第一部分：水化学基础

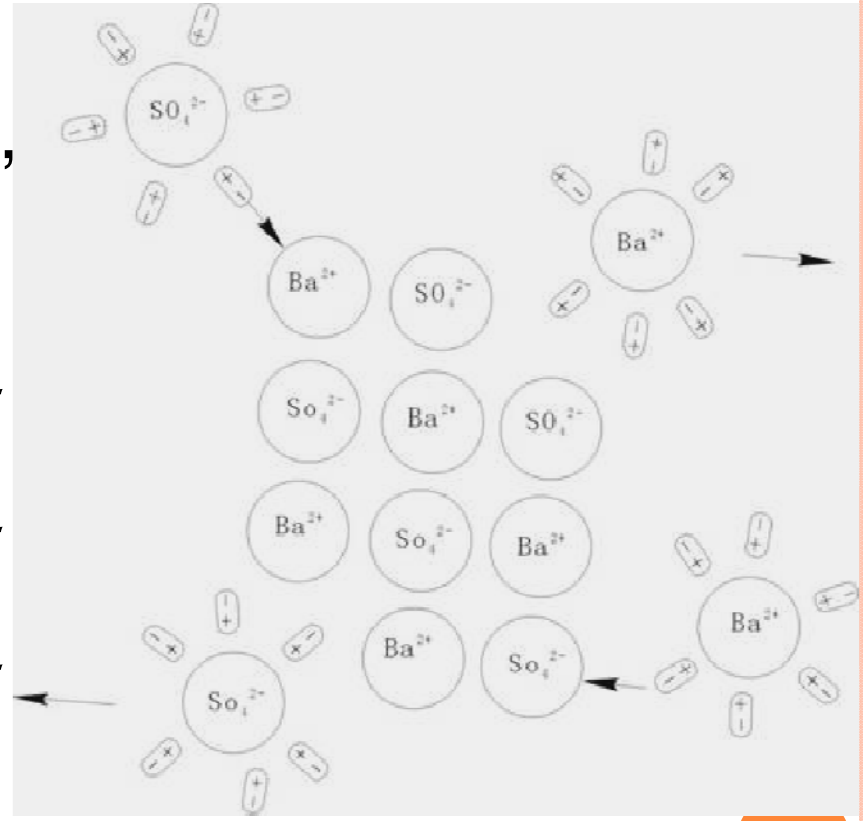
溶解与沉淀

溶解与沉淀

- 由于水分子和固体表面的粒子（离子或极性分子）相互作用，使溶质粒子脱离固体表面成为水合离子或分子，而进入溶液的过程称为溶解
- 处于溶液中的溶质粒子转为固体状态，并从溶液中析出的过程称为沉淀
- 物质的溶解度只有大小之分，没有在水中绝对不溶解的物质。习惯上把溶解度小于0.01g/100g水的物质叫做“不溶物”or“难溶物”

溶解与沉淀平衡

- 溶解和沉淀是矛盾的两个过程，它们同时存在，同时进行
- 不饱和：v溶解 > v沉淀
- 平衡：　　v溶解 = v沉淀
- 过饱和：v溶解 < v沉淀



地下水环境中的溶解作用类型

- 全等溶解（Cogruent Dissolution）
  - 矿物与水接触产生溶解反应时，其反应产物都是溶解组分
  - 如方解石、硬石膏的溶解
- 非全等溶解（Incogruent Dissolution）
  - 矿物与水接触产生溶解反应时，其反应产物除溶解组分外，还新生成的一种或多种矿物或非晶质固体组分。
  - 如钠长石和正长石的溶解：

$$2NaAlSi_3O_8\,(s)\text{（钠长石）} + 2H_2CO_3 + 9H_2O$$
$$= 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_2SiO_4 + Al_2Si_2O_5\,(OH)_4(s)\ \text{（高岭石）}$$

地下水环境中的溶解作用类型

- 非全等溶解的意义
  - 包气带及含水层中大部分的硅铝酸盐矿物的溶解反应，多属非全等溶解，对地下水化学成分的形成和演变有重要作用
  - 含水系统中单个矿物的溶解属全等溶解，但由于多种矿物的存在，且其溶解度不同，则可能同时产生一种矿物的溶解和另一种矿物的沉淀，这亦属非全等溶解

溶度积(Ksp)

- 概念
  - 是一种难溶的强电解质固体和它的饱和溶液处在平衡时的平衡常数（在给定的压力和温度下）

    例：$BaSO_4$（固）＝ $Ba^{2+}+SO_4^{2-}$

    $$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = K_{sp}$$
  - 注意
    - ✓ T一定时，只有在纯$BaSO_4$的饱和溶液中，$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$
    - ✓ 由于加入了其他强电解质，使$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] > Ksp$，当再次达到平衡时，$[Ba^{2+}] \neq [SO_4^{2-}]$
    - ✓ 若$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] < Ksp$，当溶液与足够量的固体$BaSO_4$的相接触，则溶解到$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = Ksp$时为止；当溶液未与固体$BaSO_4$相接触，则$[Ba^{2+}]$与$[SO_4^{2-}]$无相互依赖关系

溶解度

- 概念
  - 在给定的温度和压力下，达到溶解平衡时，溶液中溶解物质的总量（mg/L)
- 难溶盐溶解度大小可根据度积计算。

例如方解石（$CaCO_3$）和萤石（CaF_2）的溶度积已知，其溶解度计算如下：

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_{sp}=10^{-8.4}$$

$$CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^{-} \qquad K_{sp}=10^{-10.53}$$

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \qquad K_{sp}=10^{-4.85}$$

石膏溶解度：646.4mg/L

计算过程见黑板：

溶解度（s）与溶度积（Ksp）

- 不同类型的化合物
  - **AB型：** $K_{sp} = s^2$
  - **AB_2或A_2B型：** $K_{sp} = 4s^3$
  - **AB_3型：** $K_{sp} = 27s^4$
  - **A_3B_2型：** $K_{sp} = 108s^5$
- 认识
  - 相同类型的难溶电解质，Ksp 越小，S也越小
  - 但不同类型的难溶电解质则不一定存在上述关系

表 1.5 一些矿的平衡常数及溶解度（巴，25°C，$_1H=7$）

矿　物	反　应　式	pK	溶解度（mg/L）
三水铝矿	$Al_2O_3\cdot H_2O+H_2O=2Al^{3+}+6OH^-$	34	0.001
石　英	$SiO_2+2H_2O=Si(OH)_4$	3.7	12
羟磷灰石	$Ca_5OH(PO_4)_3=5Ca^{2+}+3PO_4^{3-}+OH^-$	59.42	30
非晶质二氧化硅	$SiO_2+2H_2O=Si(OH)_4$	2.7	120
萤　石	$CaF_2=Ca^{2+}+2F^-$	10.53	160
白云石	$CaMg(CO_3)_2=Ca^{2+}+Mg^{2+}+2CO_3^{2-}$	17.0	90* 480**
方解石	$CaCO_3=Ca^{2+}+CO_3^{2-}$	8.4	100* 500**
石　膏	$CaSO_4\cdot 2H_2O=Ca^{2+}+Mg^{2+}+2H_2O$	4.85	2100
钾石盐	$KCl=K^++Cl^-$	−0.9	264000
泻利盐	$MgSO_4\cdot 7H_2O=Mg^{2+}+SO_4^{2-}+7H_2O$	−	267000
芒　硝	$Na_2SO_4\cdot 10H_2O=2Na^++SO_4^{2-}+10H_2O$	1.6	280000
石　盐	$NaCl=Na^++Cl^-$	−1.6	360000

* CO_2分压为10^{-2}巴，　$pK=-\lg K$。

** CO_2分压为10^{-1}巴，　来源：据seidell(1958)[7]，pK值有改动。

例题

- 当$CaSO_4 \cdot 2H_2O$溶解反应在标准状态下达到平衡时，如考虑到溶液中Ca^{2+}和SO_4^{2-}的活度，求其溶解度?

计算过程见黑板:

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$K_{sp} = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}][H_2O]^2}{[CaSO_4 \bullet 2H_2O]} = 10^{-4.85} \qquad \text{At } 25^oC$$

将方程用浓度形式替换得：

$$K_{sp} = [\gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}}][\gamma_{SO_4^{2-}} \cdot m_{SO_4^{2-}}] = 10^{-4.85}$$

既然在石膏溶解中，相同浓度的钙离子和硫酸根离子释放出来，则：

$$m_{Ca^{2+}} = m_{SO_4^{2-}}$$

$$(m_{Ca^{2+}})^2 = \frac{10^{-4.85}}{\gamma_{SO_4^{2-}}\gamma_{Ca^{2+}}}$$

$\gamma_{Ca^{2+}}$和$\gamma_{SO_4^{2-}}$可以用Debye-Hukel方程和离子强度来计算：

$$\lg r = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$$

$$I = 1/2\sum m_i \cdot z_i^2 = 1/2(m_{Ca^{2+}} \times 4 + m_{SO_4^{2-}} \times 4) = 4m_{Ca^{2+}}$$

首先假设Ca^{2+}和SO_4^{2-}的活度系数为1，开始首次试算，估算I，然后依次叠低，直至两次计算结果很接近.

