

## 碳酸盐的结晶沉淀

宋焕荣 黄尚瑜

(成都地质学院水文工程地质系)

**摘要** 碳酸盐的结晶沉淀物千姿百态,造就了许多旅游胜景。

根据岩溶水的运动和沉积方式,碳酸盐沉积物可以划分为若干类型。模拟试验提供了微观研究碳酸盐结晶沉淀的条件。

碳酸盐的结晶沉淀作用是碳酸盐岩溶解的逆反应。 $\text{CaCO}_3$ 的结晶沉淀速度,可用下式计算。

$$R = S \{K_1 - K_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

据60℃条件下模拟试验资料,计算出 $R/S$ 等于  $1.2 \times 10^{-6} \sim 7.6 \times 10^{-6}$ 克分子/秒·厘米<sup>2</sup>。

结晶沉淀作用与溶液的饱和度、pH值、温度、压力和溶液性质等因素有关。试验表明,岩溶水局部过饱和或 $\text{pH} < 6$ 的溶液中可以出现结晶。如果碳酸水中添加 $\text{NaCl}$ 或 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ ,有助于结晶沉淀作用。提高温度和压力,溶液的溶解速度将提高,结晶将更快。

淡水中原生白云石的形成,是复杂问题。通过溶蚀-结晶试验,初步证明:淡水溶液的温度60℃—80℃条件下,可以沉淀出白云石。

喀斯特的形成演化,总是伴随着碳酸盐岩的溶解和沉淀作用。在 $\text{CO}_2$ -水-岩三相体系中,溶解和沉淀作用是混杂的双重可逆的物理化学反应过程,两个过程相互影响,相互制约。

溶解作用对碳酸盐岩的喀斯特化所具有的重要意义,早已为人们所重视,因此,溶解机理及其作用过程的研究比较深入。而结晶沉淀研究较少。碳酸盐的结晶沉淀,是喀斯特作用过程中, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子在水中转移,并在静电引力下相互结合形成的新离子团、离子对或凝胶。

在自然界,碳酸盐的结晶沉淀物千姿百态,它们以最神妙的艺术技巧把大地装点成迷人的风光,造就诸如四川黄龙九寨沟那样美丽的旅游胜景。随着旅游事业的蓬勃兴起,对碳酸盐结晶沉淀物的研究日益广泛和深入。本文仅对结晶沉淀作用、结晶沉淀的物理化学条件及淡水白云石的成因提出浅见。

碳酸盐的结晶沉淀形态类型多种多样,在国内外尚无普遍通用的分类体系。近年来,英、法、德、瑞士和我国的岩溶专家根据喀斯特水的运动方式、碳酸盐沉积物的形态特征和结晶程度等等因素,提出了许多分类方案,然而,他们的分类多着重于宏观方面。为了深化认识,有必要加强微观研究。在实验室中进行碳酸盐岩的溶蚀-结晶全过程试验,为微观研究提供了良好的条件。我们选择各种典型碳酸盐岩岩块置于不同性质的酸溶液中,作逐级升温升压条件

溶解与结晶全过程的模拟试验,得到大量形态各异的结晶沉淀物,并利用电镜扫描、X射线粉晶分析、能谱分析等技术,分辨出各种类型的单晶和集合体,并监测各种结晶沉淀的水文地球化学条件。

据研究,  $\text{CaCO}_3$  沉淀物包括四种形态,它们以方解石、霏石、球霏石和碳酸盐凝胶的形式出现(表1)。其中,碳酸盐凝胶和球霏石极不稳定,极易转化为球霏石和次生霏石。其转化顺序为:碳酸盐凝胶→球霏石→次生霏石→方解石,因此,在自然界,一般只能见到方解石和霏石。

表1  $\text{CaCO}_3$  结晶沉淀 (据Bögli, 1978)

Tab.1 The types of crystal lized precipitation of  $\text{CaCO}_3$

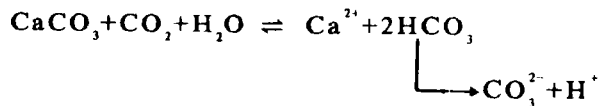
矿物	晶体	硬度	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
方解石	三方晶系	3	2.75
霏石	斜方晶系	3.5 ~ 4.0	2.95
球霏石	六方晶系		2.5
$\text{CaCO}_3$ 凝胶	非晶质		2.25 ~ 2.45

方解石,多形成三角面体,聚集成方解石玫瑰花。其晶体大小变化幅度大,从肉眼几乎看不见的微细晶尖(纤方解石)到长达15厘米发育完好的粗长晶柱或菱面体。霏石多呈长针状簇或短针状分枝的聚集体。

模拟试验研究表明,溶液介质、结晶时间系列和溶液的流动状态的变化,对碳酸盐的结晶沉淀作用和结晶沉淀形态都有影响。碳酸盐的结晶沉淀物,按其结晶程度可以分为自形、半自形和它形,按单晶形状可分为针状、纺锤状、粒状,按晶簇可分为羽毛状、放射状、卷发状和束状(表2,照片1至照片6\*)。

