

研究报告

地下水碳酸平衡检查系统

刘建刚¹, 郑克勋¹, 傅伟宁², 吴顺华¹

(1. 河海大学土木工程学院, 南京 210024; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

[摘要] 文章主要研究地下水在不同温度和 CO₂ 分压条件下碳酸三种存在形式与 pH 值的关系, 以便更有效地对地下水水质资料进行可靠性检查。分析认为 HCO₃⁻ 出现峰值的分界 pH₀ 值, 纯水在 CO₂ 分压 1~10⁵ Pa, 温度 0~30℃ 时的变化范围为 7.92~8.60, 碳酸盐岩地下水的变化范围为 8.28~8.57。pH₀ 值随温度的升高而降低。石灰岩和白云岩的 pH₀ 十分接近, 碳酸盐岩地区的平衡特性将取决于方解石成分。

[关键词] 碳酸盐岩; 地下水; 碳酸平衡; pH 值

[中图分类号] P641; P641.12; P342 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2003) 09-0061-04

1 前言

水中碳酸的三种存在形式 H₂CO₃, CO₃²⁻ 及 HCO₃⁻ 之间的比例关系常用来检验地下水水质分析结果的可靠性, 不考虑活度的纯水在标准状态, 且水中二氧化碳分压为 10⁵ Pa 时它们的关系在文献^[1]中已有论述。但地下水的温度、CO₂ 分压、溶质类型、总溶解固体等是变化的, 地下水系统状况也有所不同^[2,3], 因此, 有必要系统地分析 H₂CO₃, CO₃²⁻ 及 HCO₃⁻ 之间比例关系的变化规律, 对已有的水质检验方法作出补充。本文仅就考虑活度的纯水、碳酸盐岩地下水的碳酸平衡关系作分析。

2 碳酸平衡检验方法

令 $C_{d,i} = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-})$

并设 $a_0 = \frac{(H_2CO_3)}{C_{d,i}} \times 100\%$

$a_1 = \frac{(HCO_3^-)}{C_{d,i}} \times 100\%$

$$a_2 = \frac{(CO_3^{2-})}{C_{d,i}} \times 100\%$$

其中, C_{d,i} 为溶解的无机碳。

2.1 纯水中的 a₀, a₁, a₂ 值

根据碳酸平衡和质量作用方程, 水中组分只有 H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, 相应的 a₀, a₁, a₂ 值为

$$a_0 = \left[1 + \frac{1}{r_{HCO_3^-} r_{H^+}} \frac{K_1}{(H^+)} + \frac{1}{r_{CO_3^{2-}} r_{H^+}^2} \frac{K_1 K_2}{(H^+)^2} \right]^{-1} \times 100\%$$

$$a_1 = \left[1 + r_{HCO_3^-} r_{H^+} + \frac{(H^+)}{K_1} + \frac{r_{HCO_3^-}}{r_{CO_3^{2-}} r_{H^+}} \frac{K_2}{(H^+)} \right]^{-1} \times 100\%$$

$$a_2 = \left[1 + \frac{r_{H^+} r_{CO_3^{2-}}}{r_{HCO_3^-}} \frac{(H^+)}{K_2} + r_{CO_3^{2-}} r_{H^+}^2 \frac{(H^+)^2}{K_1 K_2} \right]^{-1} \times 100\%$$

2.2 石灰岩地层地下水的 a₀, a₁, a₂ 值

除碳酸平衡的质量作用方程外, 还存在方解石的溶解平衡质量作用方程。水中组分除 H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ 外还有 Ca²⁺ 离子。阴、阳离子满足

