

# 地下水混合作用的碳酸钙溶解沉淀效应

钱 会, 连 珺, 窦 妍

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 以水溶液平衡化学模型为基础, 使用实际地下水样的水质分析结果, 对相对  $\text{CaCO}_3$  处于未饱和、过饱和状态地下水的混合进行了模拟计算, 发现两种天然地下水的混合, 不但可以发生混合溶蚀作用, 而且还可发生混合沉淀作用。混合溶蚀(沉淀)作用分为严格意义下的混合溶蚀(沉淀)类型和广义的混合溶蚀(沉淀)作用类型。实际中两种地下水的混合是产生溶蚀还是沉淀作用, 取决于端元混合水样的化学成分。

**关键词:**  $\text{CaCO}_3$ ; 天然地下水; 水溶液平衡化学模型; 混合溶蚀(沉淀)

**中图分类号:** P641 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)01-0055-11

## Mixing Effects of Groundwater on $\text{CaCO}_3$ Dissolution and Precipitation

QIAN Hui, LIAN Jun, DOU Yan

(School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract** The methods of aqueous speciation calculation, pH calculation as well as the calculation of solubility (precipitability) of  $\text{CaCO}_3$  in natural water were used to study the effects of mixing of groundwater on the dissolution (precipitation) of  $\text{CaCO}_3$ . Mixing were made for three groups of natural groundwater, one is the mixing between unsaturated (with  $\text{CaCO}_3$ ) water, the second group is the mixing between supersaturated water, and the last group is the mixing of unsaturated water with supersaturated water. Results show that mixing of natural groundwater can not only lead to increase the dissolution of  $\text{CaCO}_3$ , but also increase the precipitation of  $\text{CaCO}_3$  according to the composition of the groundwater. Both the mixing dissolution and mixing precipitation can be classified into two kinds, that is an increased mixing dissolution (precipitation) in strict sense and an increased mixing dissolution (precipitation) in broad sense. Furthermore, mixing of two kinds of groundwater can also lead to increase the dissolution of  $\text{CaCO}_3$  in certain mixing proportion and to increase the precipitation of  $\text{CaCO}_3$  in other mixing proportion. In practice, which kind of mixing effects will happen is mainly determined by the composition of end member mixing water.

**Key words:**  $\text{CaCO}_3$ ; natural groundwater; equilibrium aqueous model; effects of mixing on the dissolution (precipitation)

## 0 引言

1932年, Boneyew 首先发现了混合溶蚀现象, 1961年, Bogli 再次认识到这一现象, 并且于1964年用  $\text{CaCO}_3$  在  $\text{CO}_2$  水溶液中的溶解度曲线对其进行了解释<sup>[1]</sup>。目前这一解释方法已被人们广泛引

用并产生了较大影响<sup>[2-5]</sup>。龚自珍根据桂林地区岩溶水混合溶蚀试验研究指出, 混合溶蚀理论是根据纯碳酸盐-水系统中  $\text{CaCO}_3$  的溶解度曲线所推导的, 用其来解释天然水的混合溶蚀作用应十分谨慎<sup>[6]</sup>。事实上, 用 Bogli 混合溶蚀理论来解释天然水的混合溶蚀作用存在着严重问题, 有时还会得出

收稿日期: 2006-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372114)

作者简介: 钱 会(1963), 男, 陕西泾阳人, 教授, 博士生导师, 从事水资源与环境研究。E-mail: qianhui@chd.edu.cn

与实际情况相反的结果<sup>[7]</sup>。只有当两种水溶液成分及其混合比例搭配合适时,其混合才能产生严格意义下的混合溶蚀作用,一般情况下,两种水溶液混合后发生严格意义下混合溶蚀作用的情况是不多见的。笔者根据实际水样的水质分析结果,采用水溶液平衡化学模型,对天然水的混合溶蚀作用进行了模拟计算,发现对于天然地下水的混合,发生混合溶蚀作用还是沉淀作用,应根据端元混合水样化学成分的具体情况来确定。

### 1 水质分析结果及水溶液平衡化学模型

表 1 列出了 20 个在用于混合溶蚀(沉淀)作用计算的水样水质分析结果,表 1 中  $SI_c$  表示水样相对  $\text{CaCO}_3$ (方解石)的饱和度,其水样饱和度定义为

$$SI_c = \frac{a\{\text{Ca}^{2+}\} \cdot a\{\text{CO}_3^{2-}\}}{K_c} \quad (1)$$

式中: $a\{\text{Ca}^{2+}\}$ 、 $a\{\text{CO}_3^{2-}\}$  分别为水溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的活度; $K_c$  为方解石的溶度积。显见,  $SI_c < 1$  时,水溶液相对方解石处于未饱和状态,这类水样

共 8 个;  $SI_c > 1$  时,水溶液相对方解石处于过饱和状态,这类水样共 12 个;  $SI_c = 1$  时,水溶液与方解石正好处于平衡状态。

针对表 1 所列水样的水化学成分特征,在进行水溶液体系化学平衡计算时采用了表 2 所列的水溶液平衡化学模型。该模型共含 9 种基本组分, 17 种衍生组分,组分存在形式的总数为 26 种。

### 2 计算方法

混合作用过程中  $\text{CaCO}_3$  溶解(沉淀)量的计算涉及水溶组分平衡分布的计算、混合水成分及其 pH 值的计算以及混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解(沉淀)量计算等问题,具体计算方法如下:

(1)对于水溶组分平衡分布的计算,国内外学者进行了广泛探讨,提出了许多计算方法<sup>[8-15]</sup>,笔者采用建立在平衡常数基础上的计算方法,具体见文献<sup>[8, 14]</sup>,计算中化学反应平衡常数随温度的变化关系使用的是 Arnorsson 的计算公式<sup>[14]</sup>。

(2)对于混合水成分及 pH 值的计算, Plumer

表 1 水样的水化学成分分析结果

Tab. 1 Analysis Results of Water Samples											$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
水样编号	pH	$t / ^\circ\text{C}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$SI_c$
1	8.08	24.0	14.18	9.61	9.60	43.93	8.80	4.20	17.64	1.70	0.456
2	7.36	19.0	4.25	9.61	0	139.13	0.00	0.00	49.70	0.73	0.452
3	6.65	35.0	4.20	431.00	0	392.00	6.90	26.20	232.00	47.30	0.927
4	7.24	18.5	2.13	0.96	0	258.72	0.20	0.00	80.56	2.68	0.906
5	6.50	35.5	532.00	441.00	0	1 870.00	980.00	98.00	33.20	6.58	0.313
6	6.80	58.0	37.60	39.90	0	1 963.60	717.50	62.60	14.00	1.80	0.779
7	6.20	33.0	34.96	134.60	0	2 760.00	1 000.00	150.00	45.89	8.76	0.241
8	6.50	42.5	244.00	233.00	0	1 480.00	497.00	43.60	62.10	28.90	0.699
9	8.60	18.0	2.84	14.41	4.80	112.28	0.30	0.00	44.09	1.00	5.973
10	7.38	17.0	2.13	4.80	0.00	241.63	0.30	0.00	78.16	1.46	1.116
11	7.35	44.2	127.00	1.63	0	764.00	238.00	31.00	87.50	15.60	6.797
12	8.24	31.0	2.84	0.00	4.80	61.02	0.60	0.30	20.04	2.92	1.193
13	7.00	51.5	328.00	192.00	0	2 230.00	970.00	73.00	50.60	22.90	3.723
14	7.00	27.0	2.90	327.00	0	359.00	6.10	19.70	204.00	36.20	1.599
15	7.25	25.0	3.40	279.00	0	306.00	4.40	13.70	164.00	27.90	2.073
16	6.50	56.0	156.00	225.00	0	972.00	310.00	48.50	111.00	21.90	1.386
17	6.71	35.0	4.20	431.00	0	393.00	6.80	26.30	232.00	47.20	1.106
18	6.50	54.0	42.70	0.00	0	1 440.00	315.00	63.50	59.20	87.50	1.039
19	7.24	22.0	3.00	244.00	0	276.00	3.70	13.70	159.00	26.10	1.636
20	7.26	25.0	3.40	284.00	0	306.00	4.40	14.40	167.00	28.40	2.155