在25°C时，A=0.5085,B=0.3281,α(Ca^{2+})=6, α(SO_4^{2+})=4

Iteration	m_{Ca}^{2+}(mol/L)	I	γ_{Ca}^{2+}	γso_4^{2-}
0			1	1
1	→3.758×10^{-3}	→0.01503	→0.63	→0.61
2	→6.065×10^{-3}	→0.02426	→0.572	→0.546
3	→6.673×10^{-3}	→0.02690	→0.560	→0.531
4	→6.892×10^{-3}	→0.02757	→0.556	→0.528
5	→6.933×10^{-3}	→0.02773	→0.556	→0.527
6	→6.943×10^{-3}	→0.02777	→0.556	→0.527
7	→6.945×10^{-3}	→0.02778	→0.556	→0.527
8	→6.946×10^{-3}	→0.02778	→0.556	→0.527
9	→6.946×10^{-3}			

石膏溶解度：1194.7mg/L

用 $K_{sp} = 10^{-4.58}$ 进行计算。

$$I = {}^{1}/_{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

Iteration	$m_{Ca^{2+}}$	I	$\gamma_{Ca^{2+}}$
0			1
1	→5.01×10^{-3}	→0.0201	→0.58
2	→8.71×10^{-3}	→0.0348	→0.50
3	→9.97×10^{-3}	→0.0399	→0.49
4	→10.3×10^{-3}	→0.0413	→0.48
5	→10.4×10^{-3}	→0.0417	→0.48
6	→10.4×10^{-3}		

石膏溶解度：1788.8mg/L

饱和指数 （ SI ）

- 概念
  - $a\,\mathbf{A} + b\,\mathbf{B} = c\,\mathbf{C} + d\,\mathbf{D}$
  - 当反应达到平衡时，按质量作用定律

$$\frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b} = K$$

  - 在反应的任何阶段，按质量作用定律

$$\frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b} = AP(\text{or}AIP)$$

活度积 or
离子活度积

饱和指数 （ SI ）

- 概念
  - 如果令

1. $$SI = \frac{AP(\text{ or } IAP)}{K} \begin{cases} <1 & \text{不饱和} \\ =1 & \text{饱和} \\ >1 & \text{过饱和} \end{cases}$$

2. $$SI = \lg\frac{AP(\text{ or } IAP)}{K} \begin{cases} <0 & \text{不饱和} \\ =0 & \text{饱和} \\ >0 & \text{过饱和} \end{cases}$$

问题：饱和指数计算

- 一水样分析结果如下：
  Na^+=120mg/L,K^+=15mg/L,Ca^{2+}=38mg/L,Mg^{2+}=22mg/L,Sr^{2+}=0.8 mg/L,SO_4^{2-}=300mg/L,Cl^-=15mg/L,HCO_3^- =150mg/L,SiO_2=21mg/L,pH=7.4,t=15°C。

求SrSO4和$CaCO_3$的SI值，判断它与水处于过饱和状态，还是非饱和状态?

其中：用debye-hukel公式计算活度系数，A=0.5000,B=0.3262,$\alpha(Sr^{2+})$=5, $\alpha(SO_4^{2+})$=4，
$\Delta H_f(SO_4^{2-})$=-909.2(kJ/mol), $\Delta H_f(Sr^{2+})$=-545.8(kJ/mol), $\Delta H_f(SrSO_4)$=-909.2(kJ/mol),

$$SrSO_4 = Sr^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{sp}=10^{-6.35}(\text{在25°C时})$$

盐效应

- 1、盐效应
  - 含盐量升高而使矿物溶解度增大的效应

水中含盐量升高→ **离子强度**增大→活度系数降低 → 溶解度增大

  - 离子强度和含盐量的经验关系式：

$I = 0.25 \times 10^{-5} C$

  - 问题：在石膏饱和溶液中加入**0.1mol**的**KCl**，计算石膏溶解度的变化情况。由此推出什么结论?

同离子效应

- 2、同离子效应
  - 因加入有共同离子的强电解质而使矿物溶解度降低的效应
  - 问题：
    - 在纯水溶液和含有0.1molNaCl溶液中，求AgCl溶解度的变化。
  - 必须指出，凡是溶液中有同离子效应也就必然有盐效应，但前者要远大于后者