电中性条件, 忽略了次要组分后的电中性方程为:

$$2(\text{Ca}^{2+}) = (\text{HCO}_3^-) \quad (1)$$

由碳酸平衡方程、方解石溶解方程和电中性方程式

(1) 求得

$$(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{r_{\text{Ca}^{2+}}} \left[\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^2 K_1 K_C K_{\text{CO}_2}}{4 r_{\text{HCO}_3^-}^2 K_2} \right]^{1/3} 10^{f_1/3}$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{1}{r_{\text{HCO}_3^-}} \left[\frac{2 r_{\text{HCO}_3^-} K_1 K_C K_{\text{CO}_2}}{r_{\text{Ca}^{2+}} K_2} \right]^{1/3} 10^{f_1/3}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{r_{\text{CO}_3^{2-}}} \left[\frac{4 r_{\text{HCO}_3^-}^2 K_1 K_C^2}{r_{\text{Ca}^{2+}}^2 K_1 K_{\text{CO}_2}} \right]^{1/3} 10^{f_1/3}$$

其中

$$f_1 = \lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{3}{2} \left[\text{pH} + \frac{1}{3} \lg \left(\frac{r_{\text{Ca}^{2+}} K_1^2 K_2 K_{\text{CO}_2}^2}{2 r_{\text{HCO}_3^-} K_C} \right) \right]$$

从而可以求得相应的 a_0, a_1, a_2 值。

2.3 白云岩地层地下水的 a_0, a_1, a_2 值

除 2.2 中的方程外, 还要增加白云石溶解方程, 水中组分增加 Mg^{2+} , 电中性方程 (1) 式改为下式:

$$2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) = (\text{HCO}_3^-) \quad (2)$$

求得的各组分

$$(\text{Ca}^{2+}) = \left[\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^2 r_{\text{Mg}^{2+}}^2 K_1 K_C^5 K_{\text{CO}_2}}{4 K_2 (r_{\text{Mg}^{2+}} K_C^2 + r_{\text{Ca}^{2+}} K_d)^2 r_{\text{HCO}_3^-}^2} 10^{f_2} \right]^{1/3}$$

$$(\text{Mg}^{2+}) = \left[\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^2 r_{\text{Mg}^{2+}}^2 K_1 K_d^3 K_{\text{CO}_2}}{4 K_2 K_C (r_{\text{Mg}^{2+}} K_C^2 + r_{\text{Ca}^{2+}} K_d)^2 r_{\text{HCO}_3^-}^2} 10^{f_2} \right]^{1/3}$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_{\text{CO}_2} 10^{f_2}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \left[\frac{2 r_{\text{HCO}_3^-}^2 (r_{\text{Mg}^{2+}} K_C^2 + r_{\text{Ca}^{2+}} K_d) K_1 K_{\text{CO}_2}}{r_{\text{Ca}^{2+}} r_{\text{Mg}^{2+}} K_2 K_C} 10^{f_2} \right]^{1/3}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \left[\frac{4 r_{\text{HCO}_3^-}^2 (r_{\text{Mg}^{2+}} K_C^2 + r_{\text{Ca}^{2+}} K_d)^2 K_2}{r_{\text{Ca}^{2+}} r_{\text{Mg}^{2+}} K_1 K_C^2 K_{\text{CO}_2}} 10^{-f_2} \right]^{1/3}$$

其中的

$$f_2 = \lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{2} \lg \frac{r_{\text{Ca}^{2+}} r_{\text{Mg}^{2+}} K_1^2 K_2 K_C K_{\text{CO}_2}^2}{2 r_{\text{HCO}_3^-} (r_{\text{Mg}^{2+}} K_C^2 + r_{\text{Ca}^{2+}} K_d)} - \frac{3}{2} \text{pH}$$

从而可以求得相应的 a_0, a_1, a_2 值。以上各式中 g 为气相, aq 为液相, $()$ 为组分的实测浓度 (mg/L), K 为平衡常数, 在一定的温度和压力下是常量, r_x 为组分 x 的活度系数, 在一定温度下

通过循环计算可求出。

3 考虑活度的纯水碳酸平衡检查

3.1 标准状态 (25°C , $P_{\text{CO}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下碳酸平衡检查

图 1 中, 酸性、碱性和弱酸、弱碱及中性水中仍分别以 H_2CO_3 , CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 占优势。但 $\text{pH} = \text{pH}_0 = 7.92$ 时, HCO_3^- 达最高值, 为 97.01%, 而 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 为微量, 分别为 1.40% 和 1.59%。当 $\text{pH} < 7.92$ 时, 水分析结果中不应出现 CO_3^{2-} ; 当 $\text{pH} > 7.92$ 时, 水分析结果中不应出现 H_2CO_3 。