注: 水样编号 1~8 为相对方解石未达到饱和状态的水样, 9~20 为相对方解石处于过饱和状态的水样  
©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 水溶液平衡化学模型

Tab. 2 Chemical Model for the Studied Water

水样编号	组分	基本组分化学平衡关系
1	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> = NaCl <sup>0</sup>
2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> = KCl <sup>0</sup>
3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
4	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
7	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
8	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
9	OH <sup>-</sup>	2H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>
水样编号	组分	衍生组分化学平衡关系
1	NaCl <sup>0</sup>	Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> = NaCl <sup>0</sup>
2	KCl <sup>0</sup>	K <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> = KCl <sup>0</sup>
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
4	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
7	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
8	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Mg <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
9	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>
10	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
11	CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>
12	MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Mg <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>
13	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
14	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
15	CaOH <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> = CaOH <sup>+</sup>
16	MgOH <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> = MgOH <sup>+</sup>
17	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O

等曾进行过讨论<sup>[17]</sup>,笔者对他们的方法进行了改进<sup>[18]</sup>,并且根据实测资料对计算结果进行了验证,文中采用这一方法。

(3)对于混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解(沉淀)量的计算,使用的是文献[19]介绍的方法。根据该方法计算了不同混合比例条件下混合水及端元水样在封闭系统中的 CaCO<sub>3</sub> 溶解(沉淀)量。把该计算结果记为  $s_1$ ,  $s_1 > 0$  表示溶解,  $s_1 < 0$  表示沉淀。

(4)根据不发生混合溶蚀作用时,混合水的 CaCO<sub>3</sub> 溶解(沉淀)量随混合比例呈线性变化的特征,计算了假设不发生混合溶蚀作用时,上述各混合比例条件下混合水的 CaCO<sub>3</sub> 溶解(沉淀)量,计算结果为  $s_2$ 。

(5)比较计算结果,若  $s_1 > s_2$ ,说明发生了混合溶蚀作用或广义的混合溶蚀作用;反之,说明发生

了混合沉淀作用或广义的混合沉淀作用。

3 两种未饱和水溶液的混合

把表 1 中水样 1 与水样 2、水样 3 与水样 4、水样 3 与水样 5、水样 3 与水样 6、水样 4 与水样 6、水样 3 与水样 7 混合组成 6 组混合水,这 6 组混合水均由未被 CaCO<sub>3</sub> 饱和的水样混合而成。表 3 给出了这 6 组混合水混合溶蚀作用的计算结果,图 1 是根据表 3 的计算结果绘制的。

在图 1a、b 中,混合水的  $PR_{s1}$  曲线位于其相应的  $PR_{s2}$  直线之上,说明水样 1 与水样 2、水样 3 与水样 4 的混合发生了混合溶蚀作用。例如水样 1 与水样 2 相混合的第 1 组混合水,当混合比例为 0.2 时,混合水的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量为 9.34 mg/L,若不发生混合溶蚀作用,即取 0.2 L 的水样 1 和 0.8 L 的水样 2,让其分别对 CaCO<sub>3</sub> 进行溶解,则两者的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量之和为 8.28 mg,因此混合作用使水溶液的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量增加了 1.054 mg/L。当混合比例为 0.5 时,混合作用所增加的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量为 1.605 mg/L。当混合比例为 0.8 时,混合作用所增加的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量为 0.976 mg/L。第 2 组混合水混合作用所增加的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量则更大,当混合比例为 0.2、0.5 与 0.8 时,混合作用所增加的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量依次是 4.328、6.305、3.812 mg/L。这说明混合作用所增加的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量不但随着混合比例的变化而变化,而且当端元混合水样的成分不同时,混合溶蚀量也有较大地变化。

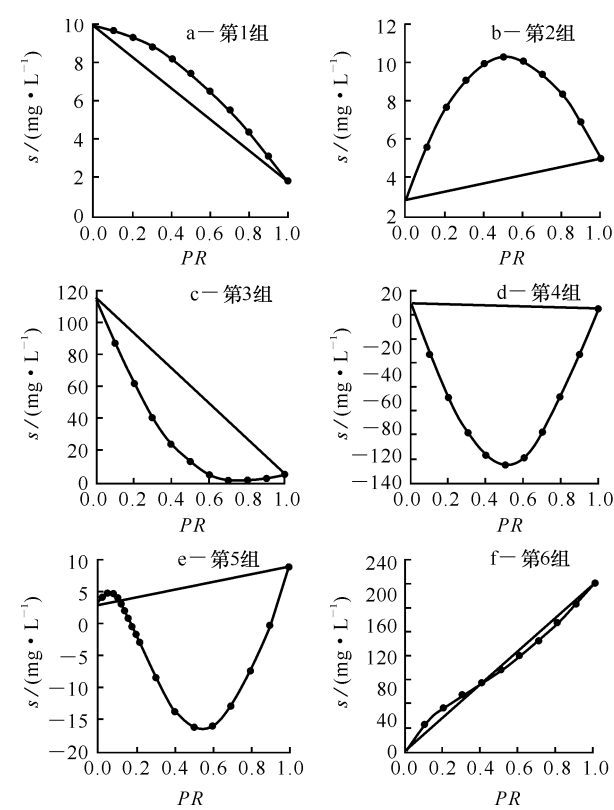
不仅如此,混合在一定条件下还会产生沉淀作用,例如水样 3 与水样 5 及水样 3 与水样 6 相混合(图 1c、d),这时混合水的  $PR_{s1}$  曲线位于其相应的  $PR_{s2}$  直线之下。对于水样 3 与水样 5 相混合的第 3 组混合水,当混合比例为 0.2 时,混合水的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量为 62.06 mg/L,若取 0.2 L 的水样 3 与 0.8 L 的水样 5,让其分别对 CaCO<sub>3</sub> 进行溶解,则两者的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量之和为 93.292 mg,这说明混合作用使水溶液对 CaCO<sub>3</sub> 的溶解量减少了 31.232 mg/L。同理,当混合比例为 0.5 和 0.8 时,混合作用所减少的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量分别是 47.930 mg/L 和 26.048 mg/L。但在所有混合比例下,混合水的 CaCO<sub>3</sub> 溶解量都没有减少到使水溶液发生 CaCO<sub>3</sub> 沉淀的程度。据此,可引出一个新的概念——广义的混合沉淀作用,它指的是由于混合而使水溶液对 CaCO<sub>3</sub> 的溶解量相对减少的作用。与此对应,把由