第一部分：水化学基础

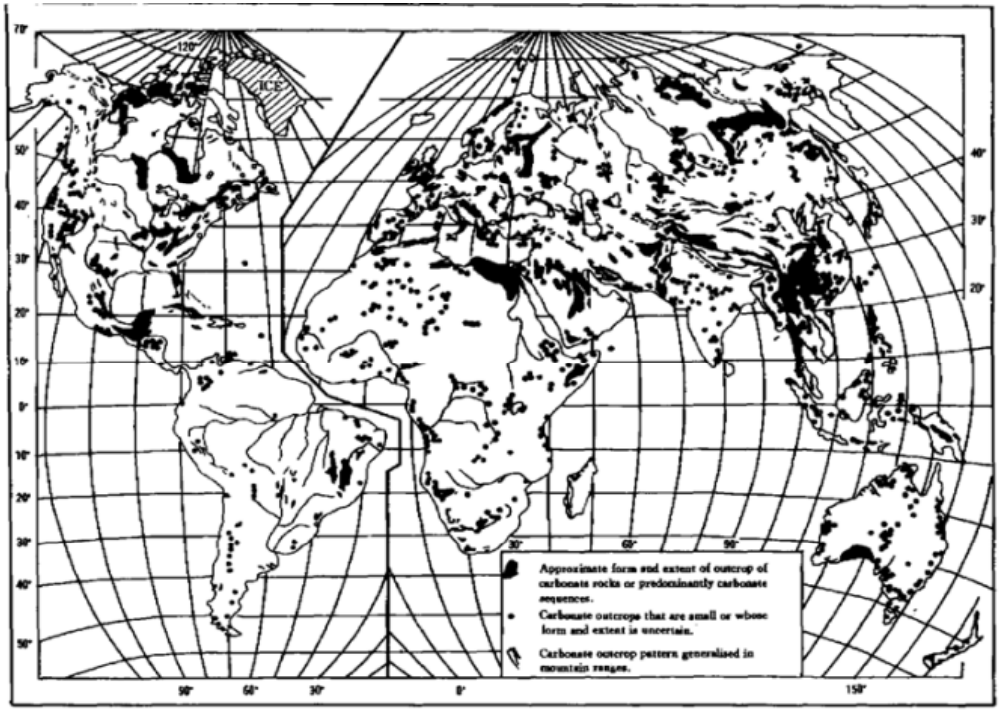
碳酸平衡

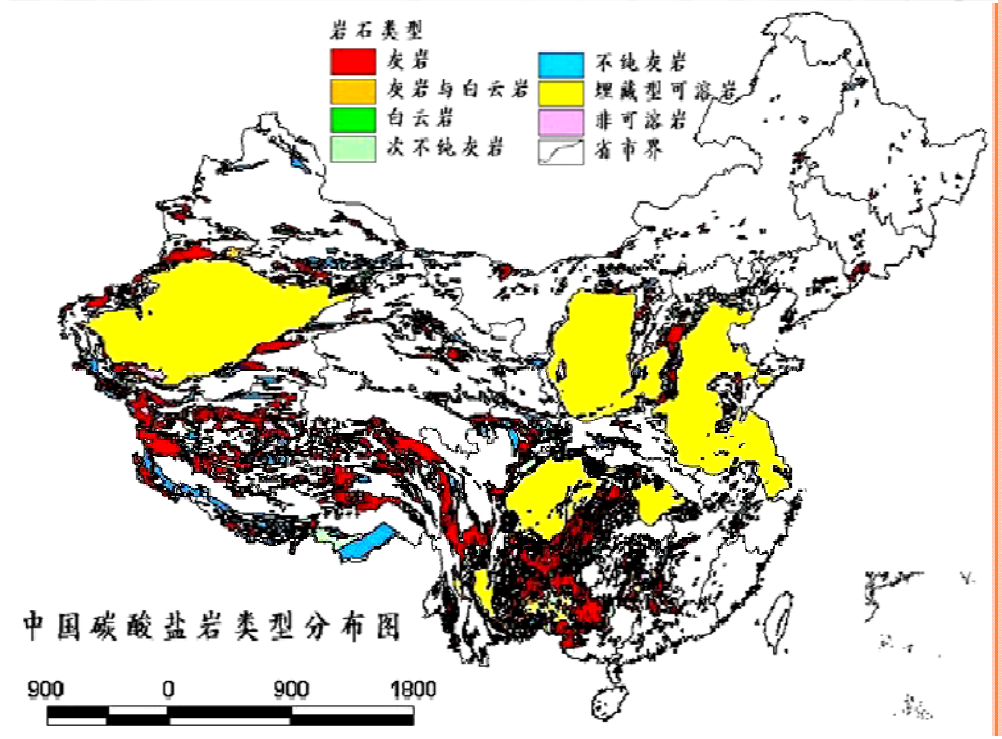
研究意义

1. 碳酸盐岩分布广泛

- 约占地表沉积岩分布面积的20%
- 我国占整个国土面积的1/3，以西南地区最为发育

  分布于Z、Є、O、D、C、P、T及部分J、K和N
- 几乎所有的沉积岩区域，地下水都会与碳酸盐矿物接触，对地下水化学成分的形成有重要作用





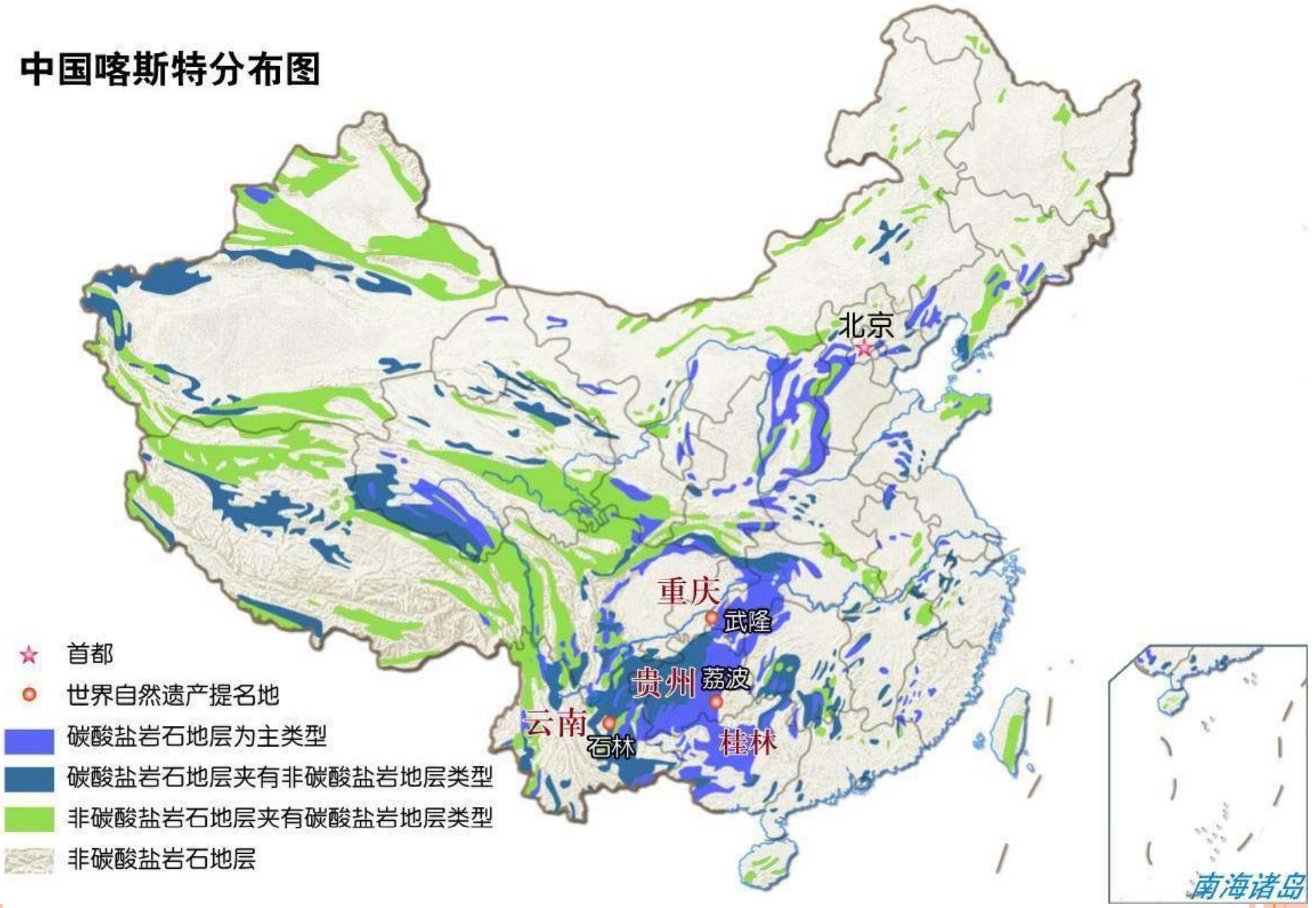
研究意义

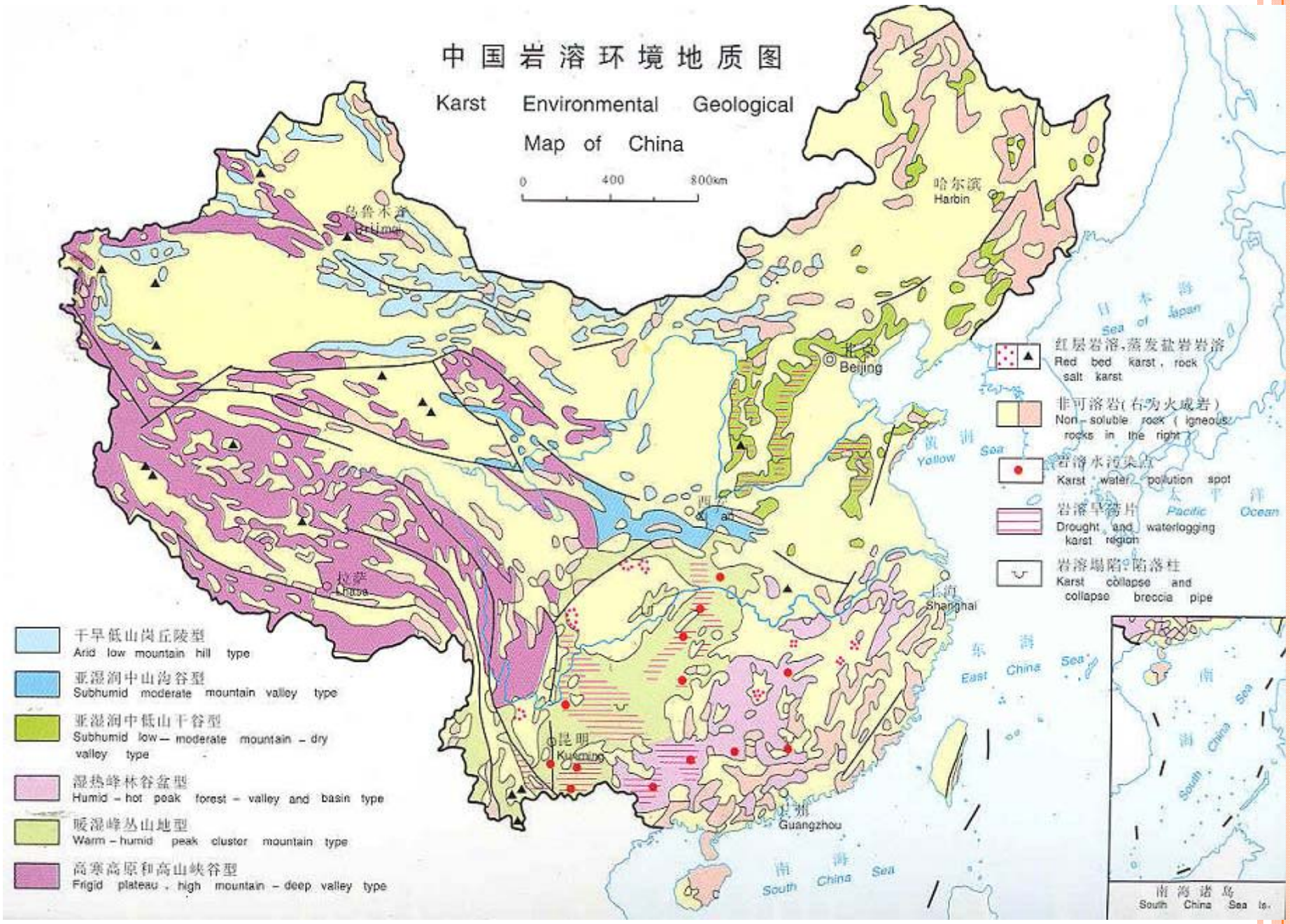
2. 通常来说，当硅酸盐或铝硅酸盐岩中或土壤中碳酸盐达到1%或更多就能主导地下水的化学特征。