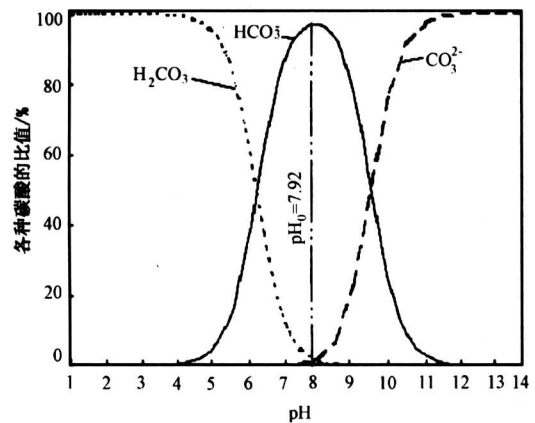


图 1 三种碳酸随 pH 值变化曲线 (25°C , 10^5 Pa)

Fig.1 Three forms of carbonate versus pH value

3.2 开放系统不同温度和压力下地下水的碳酸平衡检查

地下水中 CO_2 分压在不同的深度和不同时间是变化的, pH_0 值与 CO_2 分压关系也是非常密切的。但要实测 CO_2 分压的大小目前尚不方便, 而地下水温度的测量是十分方便的。为此, 有必要探讨在 CO_2 分压可能的变幅范围内, 在不同温度下 pH_0 值的变化规律。图 2 即是考虑 CO_2 分压 $1 \sim 10^5 \text{ Pa}$, 温度从 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 时 pH_0 值的变化情况。可以总结出以下几点:

1) 在一定 CO_2 分压下, pH_0 值均随温度的升高而降低并趋于一个稳定的值。在 $1, 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 \text{ Pa}$ 分压下 pH_0 值分别趋于稳定值 8.31, 8.30, 8.27, 8.21, 8.08 和 7.92;

2) CO_2 分压越大, 相邻两 pH_0 变化曲线的间距越大, 反之则越小。反映了 CO_2 分压对碳酸平衡的影响。

3) 在一定温度下, pH_0 值随 CO_2 分压的升高而降低。

4) 在温度为 $0^\circ C$ 时, 不管 CO_2 分压大小如何,

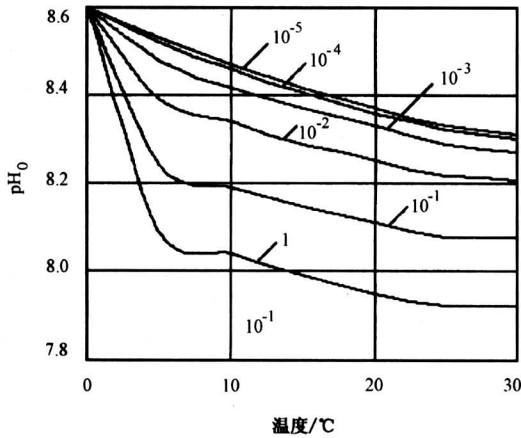


图 2 不同温度和压力下的 pH_0
(曲线上数据为 CO_2 分压/ 10^5 Pa)

Fig.2 Value of pH_0 at different temperatures and pressures

$pH_0 = 8.60$, 随温度的升高, pH_0 值降低, 最低值为 7.92 。因此不论地下水的温度和 CO_2 分压如何变化, $pH_0 = 7.92 \sim 8.60$ 。

