

关于水化学中几个问题的探讨

闫志为^{1,2}, 刘辉利^{1,2}, 李水新^{1,2}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:该文就水化学研究中所涉及的碳酸平衡与温度的关系、方解石等碳酸盐岩矿物溶解度与温度的关系、pH 值控制下方解石、白云石的溶解产物、矿物实测溶解度大于计算溶解度、Cl⁻ 的络合物、浅海环境下形成方解石矿物、舒卡列夫水化学式的改进建议等问题进行了分析与解释, 并提出一些看法、认识及建议。

关键词:碳酸盐岩矿物; 水化学; 问题思考

中图分类号: P641.12

文献标识码: B

在水化学的科研实践中, 常常涉及到碳酸平衡如何随温度变化, 方解石等碳酸盐岩矿物溶解度到底与温度的关系是怎样的, 矿物的计算溶解度与实测溶解度为什么存在差异, 为什么在天然水中很少有 Cl⁻ 的络合物, 为什么浅海环境下可形成碳酸盐岩。笔者根据多年的实践经验, 并结合近年来的研究成果对这些问题提出一些看法和认识。

1 3 种无机碳酸在水中分配比例方程式的推导

众所周知, 水中的碳酸以游离碳酸(以 CO₂(aq) 为主, 以 H₂CO₃^{*} 表示)、重碳酸根(即 HCO₃⁻) 和碳酸根(即 CO₃²⁻) 3 种化合形态存在^[1-3]。各种教材中基本全是给出了在不同 pH 值条件下的分配比例公式(式 1、式 2、式 3) 及相应图表, 均未给出 3 个表达式的推导过程。

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}\right)^{-1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}\right)^{-1} \times 100\% \quad (2)$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}\right)^{-1} \times 100\% \quad (3)$$

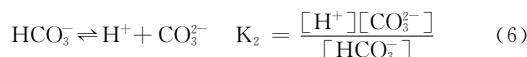
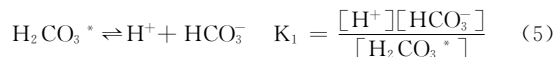
式中: α_0 , α_1 和 α_2 分别为 H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻

所占碳酸(DIC)的百分数。

令 DIC 为水中总溶解无机碳的浓度(mol/L), 即:

$$\text{DIC} = (\text{H}_2\text{CO}_3^*) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \quad (4)$$

(1)式、(2)式和(3)式的推导过程如下。因碳酸(H₂CO₃^{*})为二元弱酸, 可进行二级离解:



在假设浓度等于活度的条件下, 据(4)、(5)及(6)式进行如下联合整理。

$$\text{DIC} = (\text{H}_2\text{CO}_3^*) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \alpha_0^{-1} &= \{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\} / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \\ &= 1 + [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \\ &= 1 + \{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+]\} / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \{K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]\} / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \\ &= 1 + K_1 / [\text{H}^+] + \{K_2 / [\text{H}^+]\} \cdot \{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{H}^+]\} / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \\ &= 1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2 / [\text{H}^+]^2 \end{aligned}$$

所以:

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}\right)^{-1} \times 100\%$$

α_1 和 α_2 的求证同理。

收稿日期: 2013-06-11; 修订日期: 2013-08-02; 编辑: 陶卫卫

基金项目: 桂科能 1103108-28; 广西自然科学基金重点项目(编号: 2011GXNSFD018001); 桂林理工大学教改项目(2102A14, 2012B22)

作者简介: 闫志为(1963-), 男, 教授, 长期从事岩溶、水文地球化学与水文地质等方面的教学和科研工作; E-mail: zhiweiyan@tom.com。

2 碳酸平衡与温度的关系

根据现代水化学理论,前人已给出了 25℃、不同 pH 值条件下 3 种碳酸的分配比例,即:酸性水中 H_2CO_3^* 含量最大,碱性水中 CO_3^{2-} 含量最大,偏酸、偏碱及中性水中 HCO_3^- 含量最大。且在 pH 为 8.34 时,是一个重要分界点,称为 pH_0 ,此时, HCO_3^- 极值^[1-3]。