## 一、碳酸盐的结晶沉淀作用

碳酸盐从岩溶水中沉淀析出,是碳酸盐岩溶解作用的逆反应。



在岩溶水中,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{CO}_2$  存在一定的数量关系。这一关系决定了溶液平衡的移动方向。环境温度、压力、蒸发、溶液中杂质或其它任何一种成分的浓度变化,都可能使平衡体系重新调整。其中,  $\text{CO}_2$  分压的变化是平衡移动最重要的原因。水中  $\text{CO}_2$  的迁移或逸失对溶液中碳酸盐的饱和度有很大的影响,因而它与碳酸盐的结晶沉淀作用关系极大。

\* 本文照片置于书后图版中

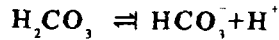
表2 不同条件下的结晶形态

Tab.2 The form of crystal in different conditions

试验液	试样·编号	结晶条件		晶体形态
		温度(°C)	时间(小时)	
碳酸水	大理岩 1	40	48	细小菱面体夹针状晶
		60	24	粒状, 半自形-它形
		60	144	菱面体夹少量针状晶
		80	48	粒状, 它形-半自形
		80	144	长针状, 自形, 晶形完好
	白云岩 14	25	144	不规则颗粒, 呈它形
		40	144	半自形-它形颗粒状
		60	144	等轴球粒, 菱面体
硫酸水	大理岩 8	40	144	板状单晶, 菊花状晶簇
		80	144	菊花状, 板状, 晶形较大
	白云岩 19	40	144	板状, 菊花状, 晶形大
		80	144	板状, 菊花状, 晶形大
碳酸水加 CaCl <sub>2</sub> 液	大理岩 3	25	144	不规则颗粒, 呈它形
		80	144(1)	针形, 菱面体
		80	144(2)	针形, 菱面体(具环带), 晶簇呈羽毛状
	白云岩 15	25	144	不规则颗粒, 呈它形
		40	144	不规则颗粒, 呈它形
		80	144	菱面体夹少量针形晶
碳酸水加 MgCl <sub>2</sub> 液	大理岩 5	40	64	细微晶尖
		60	144	针形晶, 晶簇呈放射状
		80	12	微小粒状晶
		80	144	粗形针晶, 晶簇呈放射状

注: 时间(小时): 指岩样溶蚀到结晶延续的时间

在开放体系中, 水和空气中的CO<sub>2</sub>可以互相交换。其交换主要有三种形式, 一是CO<sub>2</sub>以气体形式随空气扩散; 二是以离子或分子形式在水中扩散; 三是穿过空气与水的界面迁移。CO<sub>2</sub>的数量随碳酸(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的含量变化, 而碳酸在水中可能发生离解。



$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3 \times 10^{-7}$$

$$\text{即: } [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \times 3 \times 10^{-7}$$

当溶液中 $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-7}$ 时,  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^-$ , 溶液处于平衡状态, 既不继续溶解碳酸盐, 也不发生沉淀。当 $[\text{H}^+] > 3 \times 10^{-7}$ 时,  $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$ , 溶液呈酸性, 具侵蚀性, 能使碳酸盐继续发生溶解。当 $[\text{H}^+] < 3 \times 10^{-7}$ 时,  $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HCO}_3^-$ , 溶液呈碱性, 此时溶液中 $\text{CO}_2$ 的含量小于平衡 $\text{HCO}_3^-$ 所需数量, 因而结晶沉淀出 $\text{CaCO}_3$ 等固体物质, 这就是碳酸盐的结晶沉淀作用原理。岩溶水溢出地表时,  $\text{CO}_2$ 逸出而形成泉华就是这一作用的结果。

管状钟乳石的形成是碳酸盐结晶沉淀作用的例证。如图1, 沿岩石裂隙的渗透水流, 如果水流补给量小, 渗出缓慢, 在裂隙出口的岩壁上形成水滴, 释放 $\text{CO}_2$ , 水溶液的浓度急剧向饱和方向变化, 在水滴的边缘沉淀出花环状方解石或霏石。继续沉淀, 花环不断向下延伸形成管状钟乳石。在管腔内部由于水不能释放出 $\text{CO}_2$ , 因而不能沉淀 $\text{CaCO}_3$ , 在钟乳石内部形成中空管, 但它可能被以后生成的方解石结晶或其它细粒物质所充填。管状钟乳石向下延伸的速度与岩溶水的饱和差和水滴悬挂时间长短有关系。水滴有节奏的下落, 在脱离岩壁的瞬间, 由半球状变为近似圆球状, 水与大气的接触表面突然加大, 有利于 $\text{CO}_2$ 逸出。水滴下落后迅速呈现紊流状态, 更导致 $\text{CO}_2$ 额外的损耗, 加快了水流趋向饱和的平衡过程。据测定, 当滴水下落间隔时间为1—10秒时, 渗出水溶液中 $\text{CO}_2$ 损失约10%, 间隔时间为100秒时, 损失25%, 1小时损失62% (A. Bögli, 1978)。因此, 水滴的浓度愈大, 下落的节奏愈慢,  $\text{CO}_2$ 逸散愈快,  $\text{CaCO}_3$ 沉淀结晶也愈快。