4 碳酸盐岩地区地下水碳酸平衡检查

从 f_1, f_2 两式看出, 地下水的 pH 值与 CO_2 分压存在定量关系, 因此可以从 pH 值或 CO_2 分压两个方面作出检查。

4.1 标准状态 ($25^\circ C$) 的碳酸平衡检查

如图 3, 三种碳酸的分布关系与纯水中相似, 但 HCO_3^- 出现峰值的 pH 分界值 pH_0 由纯水的 7.92 增大到石灰岩的 8.31 、白云岩的 8.30 , 发生了较大的改变。各种碳酸的比例石灰岩中 HCO_3^- 占 97.91% , H_2CO_3 占 1.06% , CO_3^{2-} 占 1.03% ; 白云岩中 HCO_3^- 占 97.90% , H_2CO_3 占 1.06% , CO_3^{2-} 占 1.04% 。因此, 按常规分析方法, pH 分别小于 8.31 或 8.30 时均不应出现 CO_3^{2-} , 大于 8.31 或 8.30 时均不应出现 H_2CO_3 。

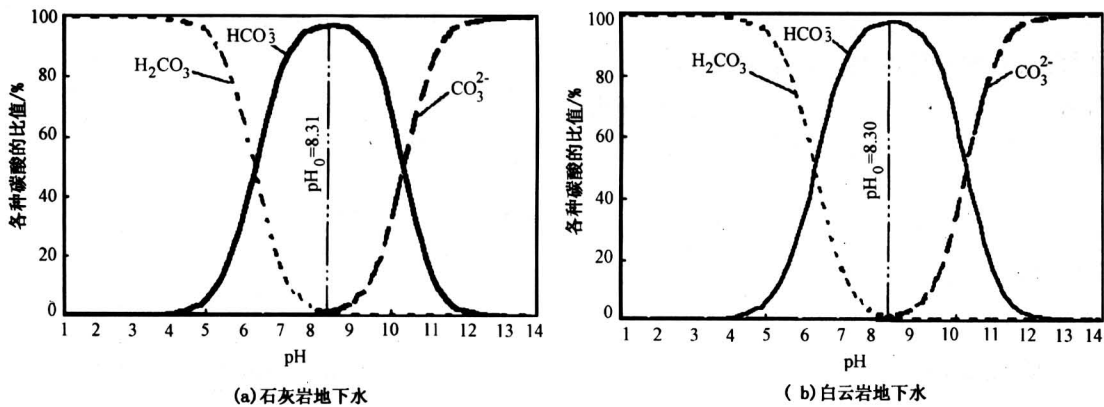


图 3 标准状态 ($25^\circ C$) 下三种碳酸与 pH 值的关系曲线

Fig.3 Correlation curves of three forms of carbonates with pH value (with temperature being $25^\circ C$)

4.2 开放系统不同温度、 CO_2 分压下的碳酸平衡检查

如图 4, 在可能的地下水温度范围 $0 \sim 30^\circ C$, 石灰岩的 pH_0 为 $8.57 \sim 8.28$, 白云岩的 pH_0 为 $8.56 \sim 8.28$, 两者十分接近。用 CO_2 分压的分界值表示, 也十分接近, 石灰岩 $14.6 \sim 44.3$ Pa, 白云岩 $23.3 \sim 47.2$ Pa。这主要是白云石的溶解度相对方解石小得多, 它对平衡有影响, 但对三者的分布关系影响不大, 上述标准状态下的 pH_0 十分接近也反映了这一情况。因此碳酸盐岩地区的平衡特性将取决于方解石成分。

5 结论

1) 在任意状态下碳酸三种存在形式均服从酸性水中 H_2CO_3 占优势, 碱性水中 CO_3^{2-} 占优势, 弱酸、弱碱及中性水中 HCO_3^- 占优势的规律, 但 HCO_3^- 出现峰值的分界 pH_0 值是随地下水中 CO_2 分压和温度变化的, 纯水在 CO_2 分压 $1 \sim 10^5$ Pa, 温度 $0 \sim 30^\circ C$ 时的变化范围为 $7.92 \sim 8.60$, 碳酸盐岩地区地下水的变化范围为 $8.28 \sim 8.57$ 。