表 3 未饱和水样混合作用的计算结果

Tab.3 Calculated Results for Mixing Between Unsaturated Water Samples

组 别	项 目	混 合 比 例										
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
第 1 组	pH <sub>0</sub>	7.36	7.38	7.39	7.42	7.45	7.48	7.53	7.59	7.68	7.83	8.08
	SI <sub>c</sub>	0.45	0.42	0.40	0.37	0.35	0.33	0.31	0.30	0.30	0.34	0.46
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9.90	9.70	9.34	8.85	8.23	7.47	6.58	5.57	4.42	3.15	1.83
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9.90	9.09	8.29	7.48	6.67	5.87	5.06	4.25	3.44	2.64	1.83
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	0.61	1.05	1.37	1.56	1.61	1.52	1.32	0.98	0.51	0.00
	pH <sub>e</sub>	7.64	7.68	7.73	7.78	7.83	7.90	7.97	8.05	8.15	8.26	8.40
第 2 组	pH <sub>0</sub>	7.24	7.13	7.05	6.97	6.91	6.86	6.81	6.76	6.72	6.68	6.65
	SI <sub>c</sub>	0.91	0.85	0.82	0.81	0.81	0.82	0.83	0.85	0.87	0.90	0.93
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2.95	5.66	7.70	9.12	10.00	10.31	10.16	9.53	8.45	6.95	5.06
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2.95	3.16	3.37	3.58	3.79	4.01	4.22	4.43	4.64	4.85	5.06
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	2.50	4.33	5.54	6.21	6.31	5.94	5.10	3.81	2.10	0.00
	pH <sub>e</sub>	7.27	7.18	7.11	7.04	6.97	6.91	6.86	6.81	6.76	6.71	6.67
第 3 组	pH <sub>0</sub>	6.50	6.50	6.51	6.51	6.52	6.53	6.54	6.55	6.57	6.60	6.65
	SI <sub>c</sub>	0.31	0.48	0.62	0.74	0.84	0.91	0.97	0.99	0.99	0.97	0.93
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	115.36	86.99	62.06	41.06	24.39	12.26	4.61	1.14	1.04	3.00	5.02
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	115.36	104.33	93.29	82.26	71.22	60.19	49.16	38.12	27.09	16.05	5.02
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	-17.34	-31.23	-41.20	-46.83	-47.93	-44.55	-36.98	-26.05	-13.05	0.00
	pH <sub>e</sub>	6.59	6.58	6.57	6.56	6.55	6.54	6.54	6.55	6.57	6.61	6.67
第 4 组	pH <sub>0</sub>	6.80	6.79	6.79	6.78	6.78	6.77	6.76	6.75	6.73	6.70	6.65
	SI <sub>c</sub>	0.78	1.72	2.35	2.74	2.90	2.87	2.69	2.38	1.96	1.47	0.93
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9.01	-32.72	-69.33	-98.65	-118.01	-124.96	-118.28	-98.72	-69.07	-33.04	5.02
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9.01	8.61	8.21	7.81	7.41	7.02	6.62	6.22	5.82	5.42	5.02
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	-41.33	-77.54	-106.46	-125.42	-131.98	-124.90	-104.94	-74.89	-38.46	0.00
	pH <sub>e</sub>	6.81	6.76	6.72	6.67	6.63	6.59	6.57	6.56	6.57	6.60	6.67
第 5 组	pH <sub>0</sub>	7.24	7.06	6.98	6.93	6.90	6.87	6.85	6.83	6.82	6.81	6.80
	SI <sub>c</sub>	0.91	0.92	1.03	1.12	1.20	1.25	1.26	1.23	1.15	1.00	0.78
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2.95	4.06	-1.58	-8.30	-13.56	-16.17	-15.95	-12.92	-7.50	-0.05	9.01
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2.95	3.56	4.16	4.77	5.37	5.98	6.59	7.19	7.80	8.40	9.01
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	0.50	-5.74	-13.07	-18.93	-22.15	-22.54	-20.11	-15.30	-8.45	0.00
	pH <sub>e</sub>	7.27	7.08	6.98	6.91	6.87	6.84	6.83	6.82	6.81	6.81	6.81
第 6 组	pH <sub>0</sub>	6.65	6.44	6.35	6.30	6.27	6.25	6.23	6.22	6.21	6.21	6.20
	SI <sub>c</sub>	0.93	0.69	0.64	0.61	0.58	0.55	0.51	0.46	0.39	0.32	0.24
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	5.05	36.92	57.37	73.50	88.62	104.48	121.81	141.17	162.86	186.80	212.88
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	5.05	25.83	46.62	67.40	88.18	108.97	129.75	150.53	171.31	192.10	212.88
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.00	11.09	10.75	6.10	0.44	-4.49	-7.94	-9.36	-8.45	-5.30	0.00
	pH <sub>e</sub>	6.67	6.53	6.45	6.40	6.37	6.35	6.33	6.32	6.32	6.31	6.31

注: pH<sub>0</sub> 为混合水的计算 pH 值; SI<sub>c</sub> 为混合水相对 CaCO<sub>3</sub> 饱和度的计算结果; s<sub>1</sub> 为混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; s<sub>2</sub> 为假设不发生混合溶蚀作用时混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; Δs 为混合溶蚀量(即 s<sub>1</sub> 与 s<sub>2</sub> 的差值); pH<sub>e</sub> 为混合水溶解了数量为 s<sub>1</sub> 的 CaCO<sub>3</sub> 后水溶液的计算 pH 值



PR—混合比例;  $s$ —混合水对  $\text{CaCO}_3$  的溶解量;  
直线为不发生混合溶蚀作用时的  $\text{CaCO}_3$  溶解量 ( $s_2$ ); 曲线为混合水的计算  $\text{CaCO}_3$  溶解量 ( $s_1$ )

图 1 未饱和混合水样的  $\text{CaCO}_3$  溶解量 (沉淀量)随混合比例的变化关系

Fig. 1 Dissolution ( Precipitation) Amount of  $\text{CaCO}_3$  for Mixing Waters by Unsaturated Waters

于混合而使水溶液从对  $\text{CaCO}_3$  的溶解状态转化为对  $\text{CaCO}_3$  的沉淀状态、或使混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量相对增大的作用, 称为严格意义下的混合沉淀作用。在两种未被  $\text{CaCO}_3$  饱和水溶液相混合的情况下, 也可发生严格意义下的混合沉淀作用。例如对于第 4 组混合水样(水样 3 与 6 的混合)来说, 两个端元混合水样相对  $\text{CaCO}_3$  都处于未饱和状态, 每升水样 3 可以溶解 5.02 mg 的  $\text{CaCO}_3$ , 每升水样 6 可以溶解 9.01 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。当水样 3 与水样 6 以 2 : 8 相混合时(相当于混合比例等于 0.2), 混合过程不但不会使水溶液的  $\text{CaCO}_3$  溶解量增大, 反而使每升混合水中形成了 69.33 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 这与不发生混合沉淀作用时, 每升混合水可溶解 8.212 mg 的  $\text{CaCO}_3$  形成明显地对照; 同样, 当混合比例为 0.5 时, 若不发生混合沉淀作用, 每升混合水可溶解 7.015 mg 的  $\text{CaCO}_3$ , 但实际每升混合水中反而会形成 124.96 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀; 当

混合比例为 0.8 时, 不发生混合沉淀作用时混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量是 5.818 mg/L, 但实际每升混合水中将形成 69.07 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀。

两种未被  $\text{CaCO}_3$  饱和水溶液的混合, 除了可以发生混合溶蚀作用和混合沉淀作用(或广义的混合沉淀作用)外, 还可能发生混合在部分混合比例段上产生溶蚀作用, 而在其他混合比例段上产生沉淀作用。第 5 组和第 6 组混合水属于这种情况。对于第 5 组混合水, 当混合比例等于 0.1 时, 混合作用使得水溶液对  $\text{CaCO}_3$  的溶解能力增强, 这时每升混合水所增加的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为 0.504 mg。同时, 由图 1e 可见, 当混合比例等于 0.05 时, 混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  溶解量要更大一些。但当混合比例等于 0.2 时, 混合作用已使水溶液从对  $\text{CaCO}_3$  的溶解状态转化为对  $\text{CaCO}_3$  的沉淀状态。这时, 若不发生混合沉淀作用, 每升混合水本可溶解 4.162 mg 的  $\text{CaCO}_3$ , 但实际是混合水不但不会形成对  $\text{CaCO}_3$  的溶解, 每升混合水中反而会沉淀出 1.58 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于 0.5、0.8 时, 混合水中可形成的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量则更大, 分别为 16.17、7.50 mg/L, 其相应的混合溶蚀量依次是 -22.150、-15.498 mg/L。第 6 组混合样的情况与此类似, 当混合比例小于或等于 0.4 时, 发生了混合溶蚀作用; 而当混合比例大于或等于 0.5 时, 则发生了广义的混合沉淀作用。当混合比例等于 0.1、0.2、0.3、0.4 时, 每升混合水所增加的  $\text{CaCO}_3$  溶解量依次是 11.087、10.754、6.101、0.438 mg; 当混合比例等于 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 时, 每升混合水所减少的  $\text{CaCO}_3$  溶解量依次是 4.485、7.938、9.361、8.454、5.297 mg。

