite solubility, while common-ion effect and base effect will decrease calcite solubility. The equilibrium pH value of water and the solubility of dolomite in open CaMg(CO_3)₂ $-CO_2 - H_2O$ system is higher than that in open CaCO_3 - CO_2 - H_2O system when temperature lower than 70 C under the same other conditions.

Key words: CaCO₃-CO₂-H₂O system; Equilibrium chemistry; CO₂ partial pressure; Open system; Closed system