2) 纯水在一定 CO_2 分压下, pH_0 值随温度的升高而降低并趋于一个稳定的值。在一定温度

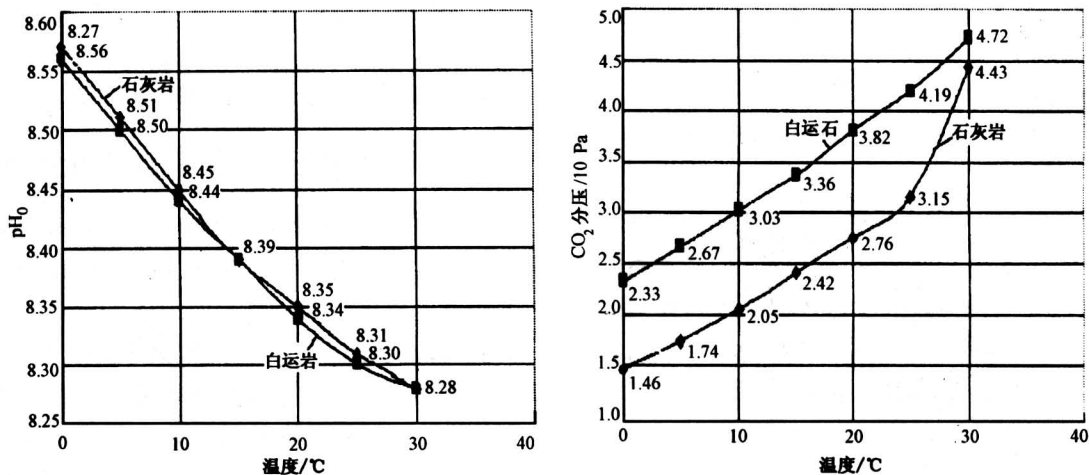


图4 不同温度下三种碳酸与 pH₀ 或 CO₂ 分压关系

Fig.4 Relationship between three forms of carbonates with pH value or CO₂ pressure at different temperatures

下, pH₀ 值也随 CO₂ 分压的升高而降低。碳酸盐岩地下水的 pH 值与 CO₂ 分压存在定量关系, pH₀ 值 (或 CO₂ 分压的分界值) 随温度的升高而降低 (或升高)。

3) 因白云石的溶解度相对方解石小得多, 石灰岩和白云岩的 pH₀ 及 CO₂ 分压的分界值十分接近, 碳酸盐岩地区的平衡特性将取决于方解石成分。

4) 地下水运动和水岩相互作用是十分复杂的, 在非碳酸盐岩地区地下水及水流流经不同岩石时的

碳酸平衡规律有待进一步研究。

参考文献

- [1] 沈照理, 朱宛华, 钟佐荣, 等. 水文地球化学基础 [M], 北京: 地质出版社, 1993. 18~19
- [2] 钱会, 刘国东. 不同 P_{CO₂} 条件下水溶液的 pH 值及溶液中化学组分平衡分布的计算 [J]. 中国岩溶, 1994, 13(2): 133~140
- [3] 李义连, 王焰新, 周来茹, 等. 地下水矿物饱和度的水文地球化学模拟分析 [J]. 地质科技情报, 2002, 21(1): 32~35

Inspection System of Carbonate Equilibrium for Groundwater

Liu Jiangang¹, Zheng Kexun¹, Fu Weining², Wu Shunhua¹

(1. Civil Engineering College of Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] The paper discusses the relationship between three forms of carbonate as H₂CO₃, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ and water pH value when the groundwater temperature and partial pressure of CO₂ vary so as to evaluate the reliability of water quality. It finds out that the demarcation point of pH that is called pH₀ when the quantity of HCO₃⁻ reaches maximum, is from 7.92 to 8.60 in water and from 8.28 to 8.57 in open groundwater system of carbonate rock when pressure of CO₂ in groundwater varies from 1 to 10⁵ Pa and the groundwater temperature varies from 0 to 30°C. pH₀ will be lower and lower with groundwater temperature being higher and higher. The pH₀ in groundwater of limestone is almost equal to that of dolomite limestone owing to the solubility of dolomite is very low to calcite. So features of carbonate equilibrium in carbonate rock depend on component of calcite.

[Key words] carbonate rock; groundwater; carbonate equilibrium; pH value