### 4 两种过饱和水溶液的混合

把相对于  $\text{CaCO}_3$  处于过饱和状态的水样 9 与水样 10、水样 11 与水样 12、水样 13 与水样 14、水样 13 与水样 15、水样 16 与水样 17 及水样 14 与水样 18 组合可形成 6 组混合水样, 表 4 给出了其混合溶蚀作用的计算结果。图 2 根据表 4 的计算结果绘制。

与两种未饱和水溶液相混合的情况类似, 两种过饱和水溶液的混合也可以发生混合溶蚀作用、混合沉淀作用及在部分混合比例段上产生溶蚀作用, 而在其他混合比例段上产生沉淀作用。

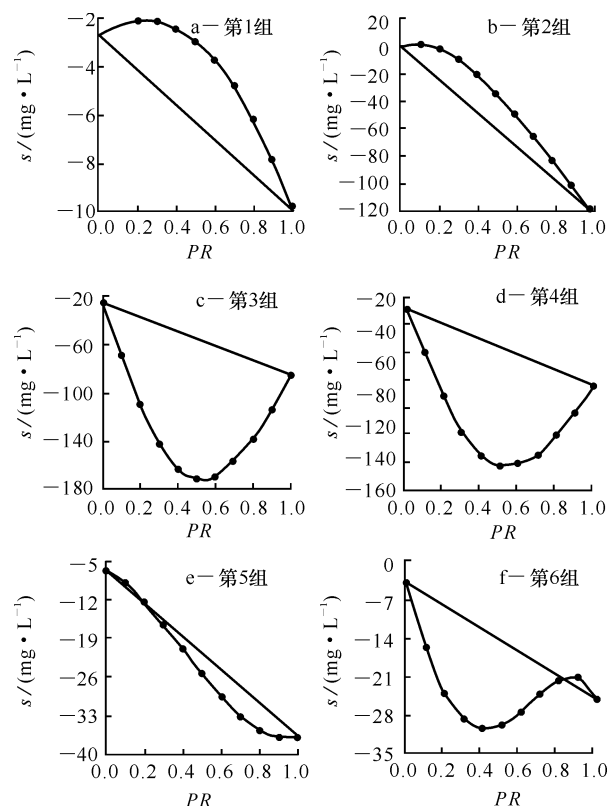
表 4 中, 第 1 组和第 2 组混合水的  $\Delta s$  值均大

表 4 过饱和和水样混合作用的计算结果

Tab. 4 Calculated Results for Mixing Between Supersaturated Water Samples

组 别	项目	混 合 比 例										
		0. 0	0. 1	0. 2	0. 3	0. 4	0. 5	0. 6	0. 7	0. 8	0. 9	1. 0
第 1 组	pH <sub>0</sub>	7. 38	7. 41	7. 45	7. 49	7. 55	7. 62	7. 71	7. 84	8. 03	8. 30	8. 60
	SI <sub>c</sub>	1. 12	1. 11	1. 11	1. 12	1. 16	1. 23	1. 37	1. 63	2. 22	3. 57	5. 97
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 2. 72	- 2. 32	- 2. 11	- 2. 12	- 2. 39	- 2. 91	- 3. 71	- 4. 79	- 6. 16	- 7. 85	- 9. 84
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 2. 72	- 3. 43	- 4. 14	- 4. 86	- 5. 57	- 6. 28	- 6. 99	- 7. 70	- 8. 42	- 9. 13	- 9. 84
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	1. 11	2. 03	2. 74	3. 18	3. 37	3. 28	2. 91	2. 26	1. 28	0. 00
第 2 组	pH <sub>e</sub>	7. 34	7. 38	7. 41	7. 45	7. 50	7. 54	7. 60	7. 65	7. 72	7. 79	7. 87
	pH <sub>0</sub>	8. 24	7. 69	7. 56	7. 49	7. 46	7. 43	7. 41	7. 39	7. 38	7. 36	7. 35
	SI <sub>c</sub>	1. 19	0. 86	1. 16	1. 59	2. 10	2. 69	3. 36	4. 10	4. 92	5. 82	6. 80
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 0. 54	1. 20	- 2. 18	- 9. 74	- 20. 49	- 33. 64	- 48. 58	- 64. 88	- 82. 21	- 100. 30	- 119. 00
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 0. 54	- 12. 39	- 24. 23	- 36. 08	- 47. 92	- 59. 77	- 71. 62	- 83. 46	- 95. 31	- 107. 15	- 119. 00
第 3 组	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	13. 59	22. 05	26. 34	27. 43	26. 13	23. 04	18. 58	13. 10	6. 85	0. 00
	pH <sub>e</sub>	8. 17	7. 74	7. 51	7. 35	7. 24	7. 16	7. 09	7. 03	6. 99	6. 95	6. 92
	pH <sub>0</sub>	7. 00	7. 02	7. 02	7. 02	7. 02	7. 02	7. 01	7. 01	7. 01	7. 00	7. 00
	SI <sub>c</sub>	1. 60	2. 47	3. 22	3. 83	4. 32	4. 65	4. 83	4. 85	4. 68	4. 31	3. 72
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 24. 97	- 68. 42	- 109. 24	- 141. 95	- 163. 23	- 171. 96	- 169. 14	- 156. 73	- 137. 22	- 112. 62	- 84. 41
第 4 组	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 24. 97	- 30. 91	- 36. 86	- 42. 80	- 48. 75	- 54. 69	- 60. 63	- 66. 58	- 72. 52	- 78. 47	- 84. 41
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 37. 51	- 72. 38	- 99. 15	- 114. 48	- 117. 27	- 108. 51	- 90. 15	- 64. 70	- 34. 15	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 86	6. 77	6. 73	6. 71	6. 72	6. 75	6. 78	6. 81	6. 85	6. 88	6. 92
	pH <sub>0</sub>	7. 25	7. 16	7. 12	7. 09	7. 07	7. 05	7. 04	7. 02	7. 02	7. 01	7. 00
	SI <sub>c</sub>	2. 07	2. 61	3. 12	3. 56	3. 91	4. 16	4. 32	4. 36	4. 29	4. 08	3. 72
第 5 组	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 28. 08	- 60. 13	- 92. 28	- 118. 38	- 135. 48	- 143. 03	- 142. 04	- 134. 11	- 120. 97	- 104. 07	- 84. 41
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 28. 08	- 33. 71	- 39. 35	- 44. 98	- 50. 61	- 56. 25	- 61. 88	- 67. 51	- 73. 14	- 78. 78	- 84. 41
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 26. 42	- 52. 93	- 73. 40	- 84. 87	- 86. 79	- 80. 16	- 66. 60	- 47. 83	- 25. 29	0. 00
	pH <sub>e</sub>	7. 01	6. 89	6. 83	6. 80	6. 80	6. 81	6. 83	6. 85	6. 87	6. 90	6. 92
	pH <sub>0</sub>	6. 71	6. 66	6. 63	6. 60	6. 58	6. 56	6. 54	6. 53	6. 52	6. 51	6. 50
第 6 组	SI <sub>c</sub>	1. 11	1. 13	1. 16	1. 20	1. 24	1. 28	1. 32	1. 35	1. 38	1. 39	1. 39
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 6. 54	- 8. 85	- 12. 25	- 16. 34	- 20. 79	- 25. 28	- 29. 44	- 33. 01	- 35. 65	- 37. 03	- 36. 89
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 6. 54	- 9. 58	- 12. 61	- 15. 65	- 18. 68	- 21. 72	- 24. 75	- 27. 79	- 30. 82	- 33. 86	- 36. 89
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	0. 73	0. 36	- 0. 70	- 2. 11	- 3. 57	- 4. 69	- 5. 23	- 4. 83	- 3. 18	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 68	6. 63	6. 59	6. 55	6. 52	6. 50	6. 48	6. 46	6. 45	6. 45	6. 44
第 6 组	pH <sub>0</sub>	6. 50	6. 51	6. 53	6. 55	6. 57	6. 60	6. 63	6. 68	6. 74	6. 83	7. 00
	SI <sub>c</sub>	1. 04	1. 15	1. 23	1. 27	1. 29	1. 29	1. 28	1. 27	1. 28	1. 34	1. 60
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 3. 80	- 15. 59	- 23. 80	- 28. 51	- 30. 14	- 29. 41	- 26. 98	- 23. 91	- 21. 47	- 21. 11	- 24. 97
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 3. 80	- 5. 92	- 8. 03	- 10. 15	- 12. 27	- 14. 39	- 16. 50	- 18. 62	- 20. 74	- 22. 85	- 24. 97
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 9. 67	- 15. 77	- 18. 36	- 17. 87	- 15. 03	- 10. 48	- 5. 29	- 0. 73	1. 74	0. 00
第 6 组	pH <sub>e</sub>	6. 50	6. 50	6. 50	6. 51	6. 52	6. 55	6. 58	6. 62	6. 68	6. 75	6. 86