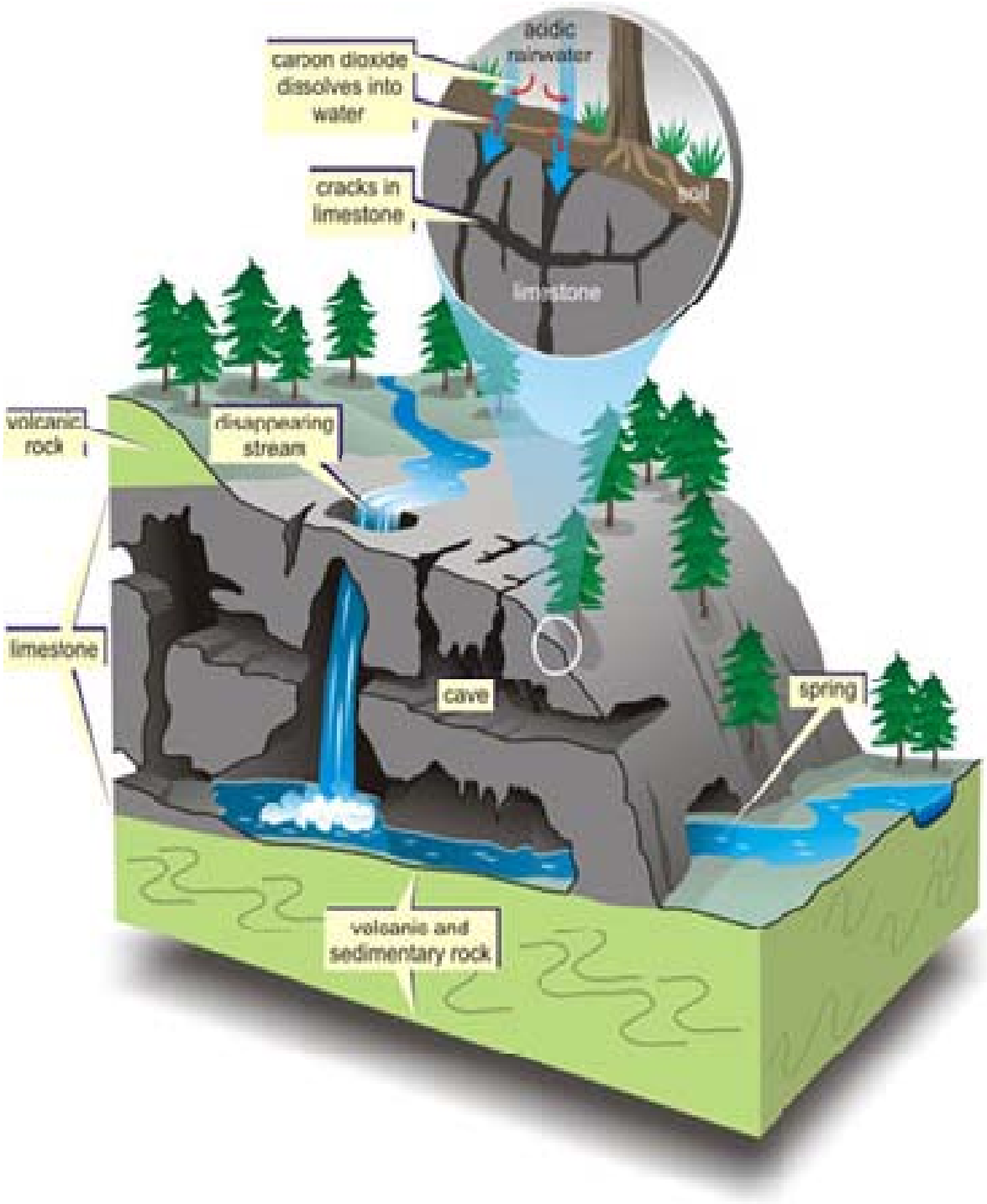
- 碳酸盐系统
  - 是地下水环境的重要缓冲系统
  - 它对避免地下水pH值急剧变化起缓冲作用（**碳酸盐的溶解与沉淀会消耗或产生H^+，影响pH**）
  - 与地下水的酸度和碱度密切相关



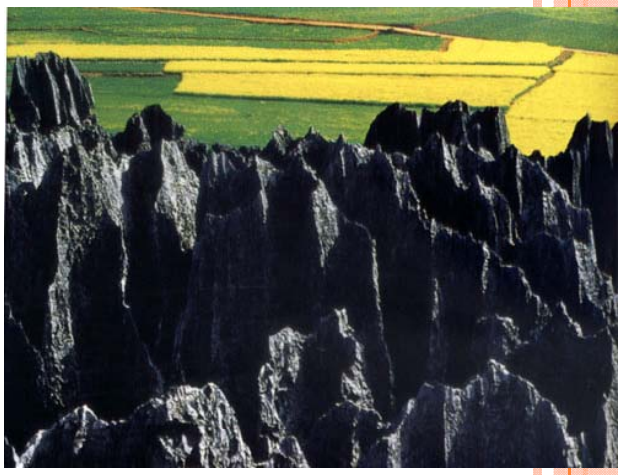
中国喀斯特分布图


北京
重庆
武隆
贵州
荔波
云南
石林
桂林
首都
世界自然遗产提名地
碳酸盐岩石地层为主类型
碳酸盐岩石地层夹有非碳酸盐岩地层类型
非碳酸盐岩石地层夹有碳酸盐岩地层类型
非碳酸盐岩石地层
南海诸岛


中国岩溶环境地质图
Karst Environmental Geological Map of China
0 400 800km
哈尔滨 Harbin
乌鲁木齐 Urumqi
北京 Beijing
拉萨 Lhasa
上海 Shanghai
昆明 Kunming
广州 Guangzhou
日本海 Sea of Japan
黄海 Yellow Sea
东海 East China Sea
南海 South China Sea
太平洋 Pacific Ocean
红层岩溶,蒸发盐岩岩溶 Red bed karst, rock salt karst
非可溶岩(右为火成岩) Non-soluble rock (igneous rocks in the right)
岩溶水污染点 Karst water pollution spot
岩溶旱涝片 Drought and waterlogging karst region
岩溶塌陷,陷落柱 Karst collapse and collapse breccia pipe
干旱低山岗丘陵型 Arid low mountain hill type
亚湿润中山沟谷型 Subhumid moderate mountain valley type
亚湿润中低山干谷型 Subhumid low—moderate mountain – dry valley type
湿热峰林谷盆型 Humid – hot peak forest – valley and basin type
暖湿峰丛山地型 Warm – humid peak cluster mountain type
高寒高原和高山峡谷型 Frigid plateau, high mountain – deep valley type
南海诸岛 South China Sea Is.


acidic rainwater
carbon dioxide dissolves into water
cracks in limestone
soil
limestone
volcanic rock
disappearing stream
limestone
cave
spring
volcanic and sedimentary rock







类别 碳酸盐

文石(Aragonite)

又称霰石，晶体
晶。如果双晶交
称。集合体呈柱
射状，珊瑚状，
石呈白色、无色
绿色、蓝色、紫
棕色，条痕白色
玻璃光泽

·**成因** 广泛形
岩中，也形成于
穴，岩脉中，以
·**鉴定特征** 溶于
气泡，紫外光下



玻璃光泽

比重 2.94～2.95 解理

类别 碳酸盐 | 成分 $CaCO_3$ | 硬度 3

方解石(Calcite)

晶体呈菱面体和偏三角面体，其聚形呈钉头状和犬牙状。冰洲石的菱面体晶体具双折射性，常成双晶。方解石还以块状、粒状、纤维状和钟乳状集合体产出。白色、无色、灰色、红色、棕色、绿色和黑色，条痕白色到灰色，透明到半透明，玻璃到珍珠或黯淡光泽。

·**成因** 形成于许多岩石中，石灰岩和大理岩主要由方解石组成。

·**鉴定特征** 溶于冷的稀盐酸，发泡



比重 2.71 | 解理 完全 | 断口 亚贝壳状

类别 碳酸盐	成分 $BaCa(CO_3)_2$	硬度 4

斜钡钙石(Barytocalcite)

晶体呈具条纹的柱状，集合体块状。白
色 透
洋。
· 成因
化学
理、
和地
水有
即形
· 鉴定



类别 碳酸盐	成分 $MnCO_3$	硬度 3.5～4

菱锰矿(Rhodochrosite)

有时形成菱面体、偏三角面体、柱状或板状晶体，不过菱锰矿常以块状、粒状、钟乳



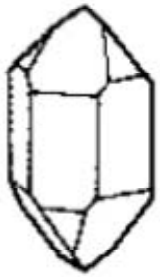
类别 碳酸盐	成分 $CaMg(CO_3)_2$	硬度 3.5～4

白云石(Dolomite)

晶体呈菱面体，常有马鞍状的弯曲晶面，集合体常以块状和粒状产出。无色、白色、灰色、粉红色或棕色，条痕白色；透明到半透明，玻璃至珍珠光泽

· 成因 形成于热液矿脉和含镁石灰岩。

· 鉴定特征 缓慢地溶于冷稀盐酸，依此可与方解石区分，后者在盐酸中反应剧烈，并发泡。



三方/六方晶系



比重 2.85	解理 完全菱面体	断口 亚贝壳状

类别 碳酸盐	成分 $Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$	硬度 3.5～4

铁白云石(Ankerite)

是白云石类
体，集合体
灰色、黄棕
是半透明矿
·成因 形
硫化物共生
·鉴定特征

比重 2.97

类别 碳酸盐	成分 $ZnCO_3$	硬度 4～4.5

菱锌矿(Smithsonite)