目前文献中给出的上述结论均是 25℃ 条件下的情况,那么在其他温度下 3 种碳酸又是如何分配,温度的高低是否对 3 种碳酸的分配比例有影响,笔者曾进行了理论的推算^[4]:

在 0~100℃ 范围内,不管温度高低都表现出酸性水中 H_2CO_3^* 占优势,碱性水中 CO_3^{2-} 占优势,偏酸、偏碱及中性水中 HCO_3^- 占优势的规律。但 HCO_3^- 达到最高值点的 pH_0 有所不同。虽然 pH_0 随温度有所变化,但变化幅度并不大。 pH_0 的变化范围为 8.60~8.22 之间。随着温度的变化,各 pH_0 点时 3 种碳酸的分配比例也略有变化。也就是说,虽然在不同温度下随 pH 的变化 3 种碳酸所占比例及其 pH_0 均存在差异,但与 25℃ 条件下相比变化并不显著。

3 方解石白云石的溶解度与温度的关系

前人许多文献基本都认为常见的碳酸盐岩矿物方解石、白云石的溶解度随着温度升高而逐渐降低^[5,6]。笔者曾对方解石、白云石分别在不同 P_{CO_2} (0~100 bar) 和不同温度 (0~100℃) 条件下纯水中的溶解度进行了模拟和分析,认为:

在 P_{CO_2} 为 0 或很低时,方解石、白云石的溶解度随着温度的升高逐渐增大。而在 P_{CO_2} 较大时,其溶解度随着温度的升高却逐渐降低。即温度越低,天然水中 P_{CO_2} 越大, CO_2 转换成 H_2CO_3 的量越多,天然水对碳酸盐岩的溶解量必然也增大;而温度越高 H_2CO_3 的活度越低,水中 P_{CO_2} 越小,对碳酸盐岩的溶蚀能力越差^[7]。当地下深部高温、高 P_{CO_2} 的热水在运移到浅部与常温地下水混合后所形成的较低温度且 P_{CO_2} 较高混合水,由于混合溶蚀作用,该处浅部石灰岩、白云岩的岩溶作用将会更加强烈^[7]。

前人所述方解石、白云石的溶解度随着温度升高而逐渐降低的观点是不全面的。之所以产生该认

识,应该是与前人只做了有一定 P_{CO_2} 条件下的矿物溶蚀实验而没有进行(或难以实现)无 CO_2 或 P_{CO_2} 很小条件下的溶蚀实验有很大关系的^[7]。

4 pH 值控制下方解石白云石的溶解产物

常见碳酸盐岩矿物如方解石(CaCO_3)、白云石 [$\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$] 溶解反应的产物到底是什么? 如方解石的溶解,一些文献中表示的是生成 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ,而在碳酸盐岩矿物表面滴酸却产生 CO_2 气体。那么其反应产物到底如何,下面以方解石的溶解为例对此问题进行分析。

(1) 方解石溶解首先发生如下反应: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$;

(2) 同时, CO_3^{2-} 与水反应: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$;

(3) 由于水中常存在碳酸等各种酸,将发生 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$;

(4) 上述反应可简化为: $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$;

(5) 当溶液中 H^+ 浓度较高(pH 值很低)时,由于碳酸平衡作用,溶解产生的 CO_3^{2-} , HCO_3^- 将转换成 CO_2 并溢出(如在石灰岩表面滴盐酸,由于局部 pH 值很低,酸性环境使方解石溶解产生的 CO_3^{2-} 直接转换成 CO_2); 而当 H^+ 浓度较低(pH 值不很高)时只发生 $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ 反应。