注: pH<sub>0</sub> 为混合水的计算 pH 值; SI<sub>c</sub> 为混合水相对 CaCO<sub>3</sub> 饱和度的计算结果; s<sub>1</sub> 为混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; s<sub>2</sub> 为假设不发生混合溶蚀作用时混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; Δs 为混合溶蚀量(即 s<sub>1</sub> 与 s<sub>2</sub> 的差值); pH<sub>e</sub> 为混合水溶解了数量为 s<sub>1</sub> 的 CaCO<sub>3</sub> 后水溶液的计算 pH 值



PR - 混合比例;  $s$  - 混合水对  $\text{CaCO}_3$  的溶解量;  
直线为不发生混合溶蚀作用时的  $\text{CaCO}_3$  溶解量  
( $s_2$ ); 曲线为混合水的计算  $\text{CaCO}_3$  溶解量( $s_1$ )

图 2 过饱和混合水样的  $\text{CaCO}_3$  溶解量  
(沉淀量)随混合比例的变化关系

Fig. 2 Dissolution (Precipitation) Amount of  $\text{CaCO}_3$   
for Mixing Waters by Supersaturated Waters

于 0, 表明混合使这两组水溶液发生了溶蚀作用, 表现在图 2 中就是混合水的  $PR-s_1$  曲线位于其相应的  $PR-s_2$  直线之上(图 2a、b)。对于第 1 组混合水, 当混合比例为 0.2 时, 每升混合水可沉淀出 2.11 mg  $\text{CaCO}_3$ ; 若不发生混合溶蚀作用, 即取 0.2 L 的水样 9 和 0.8 L 的水样 10, 让其分别进行  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 则两者的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量之和为 4.144 mg, 因此混合作用使水溶液少沉淀了 2.034 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。同理, 当混合比例等于 0.5、0.8 时, 混合作用使水溶液少沉淀的  $\text{CaCO}_3$  量分别为 3.370、2.256 mg/L。但在所有混合比例下, 混合都没有使水溶液从  $\text{CaCO}_3$  的沉淀状态转化为  $\text{CaCO}_3$  的溶解状态。据此, 可以引出广义混合溶蚀作用的概念, 它指的是由于混合而使水溶液的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量相对减少的作用。与广义的混合溶蚀作用相对应, 前述的由于混合而使水溶液的  $\text{CaCO}_3$  溶解量相对增大或使混合水从对  $\text{CaCO}_3$  的过饱和状态转化为未

饱和状态的混合作用, 可称为严格意义上的混合溶蚀作用。在两种被  $\text{CaCO}_3$  过饱和水溶液相混合的情况下, 也可发生严格意义上的混合溶蚀作用。如由水样 11 与水样 12 相混合的第 2 组混合水, 两个端元混合水样都被  $\text{CaCO}_3$  过饱和的, 每升水样 11 中可形成 110.00 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 每升水样 12 中可形成 0.54 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀。当它们的混合比例等于 0.1 时, 若不发生混合溶蚀作用, 每升混合水原本可形成 12.386 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 但由于混合溶蚀作用的影响, 混合水不但没有发生  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 每升混合水反倒可溶解 1.20 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例大于或等于 0.2 时, 混合溶蚀作用即从严格意义上的溶蚀作用转化为广义的溶蚀作用。当混合比例等于 0.2 时, 混合使每升混合水中少沉淀 2.052 mg 的  $\text{CaCO}_3$ , 当混合比例等于 0.5、0.8 时, 混合使每升混合水中少沉淀的  $\text{CaCO}_3$  量分别为 26.130、13.098 mg。

第 3 和第 4 组混合水是两种被  $\text{CaCO}_3$  所过饱和的水溶液相混合时, 发生混合沉淀作用的两个例子。第 3 组混合水由水样 13 与水样 14 混合而成, 当混合比例等于 0.2 时, 每升混合水可形成 109.24 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 若不发生混合沉淀作用, 每升混合水只能形成 36.858 mg 的  $\text{CaCO}_3$  沉淀, 即混合作用使水溶液的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量增加了 72.382 mg/L。同理, 当混合比例等于 0.5、0.8 时, 混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量分别为 117.27、64.698 mg/L。第 4 组由水样 13 与水样 15 混合而成, 由于混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量相对要小一些, 当混合比例等于 0.2、0.5、0.8 时, 混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量依次为 52.934、86.785、47.826 mg/L。

对于由水样 16 与水样 17 混合而成的第 5 组和由水样 14 与水样 18 混合而成的第 6 组, 混合作用在部分混合比例段上发生了溶蚀作用, 在其他的混合比例段上则发生了沉淀作用。例如第 5 组混合水, 当混合比例小于或等于 0.2 时发生了广义的混合溶蚀作用, 而当混合比例大于或等于 0.3 时, 则发生了严格意义上的混合沉淀作用。当混合比例等于 0.1、0.2 时, 混合作用所减小的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量分别为 0.725、0.360 mg/L。当混合比例等于 0.3 时, 混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为 0.695 mg/L, 当混合比例等于 0.5 时, 混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为 3.565 mg/L。第 6 组混合水的情

况与此略有不同,当混合比例小于或等于 0.8 时,发生了严格意义下的混合沉淀作用,当混合比例等于 0.9 时,则发生了广义的混合溶蚀作用。当混合比例等于 0.2、0.5、0.8 时,混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量依次为 15.766、15.025、0.734 mg/L。当混合比例等于 0.9 时,混合作用所减少的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为 1.743 mg/L。

## 5 未饱和与过饱和水溶液的混合

把水样 3 与水样 19、水样 1 与水样 14、水样 6 与水样 20、水样 5 与水样 17、水样 7 与水样 17 和水样 14 与水样 8 组合成 6 组混合水。这 6 组混合水样的特点是其中一个水样相对  $\text{CaCO}_3$  未达到饱和状态,另一个水样相对  $\text{CaCO}_3$  则处于过饱和状态。表 5 给出了这 6 组混合水混合溶蚀(沉淀)作用的计算结果。图 3 根据表 5 的计算结果绘制,该图明显地表明:第 1 组与第 2 组混合水发生了混合溶蚀作用;第 3 组与第 4 组混合水发生了混合沉淀作用;第 5 组与第 6 组混合水在部分混合比例段上发生了混合溶蚀作用,而在其他的混合比例段上发生了混合沉淀作用。