晶体呈菱面体，常
面，有时也形成偏
体。菱锌矿也以块
粒状和钟乳状集合
色、绿色、蓝色、
瘦白色，半透明，
·成因 形成于铜
矿床氧化带，与
雀石、蓝铜矿、
氯铅矿、白铅矿
异极矿伴生。
·鉴定特征 溶于
酸。



三方/六方晶系

比重 4.3～4.45 解理

类别 碳酸盐	成分 $FeCO_3$	硬度 4

菱铁矿(Siderite)

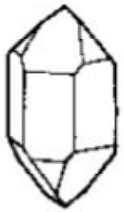
晶体呈菱面体、板状、柱状和偏二角面体，晶面常弯曲，有时成双晶，也以块状、粒状、致密状、葡萄状和鲕状集合体产出。浅黄色、灰色、棕色、浅绿色、浅红色或几乎黑色，条痕白色。是半透明矿物，玻璃、珍珠或丝绢光泽。

·成因 形成于热液矿脉，也形成于沉积岩。

·鉴定特征 加热后具有磁性，并能在冷盐酸中缓慢溶解，当酸液加热时，发泡







三方/六方晶系

葡萄状
菱铁矿

比重 3.96 解理 完全菱面体形 断口 参差状

水的离解和PH

- $H_2O=H^++OH^-$
- 水的离解平衡常数，$Kw=[H^+][OH^-]/[H_2O]$
  - 稀溶液，$rH_2O=1$；海水，$rH_2O=0.98$；20%NaCl溶液，$rH_2O=0.84$
  - 除高高浓度的地下盐水或卤水外，一般地下水的活度可视为1

$$Kw=[H^+][OH^-] \quad Kw=10^{-14}$$

定义当$[H^+]=[OH^-]$时，溶液为中性。$pH=-lg[H^+]$，即Ph=7

水的离解平衡常数　　表 1—6

温度 (℃)	K_{ae} ($\times 10^{-14}$)	中性溶液的 pH 值	温度 (℃)	K_{ae} ($\times 10^{-14}$)	中性溶液的 pH 值
0	0.1139	7.47	35	2.089	6.84
5	0.1846	7.37	40	2.919	6.78
10	0.2920	7.27	45	4.018	6.70
15	0.4505	7.17	50	5.474	6.63
20	0.6809	7.08	55	7.297	6.57
25	1.008	7.00	60	9.614	6.51
30	1.469	6.92			

地下水中碳酸的存在形态

1、游离碳酸

以溶解$CO_2(aq)$或H_2CO_3（占1%）形态存在

$$CO_2\ (g) + H_2O \Leftrightarrow\ CO_2\ (aq) + H_2O$$

$$CO_2\ (aq) + H_2O \Leftrightarrow\ H_2CO_3\ (aq)$$

2、重碳酸，HCO_3^-

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow\ H^+ + HCO_3^-$$

3、碳酸，CO_3^{2-}

$$HCO_3^- \Leftrightarrow\ H^+ + CO_3^{2-}$$

设DIC为水中总溶解无机碳的浓度（mol/l）

$$DIC=m_{H2CO3}+m_{HCO3-}+m_{CO32-}$$

描述碳酸平衡系统的基本方程

$$CO_2\ (aq) + H_2O = H_2CO_3\ (aq)$$

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{r_{CO_2} P_{CO_2}} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[HCO_3^-]}$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

- 总无机碳$DIC=m(H_2CO_3)+m(HCO_3^-)+m(CO_3^{2-})$
  - $a_0 = m(H_2CO_3)/ DIC$
  - $a_1 = m(HCO_3^-) /DIC$
  - $a_2= m(CO_3^{2-}) /DIC$
  - 25℃,1bar（$=10^5Pa$）（$P_{CO2}=10^{-3.5}$）
    - $pK_{CO2}=1.47$
    - $pK_1=6.35$
    - $pK_2=10.33$

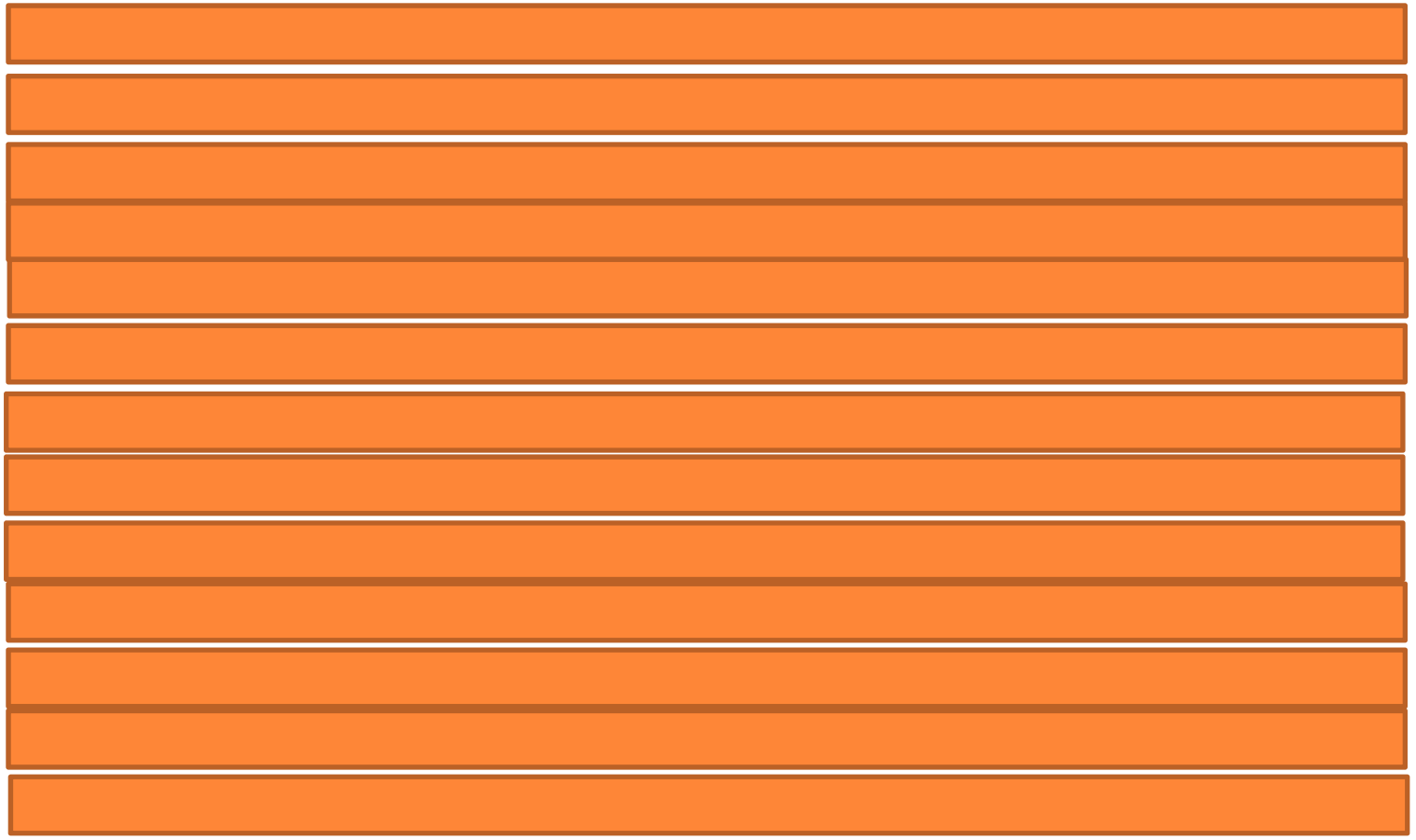
$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1}[H^+]}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2}$$