天然环境中,水中 CO_2 能够促进 CaCO_3 溶解是因为 CO_2 溶于水的生成物 H^+ 能与 CaCO_3 溶于水的生成物 OH^- 结合,降低了 CaCO_3 溶于水的生成物的浓度,带动反应向正反应方向进行,促进 CaCO_3 的进一步溶解。所以文献中多见下面的反应式。



5 矿物实测溶解度大于计算溶解度

在实践中常常遇到模拟计算的矿物溶解度和前人实测溶解度存在差异,并且表现为实测溶解度大于计算溶解度。应该认为,这主要是由于在模拟计算过程中限定的条件过于理想化,不能完全反映实测过程条件所致。如实测中 CO_2 量的控制、水中其他少量离子或组分的存在等在模拟计算中是难以体现的,特别是在实际测定中 CO_2 是难以完全清除的。

6 水中 Cl^- 的络合物

前人认为天然水中常量组分的主要离子对有 CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , NaSO_4^- , KSO_4^- , CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , NaHCO_3^0 , CaCO_3^0 , MgCO_3^0 , NaCO_3^- 、 Na_2SO_4^0 及 Na_2CO_3^0 共 12 种^[1], 而没有与常见的 Cl^- 离子相关的离子对。常量组分 Cl^- 的离子对为什么不是主要离子对, 实际上在天然淡水中, Cl^- 不易与其他离子结合成离子对。 Cl^- 在比海水更浓的溶液中能生成 MgCl^+ 这样的络合物, 但在海水中 Cl^- 的浓度下, Cl^- 不与这些主要金属离子(指碱金属与碱土金属)生成络合物^[8]。在海水中 Cl^- 能与微量重金属离子生成离子对, 例如 Ag^+ 与 Cl^- 能生成几种络合物^[8]。可以说 Cl^- 在天然水中是一种不易被吸附、不易形成离子对而易于以游离离子存在的组分。

7 浅海环境下方解石矿物的形成

文献中常提到石灰岩的碳酸盐岩主要生成于浅海环境。笔者在以前的研究中曾对不同 P_{CO_2} 、不同温度下海水^[9]中方解石、白云石的饱和指数进行计算^[10], 并得出: 在较低温度下、较高 P_{CO_2} (深海环境如此), 海水中方解石、白云石的饱和指数是负数, 海水对方解石、白云石具有较强的侵蚀性; 而在较低温度、较高 P_{CO_2} 下恰恰相反。这与前人“方解石、白云石在海洋的表层是过饱和的, 在深部由于温度的降低和压力的升高是不饱和的”的认识是一致的^[6,11]。

同时得出: 当不同 P_{CO_2} 条件下的海水与纯水按不同比例进行混合且海水所占比例较小时, 混合液对方解石、白云石的侵蚀性极强, 这也是一种混合溶蚀现象, 也解释了某些滨海岩溶区岩溶发育较强烈的原因^[12]。

8 关于舒卡列夫分类的改进建议

天然水的舒卡列夫分类是根据水中 Na^+ (K^+ 合并于 Na^+ 中)、 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 6 种主要离子(离子的毫克当量百分含量 $\geq 25\%$ 的阴离子和阳离子进行组合)划分的, 共 49 种水化学类型。每型以一个阿拉伯数字作为代号。同时, 按水的 TDS 又划分为 4 组: A 组 TDS 小于 1.5 g/L, B 组 1.5~10 g/L, C 组 10~40 g/L, D 组大于 40 g/L。不同化学成分的水都可以用一个简单的符号代

替。如 1-A 型即 TDS 小于 1.5 g/L 的 HCO_3^- -Ca 型水^[1]。该分类简明易懂, 在生产和科研实践中广泛应用。

但分类中存在对大于或等于 25% 毫克当量的离子未反映其大小的次序, 反映水质变化不够细致的缺点^[1]。为了克服该缺陷, 并结合现代水质分析现状和笔者根据多年使用经验建议对该分类进行如下改进, 以更好地应用于生产和科研实践。