对于第 1 组混合水,当混合比例小于或等于 0.4 时,发生了严格意义下的混合溶蚀作用。对应于混合比例等于 0.1、0.2、0.3、0.4 的混合溶蚀量( $\Delta s$ )依次是 1.688、3.056、4.054、4.722 mg/L。当混合比例大于或等于 0.5 时,则发生了广义的混合溶蚀作用。当混合比例等于 0.5 时,混合作用使混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量减少了 5.000 mg/L,当混合比例等于 0.7、0.9 时,混合作用所减少的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量分别是 4.356、1.942 mg/L。若不发生混合溶蚀作用,混合水应在混合比例等于 0.228 时达到与  $\text{CaCO}_3$  的平衡状态,但由于混合溶蚀作用的影响,当混合比例等于 0.228 时,每升混合水还可溶解 3.33 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。

第 2 组混合水的情况与第 1 组类似,当混合比例小于或等于 0.6 时发生了严格意义下的混合溶蚀作用。当混合比例等于或大于 0.7 时则发生了广义的混合溶蚀作用。例如当混合比例等于 0.4 时,若不发生混合溶蚀作用,每升混合水原本应沉淀 8.890 mg 的  $\text{CaCO}_3$ ,但由于混合溶蚀作用的影响,混合水反倒可溶解 11.34 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于 0.8 时,假设不发生混合溶蚀作用时混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为 19.61 mg/L,混合水的

实际  $\text{CaCO}_3$  沉淀量是 8.50 mg/L,即混合作用使混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量减少了 11.110 mg/L。当不发生混合溶蚀作用时,第 2 组混合水应在混合比例等于 0.068 时达到与  $\text{CaCO}_3$  的平衡状态,由于混合溶蚀作用的影响,当混合比例等于 0.068 时,混合水还可溶解 6.00 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。

第 3 组混合水在混合比例等于或大于 0.1 以后即发生了严格意义下的混合沉淀作用。当混合比例等于 0.1 时,若不发生混合沉淀作用,每升混合水可溶解 5.166 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。在混合沉淀作用影响下,混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为 18.93 mg/L。当混合比例等于 0.6 时,混合作用使混合水多沉淀 69.696 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ ;当混合比例等于 0.8 时,混合作用使混合水多沉淀 38.288 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。当不发生混合沉淀作用时,第 3 组混合水应在混合比例等于 0.234 时达到与  $\text{CaCO}_3$  的平衡状态,但由于混合沉淀作用的影响,当混合比例等于 0.234 时,每升混合水中将沉淀 50.94 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。

第 4 组混合水在混合比例小于或等于 0.5 时发生了广义的混合沉淀作用。当混合比例大于或等于 0.6 以后,则发生了严格意义下的混合沉淀作用。例如,当混合比例等于 0.3 时,假设不发生混合沉淀作用时,每升混合水可溶解 78.781 mg 的  $\text{CaCO}_3$ ,但由于混合沉淀作用的影响,每升混合水仅可溶解 38.16 mg 的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于 0.8 时,若不发生混合沉淀作用,每升混合水可溶解 17.816 mg 的  $\text{CaCO}_3$ ,但在混合沉淀作用的影响下,混合水不但没有溶解  $\text{CaCO}_3$ ,反而会沉淀出 7.01 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。当不发生混合沉淀作用时,第 4 组混合水应在混合比例等于 0.946 时达到与  $\text{CaCO}_3$  的平衡状态,但在混合沉淀作用影响下,当混合比例等于 0.946 时,混合水中还会沉淀出 6.43 mg/L 的  $\text{CaCO}_3$ 。

第 5 组混合水当混合比例小于或等于 0.5 时,发生了广义的混合沉淀作用。当混合比例大于或等于 0.6 时则发生了严格意义下的混合溶蚀作用。例如,当混合比例等于 0.1 时,假设不发生混合沉淀作用时混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为 190.956 mg/L,在混合沉淀作用影响下,混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为 186.44 mg/L,故混合作用所减少的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为 4.516 mg/L。同理,当混合比例等于 0.3 和 0.5 时,混合作用所减少的  $\text{CaCO}_3$  溶解量分别为 7.528、2.240 mg/L。当混合比例等于 0.6

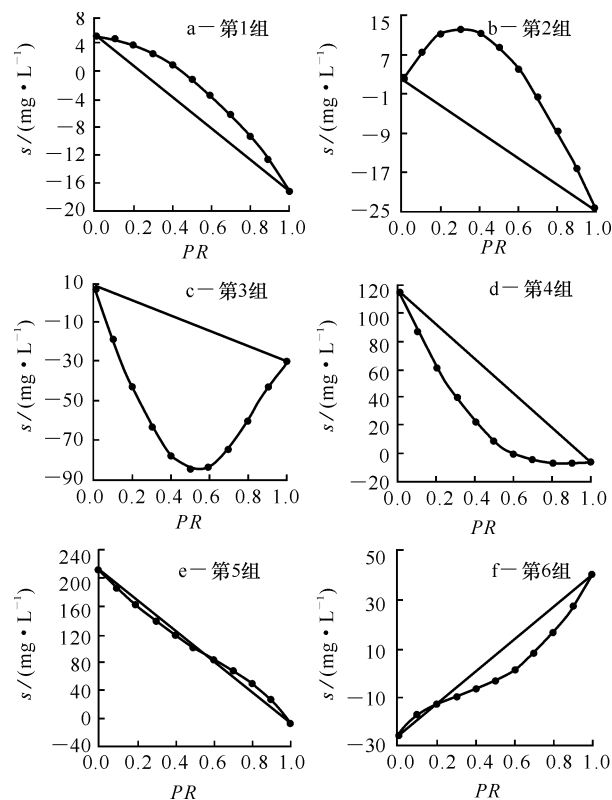


表 5 未饱和与过饱和水样混合作用的计算结果

Tab. 5 Calculated Results for Mixing Between Unsaturated and Supersaturated Water Samples