pH控制着碳酸的存在形态

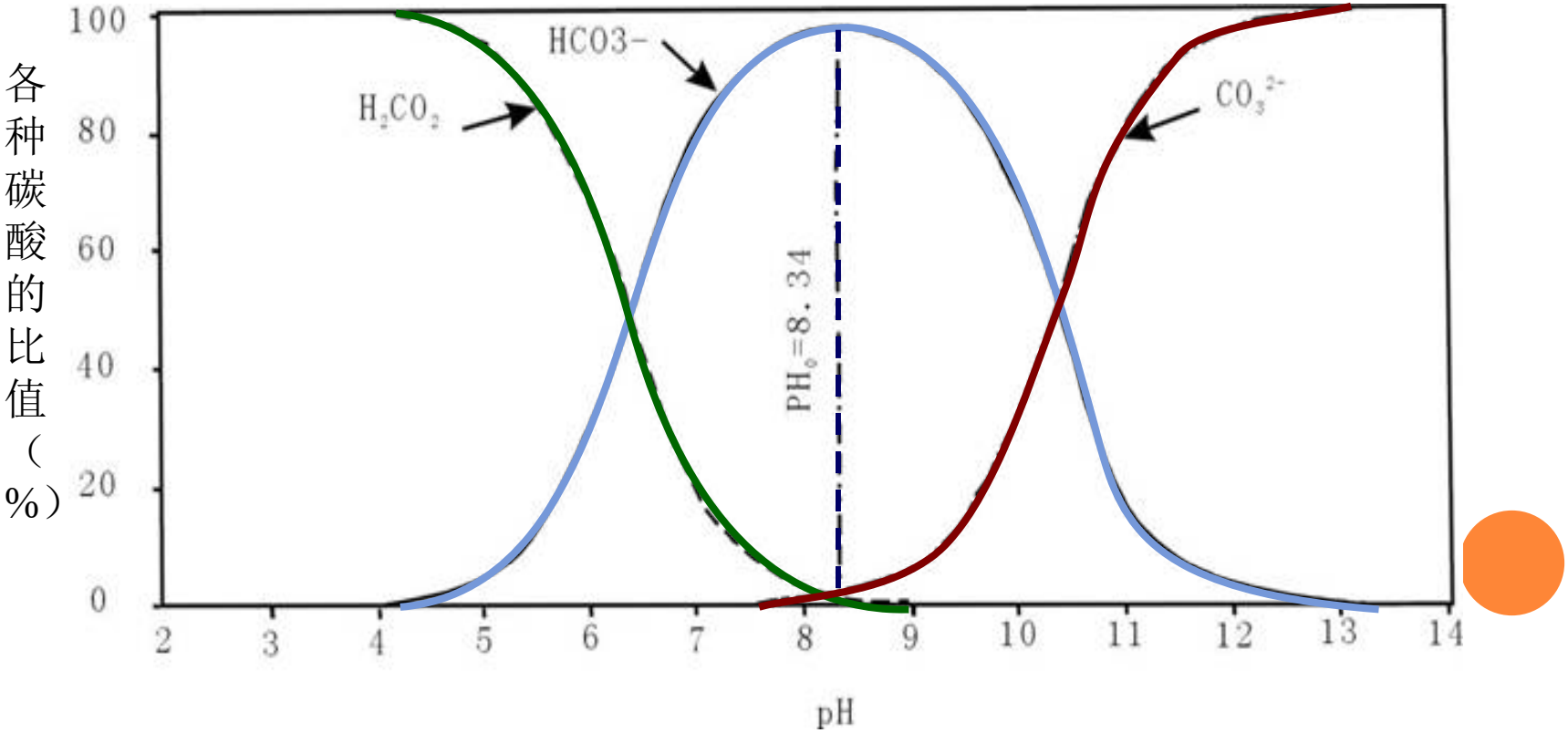
ph	m[H+](mol/L)	a0	a1	a2
1	0.1	99.99949882	0.000501185	2.51187E-13



PH对碳酸平衡系统的影响

- 酸性水中H_2CO_3占优势
- 碱性水中CO_3^{2-}占优势
- 弱酸、弱碱及中性水HCO_3^-占优势

- 当pH=8.34时，HCO_3^-达最高值，此点定为pH_0
- 它是检验分析结果可靠性的标志



二氧化碳分压对碳酸平衡系统的影响

- 主要反应
  - $CO_2\ (aq) + H_2O = H_2CO_3\ (aq)$ ，
  - $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$，
  - $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$，
  - $H_2O = H^+ + OH^-$，
  - $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$，

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{r_{CO_2} P_{CO_2}} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

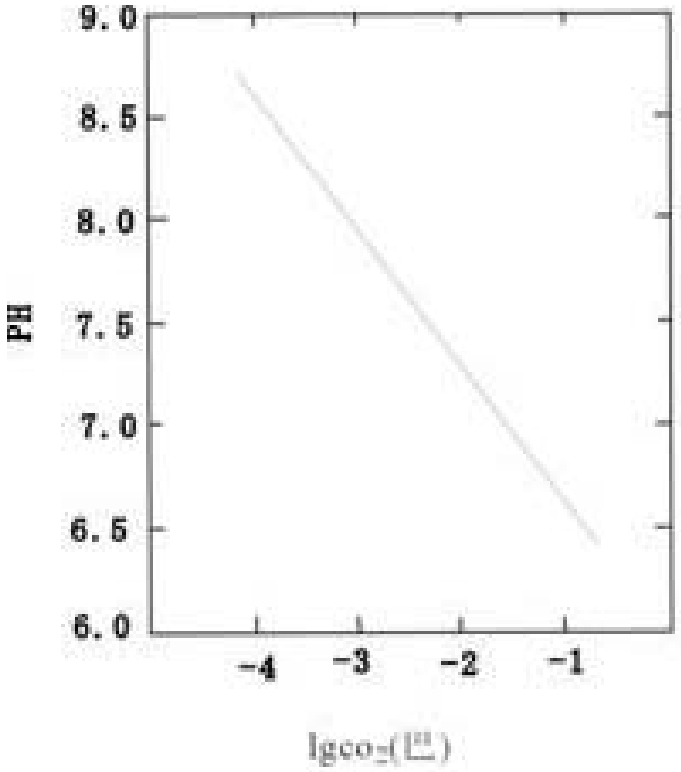
$$K_W = [H^+][OH^-]$$

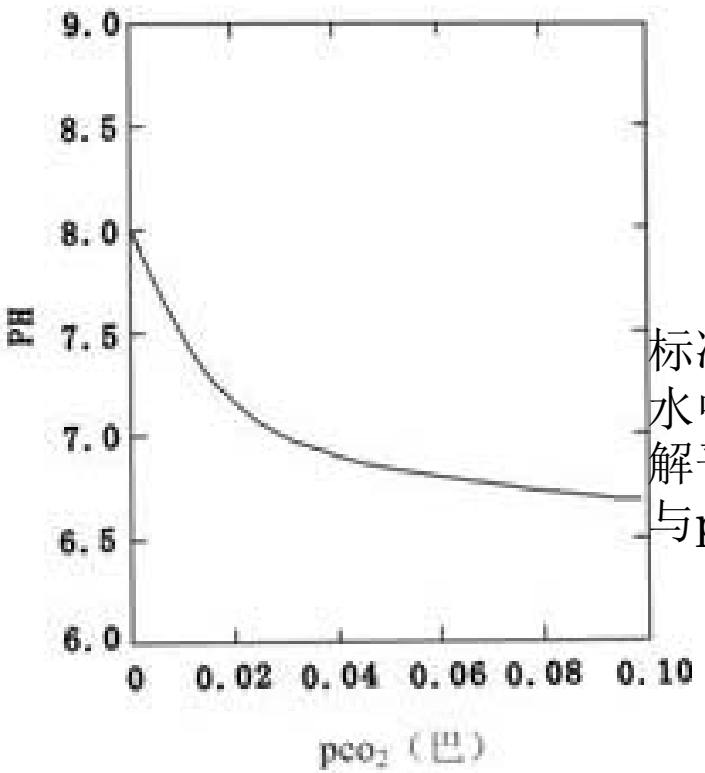
$$K_{Calcite} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