(1) 按毫克当量百分含量由大到小次序写出水化学类型, 而不按原规定生搬硬套, 这样可反映出种离子的含量多少的顺序, 减小了原分类方法的缺陷。

(2) K^+ 也可单列一类, 不须再与 Na^+ 合为一类, 因为现在水质化学分析中不管是简分析还是全分析都不再有 K^+ 与 Na^+ 合为一起的分析结果了, 甚至还可扩展到 7 种常规离子以外的其他离子成分, 这样可更好地描述水化学特征。这样就出现原分类中没有而自然状态下却存在新类型, 如 $\text{Cl}-\text{K}$ 型、 SO_4-Fe 型等, 而新的阳离子为钠的水化学类型也不再是原来包括钾的意义, 它只是表示单纯的 Na 毫克当量百分含量 $\geq 25\%$, 不再包含 K。

(3) 建议不以阿拉伯数字表示其水化学类型(如 1-A 型), 而是直接写出其类型式, 如 HCO_3^- -Ca 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^-$ -Ca·Mg 型等。因为这样更直观、更简洁明了, 事实上在实际工作中专业人员也是这样用的。

9 结语

该文根据多年的科研实践经验并结合近年来笔者的研究成果对结合教学过程和科研实践中所涉及的几个问题进行了分析与解释, 并提出一些看法、认识或建议。希望该文对相关课程的教学、科研和生产实践有所裨益, 谬误之处敬请指正。

参考文献:

- [1] 沈照理, 朱宛华, 钟佐荣. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1993, 5: 8-27.
- [2] Appelo, C A J, Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution[M]. A. A Balkema, Rotterdam, 1994: 90-95, 488.
- [3] W. 斯塔姆, J. 摩尔根著. 水化学[M]. 汤鸿霄等译. 北京: 科学出版社, 1987: 129-133.
- [4] 闫志为, 刘辉利, 陶宗涛. 温度对水中碳酸平衡的影响浅析[J]. 中国岩溶, 2011, 30(2): 128-131.
- [5] 闫庆桐. 热水岩溶与热水成矿初探[J]. 水文地质工程地质,

- 1983,(1):17—22.
- [6] 张之淦. 岩溶发生学[M]. 桂林:广西师范大学出版社,2006:36—39.
- [7] 闫志为,刘辉利,张志卫. 温度及 CO₂ 对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. 中国岩溶,2009,28(1):7—10,41.
- [8] 堀部纯南. 海水化学[M]. 崔清晨,郁伟军译. 北京:科学出版社,1983.71—73.
- [9] B. J. Merkel, B. Planer—Friedrich. 地下水地球化学模拟的原理及应用[M]. 朱义年,王焰新译. 武汉:中国地质大学出版社,2005:11—19,75—123.
- [10] 闫志为,张志卫. 氯化物对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 水文地质工程地质,2009,36(1):113—118.
- [11] H. D. 霍兰. 大气和海洋化学[M]. 初汉平,蒋龙海,康兴伦,等译. 北京:科学出版社,1986:166—174.

Study on Several Problems of Hydrochemistry

YAN Zhiwei^{1, 2}, LIU Huili^{1, 2}, LI Shuixin^{1, 2}

(1. Environmental Science and Engineering College of Guilin University of Technology, Guangxi Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guangxi Guilin 541004, China)

Abstract: Several hydrochemistry problems in researching experiments were commented and discussed in this paper. These problems included relationship between carbonate equilibrium and temperature, relationship between solubility of carbonate mineral (eg. calcite) and temperature, the dissolution products of calcite and dolomite at different pH value, the measured solubility product is greater than the calculated one, the Cl—complexes, the formed calcite in shallow sea environment and the suggestions for improvements of Shukaliefu's hydrochemical formula. These problems are analyzed and explained and some opinions and suggestions are put forward.

Key words: Hydrochemistry; problems review