组别	项目	混 合 比 例										
		0. 0	0. 1	0. 2	0. 3	0. 4	0. 5	0. 6	0. 7	0. 8	0. 9	1. 0
第 1 组	pH <sub>0</sub>	6. 65	6. 68	6. 72	6. 76	6. 81	6. 86	6. 91	6. 97	7. 05	7. 13	7. 24
	SI <sub>c</sub>	0. 93	0. 93	0. 94	0. 96	0. 98	1. 02	1. 07	1. 14	1. 24	1. 40	1. 64
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	5. 06	4. 53	3. 68	2. 46	0. 91	- 1. 03	- 3. 37	- 6. 11	- 9. 31	- 12. 96	- 17. 12
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	5. 06	2. 84	0. 62	- 1. 59	- 3. 81	- 6. 03	- 8. 25	- 10. 47	- 12. 68	- 14. 90	- 17. 12
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	1. 69	3. 06	4. 05	4. 72	5. 00	4. 88	4. 36	3. 37	1. 94	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 67	6. 70	6. 74	6. 77	6. 81	6. 85	6. 89	6. 93	6. 98	7. 03	7. 08
第 2 组	pH <sub>0</sub>	8. 08	7. 43	7. 26	7. 18	7. 13	7. 09	7. 07	7. 05	7. 03	7. 01	7. 00
	SI <sub>c</sub>	0. 46	0. 28	0. 36	0. 46	0. 59	0. 73	0. 88	1. 05	1. 22	1. 41	1. 60
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1. 83	7. 65	11. 23	12. 35	11. 34	8. 48	4. 07	- 1. 65	- 8. 50	- 16. 32	- 24. 97
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1. 83	- 0. 85	- 3. 53	- 6. 21	- 8. 89	- 11. 57	- 14. 25	- 16. 93	- 19. 61	- 22. 29	- 24. 97
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	8. 50	14. 76	18. 56	20. 23	20. 05	18. 32	15. 28	11. 11	5. 97	0. 00
	pH <sub>e</sub>	8. 40	7. 91	7. 63	7. 44	7. 31	7. 20	7. 11	7. 03	6. 97	6. 91	6. 86
第 3 组	pH <sub>0</sub>	6. 80	6. 81	6. 81	6. 83	6. 84	6. 86	6. 89	6. 92	6. 97	7. 06	7. 26
	SI <sub>c</sub>	0. 78	1. 42	1. 87	2. 15	2. 31	2. 36	2. 32	2. 22	2. 09	1. 97	2. 16
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9. 01	- 18. 93	- 43. 54	- 63. 65	- 77. 87	- 84. 83	- 83. 75	- 74. 85	- 60. 03	- 42. 89	- 29. 43
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9. 01	5. 17	1. 32	- 2. 52	- 6. 37	- 10. 21	- 14. 05	- 17. 90	- 21. 74	- 25. 59	- 29. 43
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 24. 10	- 44. 86	- 61. 13	- 71. 50	- 74. 62	- 69. 70	- 56. 95	- 38. 29	- 17. 30	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 81	6. 79	6. 77	6. 75	6. 73	6. 73	6. 73	6. 75	6. 79	6. 87	7. 01
第 4 组	pH <sub>0</sub>	6. 50	6. 51	6. 51	6. 52	6. 53	6. 54	6. 55	6. 57	6. 59	6. 64	6. 71
	SI <sub>c</sub>	0. 31	0. 48	0. 62	0. 75	0. 86	0. 94	1. 00	1. 05	1. 07	1. 08	1. 11
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	115. 36	86. 47	60. 94	39. 16	21. 60	8. 36	- 0. 51	- 5. 35	- 7. 01	- 6. 69	- 6. 57
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	115. 36	103. 17	90. 97	78. 78	66. 59	54. 40	42. 20	30. 01	17. 82	5. 62	- 6. 57
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 16. 70	- 30. 03	- 39. 62	- 44. 99	- 46. 04	- 42. 71	- 35. 36	- 24. 83	- 12. 31	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 59	6. 58	6. 57	6. 56	6. 55	6. 55	6. 55	6. 56	6. 58	6. 62	6. 68
第 5 组	pH <sub>0</sub>	6. 20	6. 21	6. 22	6. 23	6. 24	6. 26	6. 28	6. 32	6. 37	6. 47	6. 71
	SI <sub>c</sub>	0. 24	0. 32	0. 40	0. 46	0. 51	0. 56	0. 60	0. 64	0. 68	0. 76	1. 11
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	212. 90	186. 44	161. 88	139. 54	119. 29	100. 94	84. 03	67. 56	49. 91	27. 70	- 6. 54
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	212. 90	190. 96	169. 01	147. 07	125. 12	103. 18	81. 24	59. 29	37. 35	15. 40	- 6. 54
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	- 4. 52	- 7. 13	- 7. 53	- 5. 83	- 2. 24	2. 79	8. 27	12. 56	12. 30	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 31	6. 31	6. 32	6. 32	6. 33	6. 35	6. 37	6. 40	6. 45	6. 53	6. 68
第 6 组	pH <sub>0</sub>	7. 00	6. 83	6. 73	6. 67	6. 63	6. 60	6. 57	6. 55	6. 53	6. 51	6. 50
	SI <sub>c</sub>	1. 60	1. 26	1. 15	1. 10	1. 06	1. 03	0. 99	0. 94	0. 88	0. 80	0. 70
	s <sub>1</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 24. 97	- 16. 96	- 12. 40	- 9. 38	- 6. 60	- 3. 20	1. 46	7. 91	16. 46	27. 25	40. 39
	s <sub>2</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	- 24. 97	- 18. 43	- 11. 90	- 5. 36	1. 17	7. 71	14. 25	20. 78	27. 32	33. 85	40. 39
	Δs/(mg·L <sup>-1</sup> )	0. 00	1. 47	- 0. 50	- 4. 02	- 7. 77	- 10. 91	- 12. 79	- 12. 87	- 10. 86	- 6. 60	0. 00
	pH <sub>e</sub>	6. 86	6. 76	6. 70	6. 65	6. 62	6. 59	6. 57	6. 56	6. 55	6. 54	6. 54

注: pH<sub>0</sub> 为混合水的计算 pH 值; SI<sub>c</sub> 为混合水相对 CaCO<sub>3</sub> 饱和度的计算结果; s<sub>1</sub> 为混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; s<sub>2</sub> 为假设不发生混合溶蚀作用时混合水 CaCO<sub>3</sub> 溶解量的计算结果; Δs 为混合溶蚀量(即 s<sub>1</sub> 与 s<sub>2</sub> 的差值); pH<sub>e</sub> 为混合水溶解了数量为 s<sub>1</sub> 的 CaCO<sub>3</sub> 后水溶液的计算 pH 值



PR - 混合比例;  $s$  - 混合水对  $\text{CaCO}_3$  的溶解量;  
直线为不发生混合溶蚀作用时的  $\text{CaCO}_3$  溶解量 ( $s_2$ ); 曲线为混合水的计算  $\text{CaCO}_3$  溶解量 ( $s_1$ )

图 3 未饱和与过饱和混合水样的  $\text{CaCO}_3$  溶解量(沉淀量)随混合比例的变化关系

Fig. 3 Dissolution( Precipitation) Amount of  $\text{CaCO}_3$  for Mixing Water Between Unsaturated and Supersaturated Water

时,假设不发生混合溶蚀作用时混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为  $81.236 \text{ mg/L}$ 。在混合溶蚀作用的影响下,混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量为  $84.03 \text{ mg/L}$ ,即这时混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量反而增加了  $2.794 \text{ mg/L}$ 。同样,混合比例等于  $0.7$ 、 $0.8$ 、 $0.9$  时,混合作用所增加的  $\text{CaCO}_3$  溶解量依次是  $8.268$ 、 $12.562$ 、 $12.296 \text{ mg/L}$ 。

第 6 组混合水当混合比例等于  $0.1$  时发生了广义的混合溶蚀作用。当混合比例等于  $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$ 、 $0.5$  时发生了严格意义下的混合沉淀作用。当混合比例大于或等于  $0.6$  以后,则发生了广义的混合沉淀作用。例如,当混合比例等于  $0.1$  时,假设不发生混合溶蚀作用时混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为  $18.434 \text{ mg/L}$ ,在混合溶蚀作用影响下,混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为  $16.96 \text{ mg/L}$ ,故混合作用使混合水少沉淀了  $1.47 \text{ mg/L}$  的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于  $0.2$  时,若不发生混合沉淀作用,混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为  $11.89 \text{ mg/L}$ 。由于混合沉淀作用的

影响,混合水的实际  $\text{CaCO}_3$  沉淀量为  $12.40 \text{ mg/L}$ ,即混合作用使混合水多沉淀了  $0.502 \text{ mg/L}$  的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于  $0.5$  时,假设不发生混合沉淀作用时混合水可溶解  $7.170 \text{ mg/L}$  的  $\text{CaCO}_3$ ,但在混合沉淀作用影响下,混合水将沉淀出  $3.20 \text{ mg/L}$  的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于  $0.6$  时,混合作用使混合水少溶解了  $12.786 \text{ mg/L}$  的  $\text{CaCO}_3$ 。当混合比例等于  $0.7$ 、 $0.8$ 、 $0.9$  时,混合作用所减少的  $\text{CaCO}_3$  溶解量依次是  $12.872$ 、 $10.858$ 、 $6.604 \text{ mg/L}$ 。

### 6 端元水样成分与混合溶蚀(沉淀)作用

综合上例说明了两种天然水的混合,不但可以发生混合溶蚀作用和混合沉淀作用,而且还可以在部分混合比例段上发生混合溶蚀作用,在其他混合比例段上发生混合沉淀作用。这绝不是说自然界中发生这 3 种情况的机会是均等的,而是在自然界中这些情况都是有可能发生的,需要根据具体水样计算结果而定。笔者曾对大量的水样进行了混合溶蚀(沉淀)作用模拟计算,根据对这些水样化学成分特征的分析,在一般情况下,端元混合水样的成分与混合溶蚀(沉淀)作用之间的关系如下:

(1)发生混合溶蚀作用(包括严格意义下的混合溶蚀作用和广义的混合溶蚀作用)的两种水溶液成分一般具有如下特征:当  $\text{HCO}_3^-$  在一种水溶液中的质量浓度比另一种水溶液高时,  $\text{Ca}^{2+}$  在该水溶液中的质量浓度通常也要高于另外一种水溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 。上述 6 组发生混合溶蚀作用的水溶液均属于这种情况。

(2)发生混合沉淀作用(包括严格意义下的混合沉淀作用和广义的混合沉淀作用)的两种水溶液的化学成分特征为:当  $\text{HCO}_3^-$  在一种水溶液中的质量浓度高于另一种水溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  时,  $\text{Ca}^{2+}$  在前一种水溶液中的质量浓度则要低于后一种水溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度。但这并不是说两种水溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度具有上述的关系时,它们的混合就一定能够发生混合沉淀作用,只是说发生混合沉淀作用的两种水溶液的成分一般具有上述的特征。

(3)在部分混合比例段上发生混合溶蚀作用,而在其他混合比例段上发生混合沉淀作用的两种水溶液,成分除了具有发生混合沉淀作用的两种水溶液的成分特征外,还具有两种水溶液中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度相差更大,且  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度

较高的那一种水溶液的 pH 值要低于  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度较低的水溶液的 pH 值。

7 结语

(1) 根据对上述计算结果分析, 可把混合溶蚀作用分为严格意义下的混合溶蚀作用类型和广义的混合溶蚀作用类型。严格意义下的混合溶蚀作用指的是由于混合而使混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量相对增大的混合作用, 广义的混合溶蚀作用是指由于混合而使混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量相对减少的混合作用。与混合溶蚀作用类似, 混合沉淀作用也可分为严格意义下的混合沉淀作用和广义的混合沉淀作用两种类型。严格意义下的混合沉淀作用指的是由于混合而使混合水的  $\text{CaCO}_3$  沉淀量相对增大的混合作用, 广义的混合沉淀作用是指由于混合而使混合水的  $\text{CaCO}_3$  溶解量相对减少的混合作用。

(2) 两种天然水的混合, 按照端元水样成分的不同, 不仅可以发生混合溶蚀作用或混合沉淀作用, 而且还可以发生下述情况, 即两种水的混合在部分混合比例段上发生混合溶蚀作用(广义的混合溶蚀作用), 而在另一部分混合比例段上发生混合沉淀作用(广义的混合沉淀作用)。对于具体的天然水样混合是发生那种作用, 主要由水样中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度比例关系及水样的 pH 值所决定。

参考文献:

[ 1 ] Bogli A. Karst Hydrology and Physical Speleology [ M ]. Berlin: Springer Verlag, 1980.

[ 2 ] 任美镔, 刘振中. 岩溶学概论 [ M ]. 北京: 商务印书馆, 1983.

[ 3 ] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学 [ M ]. 重庆: 重庆出版社, 1988.

[ 4 ] Ford D C, Williams P W. Karst Geomorphology and Hydrology [ M ]. London: Unwin Hyman, 1989.

[ 5 ] Tudgill S T. Solute Processes [ M ]. John Wiley and Sons 1986.

[ 6 ] 龚自珍. 桂林地区岩溶水混合溶蚀试验 [ J ]. 中国岩溶, 1987, 6( 3 ): 245 252.

[ 7 ] 钱 会. Bogli 混合溶蚀理论及其在实际应用中所存在的问题 [ J ]. 中国岩溶, 1996, 15( 4 ): 367 375.

[ 8 ] Crerar D A. A method for Computing Multicomponent Equilibria Based on Equilibrium Constants [ J ]. Geochim Cosmochim Acta, 1975, 39: 1 375 1 384.

[ 9 ] Morel F, Morgan J J. A Numerical Method for Computing Equilibria in Aqueous Systems [ J ]. Environ Sci Tech, 1972, 6: 58 67.

[ 10 ] Reed M, Spycher N. Calculation of pH and Mineral Equilibria in Hydrothermal Waters with Application to Geothermometry and Studies of Boiling and Dilution [ J ]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48: 1 479 1 492.

[ 11 ] Ting Po I, Nancollas G H. EQUIL A general Computation Method for the Calculation of Solution Equilibrium [ J ]. Analytical Chemistry, 1972, 44: 1940 1 950.

[ 12 ] Wolery T J, Walters L J. Calculation of Equilibrium Distribution of Chemical Species in Aqueous Solutions by Means of Monotone Sequences [ J ]. Mathematical Geology, 1975, 7: 99 115.

[ 13 ] Parkhurst D L, Thorestenon D C, Plumer L N. PHREEQE A Computer Program for Geochemical Calculations [ R ]. Washington: USGS Water Resour Invest Rept, 1980.

[ 14 ] 钱 会. 水溶液中各化学组分可能存在形式分配及溶液 Eh 值的计算方法 [ J ]. 西安地质学院学报, 1987, 9( 3 ): 69 80.

[ 15 ] 郑西来. 多级收敛法计算天然水中无机离子分布 [ J ]. 水文地质工程地质, 1990, 16( 3 ): 53 55.

[ 16 ] Arnorsson S, sigurdsson S. The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland: Calculation of Aqueous Speciation from 0 ℃ to 370 ℃ [ J ]. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46: 1 513 1 532.

[ 17 ] Plumer L N, Parkhurst D L, David R K. MIX2: A Computer Program for Modeling Chemical Reaction in Natural Waters [ R ]. Washington: USGS Water Resour Invest Rept, 1975.

[ 18 ] 钱 会, 李俊亭. 混合水 pH 值的计算 [ J ]. 水利学报, 1996, 27( 7 ): 16 22.

[ 19 ] 钱 会, 胡建刚. 天然水  $\text{CaCO}_3$  侵蚀量与沉淀量的计算方法 [ J ]. 西安地质学院学报, 1996, 18( 4 ): 45 52.

( 上接第 49 页 )

参考文献:

[ 1 ] 董发勤, 万 朴, 周开灿. 水镁石纤维的环境安全性研究 [ J ]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16( 1 ): 43 46.

[ 2 ] 陈开俊. 水镁石应用研究现状 [ J ]. 矿产保护与利用, 1996( 2 ): 33 37.

[ 3 ] 董发勤, 潘兆鲁. 陕南水镁石纤维 ( FB ) 的物理性质研究 [ J ]. 西南工学院学报, 1995, 10( 4 ): 5 15.

[ 4 ] 刘开平, 周敬恩. 水镁石纤维 / 水泥基复合材料的试验研究 [ J ]. 混凝土与水泥制品, 2003( 3 ): 32 35.

[ 5 ] Liu Kaiping, Chen Hewei, Zhou Jing'en. Investigation of Brucite Fiber Reinforced Concrete [ J ]. Cement and Concrete

Research, 2004, 34( 11 ): 1 981 1 986.

[ 6 ] 王 全, 张 良. 水镁石纤维在增强水泥制品中的应用 [ J ]. 混凝土与水泥制品, 2000( 1 ): 42 43.

[ 7 ] 刘开平, 赵崇阳, 杨学贵, 等. 减水剂对水镁石纤维的松解作用研究 [ J ]. 矿业研究与开发, 2005, 25( 5 ): 46 49

[ 8 ] 刘开平, 周敬恩. 用纳米技术改造传统矿物材料的思考 [ J ]. 国土资源与环境, 2002( 3 ): 20 23.

[ 9 ] 余志伟. 改性填料提高复合材料抗冲击性能研究 [ J ]. 西安工程学院学报, 2001, 23( 3 ): 75 78.

[ 10 ] 冉松林, 沈上越, 汤庆国, 等. 坡缕石 / 聚合物纳米复合材料的研究进展 [ J ]. 地球科学与环境学报, 2004 26( 4 ): 28 31.