- 电中性方程
  - $m(H^+) + 2m(Ca^{2+}) = m(HCO_3^-) + m(OH^-) + 2m(CO_3^{2-})$

二氧化碳分压对碳酸平衡系统的影响

- 随P_{CO_2}增加，pH降低

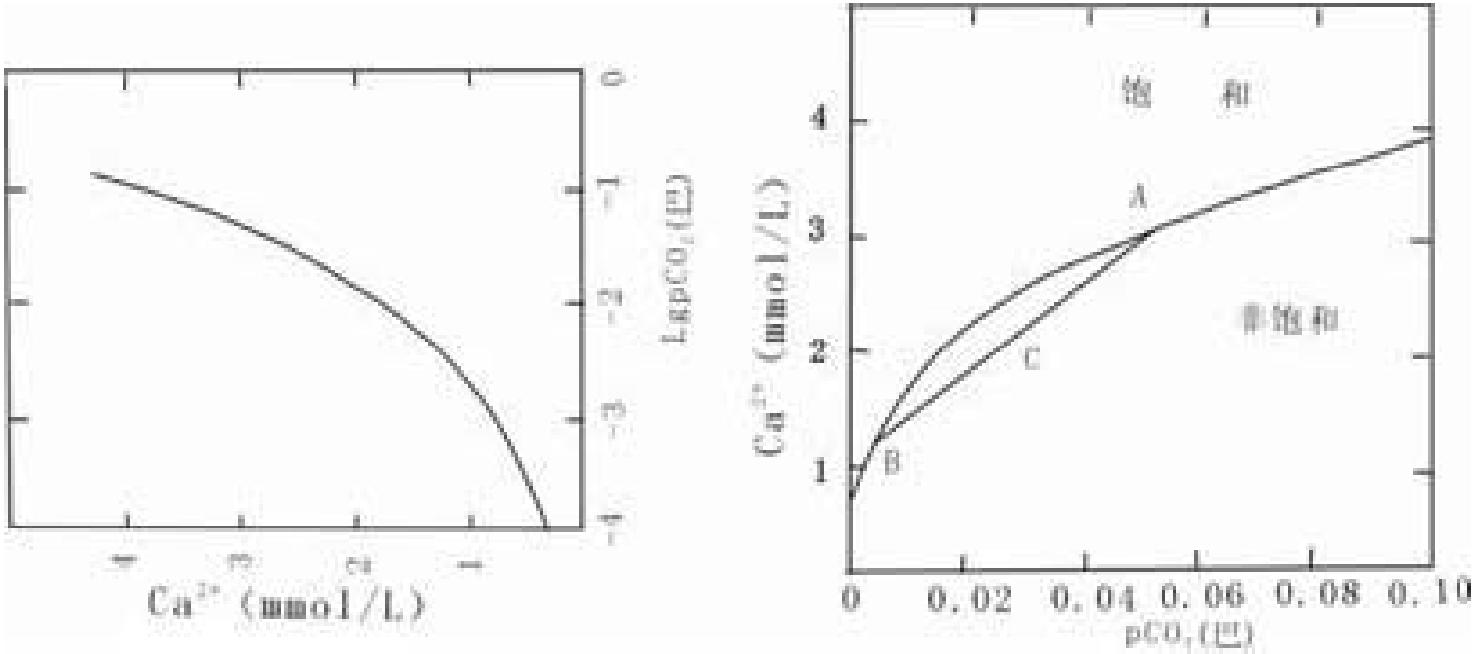




标准状态下，纯水中方解石达溶解平衡时，pH与pCO2的关系

二氧化碳分压对碳酸平衡系统的影响

- 随P_{CO2}增加，Ca^{2+}和HCO_3^-升高，它控制着碳酸盐的溶解度
- 两种在不同P_{CO2}条件下与方解石达到溶解平衡的水相混合，产生一种与方解石处于非饱和和状态的水



碳酸盐与水的溶解沉淀平衡

- 碳酸盐矿物按重要性降低的顺序：方解石（Calcite）、白云石(dolomite)、含镁方解石(magnesian calcites、文石(aragonite,CaCO3)和菱铁矿(magnesite)

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$K_{Calcite} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$$

$$K_{Dolomite} = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$$

地下水系统中的碳酸平衡

- 大气圈中p_{CO2}一般 为$10^{-3.5}$bar; 包气带土壤中的空气，为10^{-2}bar，而地下水中的值变化较大，一般在10^{-1}-10^{-3}bar之间，通常高于大气值。
- 按照地下水系统与大气CO_2交换的情况
  - **闭系统**
    - 与大气没有CO2交换，水与碳酸盐间的溶解反应所消耗的CO2得不到补充。
    - 溶解的$CaCO_3$ 少， Ca^{2+}、HCO_3^-浓度较低，而pH较高（8.64）；最后达溶解平衡的P_{CO2}值小于初始值，一般在10^{-4}巴左右
  - **开系统**
    - 与大气有CO2交换，水与碳酸盐间的溶解反应所消耗的CO2可不断得到补充。
    - 溶解的$CaCO_3$ 多，Ca^{2+}、HCO_3^-较高，而pH值较低（7.29）；水中P_{CO2}一般保持定值，其范围一般在10^{-2}—10^{-3}巴之间

TABLE 6.1 Solubility product expressions and K_{sp} values for some minerals in the system CaO-MgO-CO_2-SO_3-H_2O at 25°C and 1 bar total pressure

Mineral	Formula	K_{sp} expression	$-\log K_{sp}$
portlandite†	$Ca(OH)_2$	$[Ca^{2+}][OH^-]^2$	5.23
brucite‡	$Mg(OH)_2$	$[Mg^{2+}][OH^-]^2$	11.16
calcite‡	$CaCO_3$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	8.48
aragonite‡	$CaCO_3$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	8.34
vaterite§	$MgCO_3$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	7.91
magnesite‖	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	4.9, 7.93
nesquehonite#	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}][H_2O]^3$	5.58
lansfordite††	$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}][H_2O]^5$	5.45
artinite‡‡	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}][OH^-]^2[H_2O]^3$	15.4
hydromagnesite§§	$CaMg_3(CO_3)_4$	$[Mg^{2+}]^5[CO_3^{2-}]^4[OH^-]^2[H_2O]^4$	35.0
huntite‖‖	$CaMg(CO_3)_2$	$[Ca^{2+}][Mg^{2+}]^3[CO_3^{2-}]^4$	29.14
dolomite‡		$[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2$ (ordered)	17.09
		(disordered)	16.54
anhydrite‡	$CaSO_4$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$	4.36
gypsum‡	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}][H_2O]^2$	4.58

Sources: †Langmuir (1968). ‡Nordstrom et al. (1990). §Plummer and Busenberg (1982). ‖K_{sp}(nesquehonite) in this table, and other data from Langmuir (1965) suggest K_{sp}(magnesite) = $10^{-4.9}$; based on the literature and high temperature phase equilibria involving magnesite, Koziol and Newton (1995) propose $\Delta H_f^\circ = -265.70$ kcal/mol and $S^\circ = 15.557$ cal/mol K for magnesite at 25°C, which, with other thermodynamic data from Wagman et al. (1982), leads to K_{sp}(magnesite) = $10^{-7.93}$. #K_{sp} = $10^{-5.58 \pm 0.03}$ based on 15 reversed solubility runs in up to 5.5 mol/kg NaCl solutions (Ranville 1988). ††Based on the nesquehonite-lansfordite equilibrium (Langmuir 1965), and K_{sp}(nesquehonite) this table. ‡‡Recomputed from Langmuir (1965) ($K_{sp} = 10^{-18.3}$ calculated from data of Hemingway and Robie (1973), makes artinite stable relative to brucite plus hydromagnesite, which seems doubtful). §§Formula from Robie and Hemingway (1973); K_{sp} recomputed from data given by Langmuir (1965). ‖‖Based on electrochemical cell measurements, Walling et al. (1995) propose ΔG_f°(huntite) = −1002.8 ± 1.5 kcal/mol; with free energy data for the ions from Wagman et al. (1982) this gives $K_{sp} = 10^{-29.14}$, which is in good agreement with measured entropy and enthalpy data from Hemingway and Robie (1973), $\Delta G_f^\circ = -1004.6 \pm 0.4$ kcal/mol and $K_{sp} = 10^{-30.52}$.

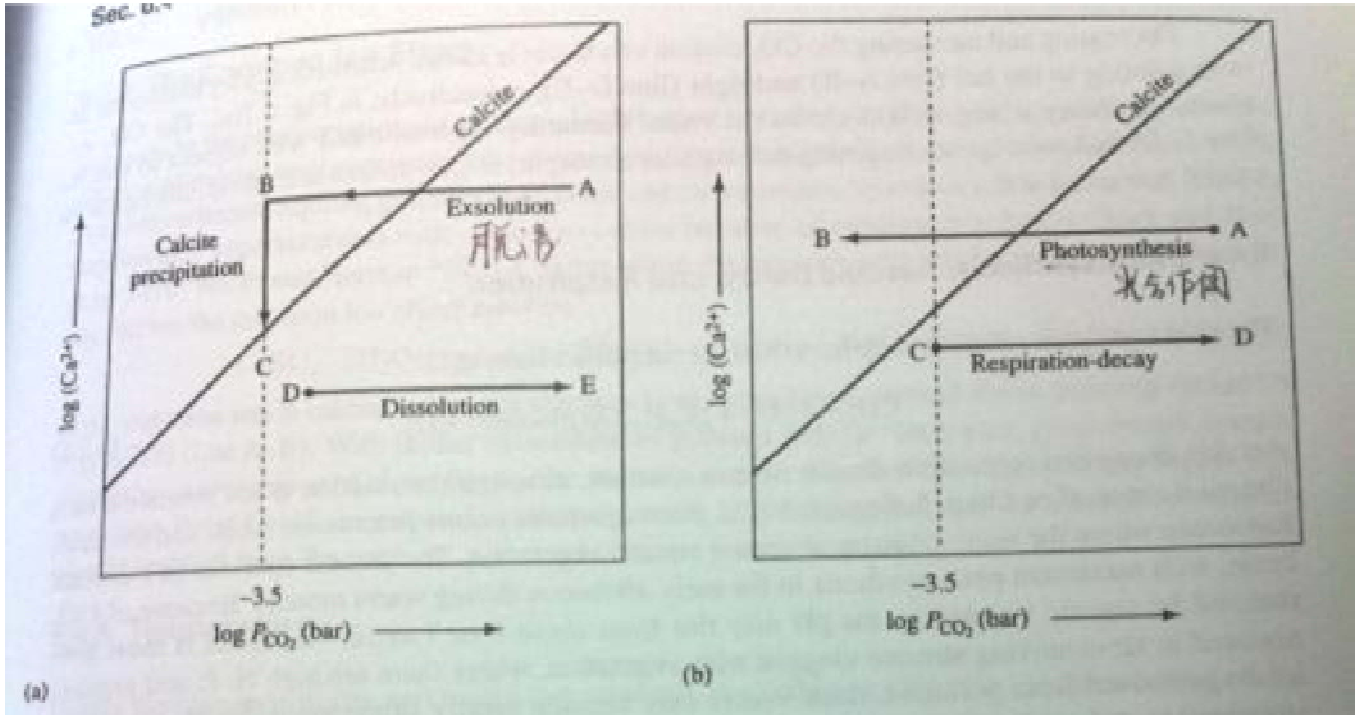
From Langmuir (1997)

碳酸盐溶解反应的影响因素

- CO_2溶解与析出
- 光合作用、好氧降解和呼吸作用
  - 光合作用反应如下：

    CO_2 +H2O → 1/6 C6H12O6 (glucose葡萄糖) + O2

    降解和呼吸作用则相反



From Langmuir (1997)

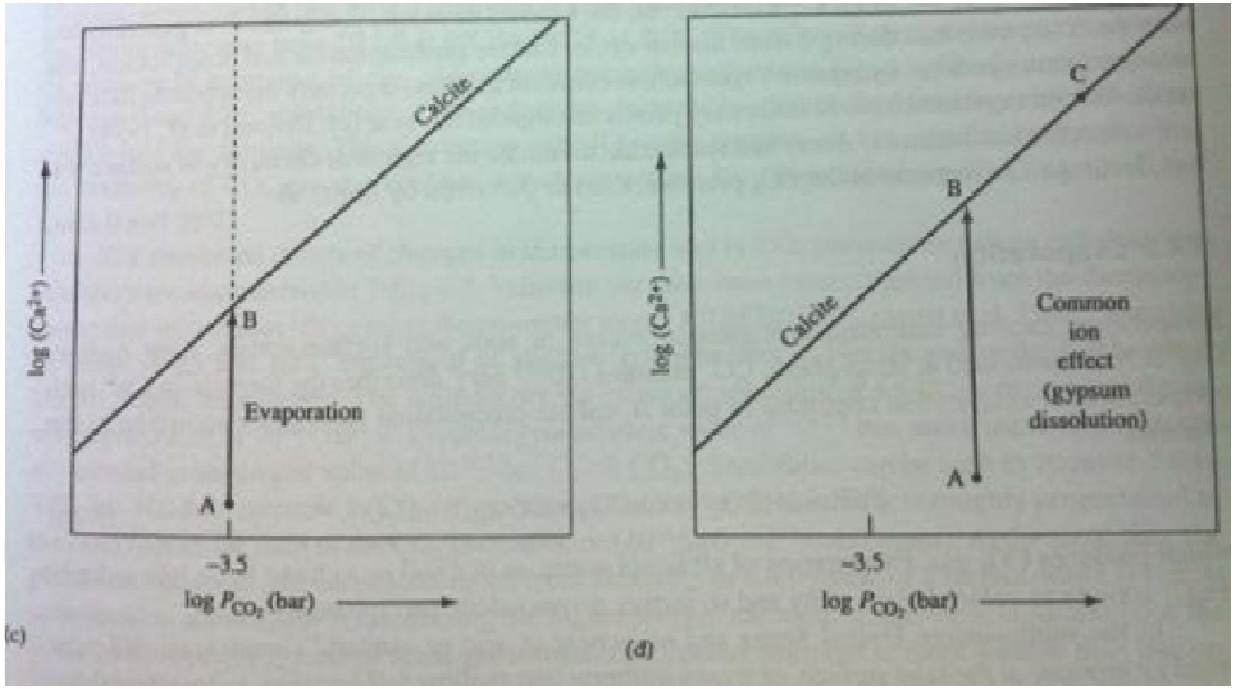
碳酸盐溶解反应的影响因素

- 蒸发
  - 如下图（c）中蒸发持续点B,则根据下式方解石沉淀

$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2(g)\uparrow + H_2O$

- 同离子效应
  - 例如：很多实际情况中石膏的溶解，会造成方解石溶解的同离子效应

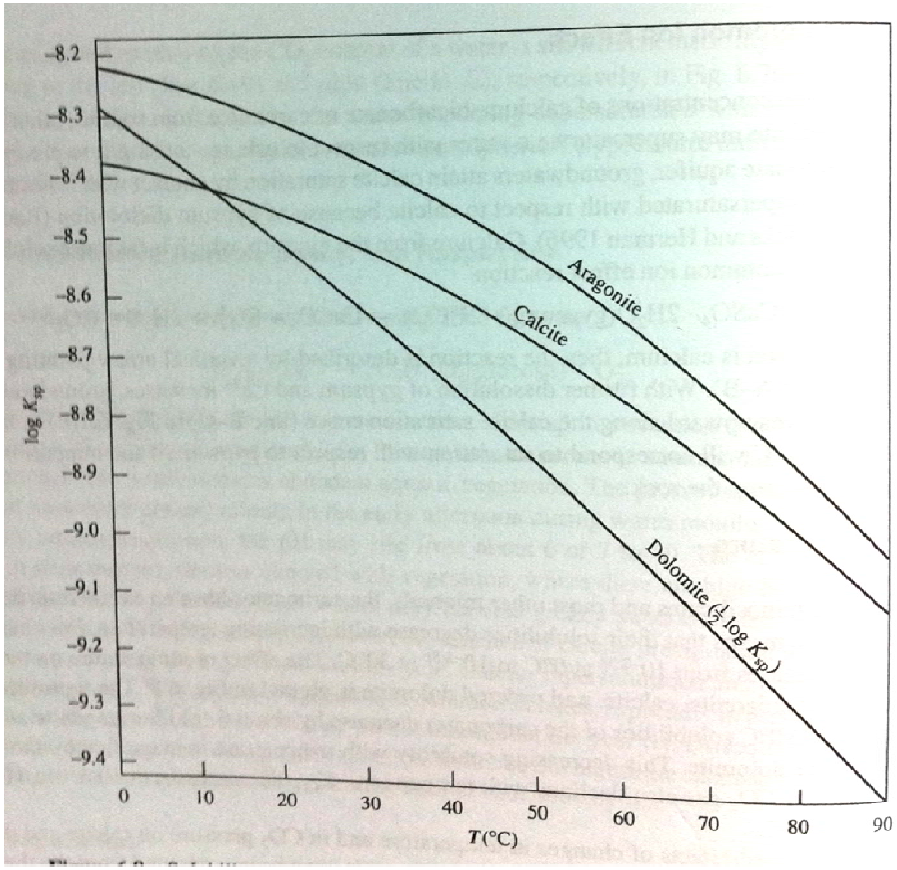
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(gypsum) + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O$



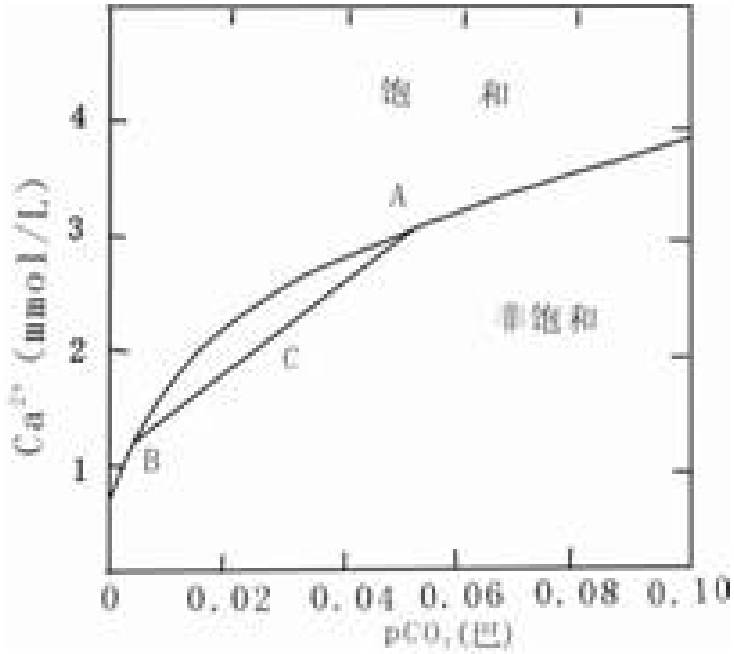
From Langmuir (1997)

碳酸盐溶解反应的影响因素

- 温度
- 混合作用



From Langmuir (1997)



有如下两个水样，计算方解石是否处于饱和状态，并且推断该水样采自的含水层和碳酸盐可能发生了什么样的反应？

佛罗里达 （单位：mg/L）				宾夕法尼亚（单位：mg/L）			
Ca^{2+}	34	SO_4^{2-}	2.4	Ca^{2+}	83	SO_4^{2-}	27
Mg^{2+}	5.6	Cl^-	4.5	Mg^{2+}	17	Cl^-	17
Na^+	3.2	NO_3^-	0.1	Na^+	8.5	NO_3^-	38
K^+	0.5	SiO_2	12	K^+	6.3	SiO_2	-
HCO_3^-	124	pH	8.0	HCO_3^-	279	pH	7.4