$\text{CaCO}_3$ 的结晶沉淀速度, 可引入物理化学计算。

$$R = S \{ K_1 - K_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \}$$

式中 $R$ 为 $\text{CaCO}_3$ 的沉淀速度(克分子/秒);  $S$ 为水岩接触面积(厘米<sup>2</sup>);  $K_1$ 和 $K_2$ 均为随温度变化的速度常数(表3);  $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为岩体与水溶液交界面附近 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子浓度(克分子/厘米<sup>3</sup>)

还可以用下式计算沉淀(或溶解)速度。

$$\left( \frac{dMx}{dt} \right) = KtS \{ [x]_s - [x]_b \} \quad (\text{Riddiford})$$

式中 $Mx$ 是分子或离子( $x$ )沉淀(或溶解)的分子数;  $[x]_s - [x]_b$ 表示岩石表面附近溶液与整

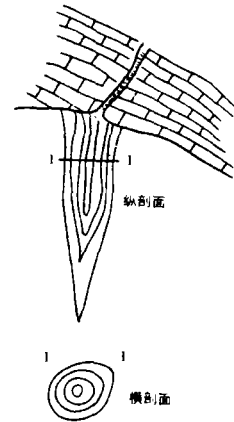


图1 管状钟乳石

Fig.1 Tube-like stalactite

表3 CaCO<sub>3</sub>沉淀速度常数  
Tab.3 precipitation rate Constant of CaCO<sub>3</sub>

温度	25℃		10℃	
	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
常数	1.5 × 10 <sup>-11</sup> 克分子/秒·厘米 <sup>2</sup>	2200 厘米/克分子·秒	4 × 10 <sup>-12</sup> 克分子/秒·厘米 <sup>2</sup>	600 厘米/克分子·秒

个容积内溶液的离子(x)浓度差;Kt为沉淀(溶解)系数;t为时间。若水流速度很小或静止时, K<sub>t</sub>=D/L, D为分子扩散系数, L为扩散距离。若水流呈层流, K<sub>t</sub>=8v/L', v为水动力粘滞系数, L'为水流深度或宽度。若水流为紊流, K<sub>t</sub>≅0.01v, v为水流速度。

根据我们在60℃恒温条件下的沉淀结晶试验资料,利用上述表达式计算的碳酸盐沉淀速度,如表4所示,其数值介于1.2 × 10<sup>-6</sup>至7.6 × 10<sup>-6</sup>克分子/秒·厘米<sup>2</sup>之间,不同性质岩石有差异。而皮克内特(R. G. Picknett)等人对温度为10℃、饱和度为1.05的溶液,计算出的沉淀速度为2 × 10<sup>-12</sup>克分子/秒·厘米<sup>2</sup>。该值比我们计算的数值小七个数量级。

表4 CaCO<sub>3</sub>沉淀速度  
Tab.4 Depositional rate of CaCO<sub>3</sub>

编号	pH	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	沉淀速度 克分子/秒·厘米 <sup>2</sup>
1	8.45	18.4368	0.9728	61.02	+1.189 × 10 <sup>-6</sup>
2	8.85	15.2304	1.9456	48.816	1.975 × 10 <sup>-6</sup>
3	8.7	20.8416	0.9728	73.224	2.869 × 10 <sup>-6</sup>
4	9.2	6.4128	21.4016	109.836	4.187 × 10 <sup>-6</sup>
5	9.3	5.6112	19.9424	97.632	4.190 × 10 <sup>-6</sup>
6	8.7	28.0560	5.3504	122.04	6.437 × 10 <sup>-6</sup>
7	8.95	16.8336	19.9424	134.244	7.555 × 10 <sup>-6</sup>
8	8.55	22.4448	0	73.224	1.438 × 10 <sup>-6</sup>

注:试验溶液为碳酸水,CO<sub>2</sub>含量800mg/l,溶液250ml被浸泡的岩石为粗晶、中晶及细晶灰岩,纯大理岩和白云岩样品规格均为4 × 1 × 0.5cm<sup>3</sup>。

皮克内特的计算结果,相当于水流速度为0.1升/年·厘米<sup>2</sup>时,石笋每年延伸0.2毫米。然而,据四川著名风景区黄龙后寺彩池中的钙华研究, CaCO<sub>3</sub>沉积速度为5.18毫米/年,而据被掩埋的枯树残枝中钙华包裹层圈估计,最近几十年内平均沉积3.8毫米/年。从九寨沟珍珠滩钙华圈层厚度测定,一般为2毫米/年。

借助于放射性碳(C<sup>14</sup>)和铀方法,也可以测定CaCO<sub>3</sub>的生长速度和年龄(表5)。

碳酸盐从溶解到沉淀结晶,一般都要经过不稳定阶段。在这一阶段,水溶液虽已达到饱和,但运动着的离子,其动能超过晶格能,或者溶液中的Sr<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等等离子的缓冲作用,水

表5 CaCO<sub>3</sub>沉淀年龄和速度(据Broecker等)  
Tab.5 Depositional age and rate of CaCO<sub>3</sub>

地区	洞名	沉淀年龄(年)	速度(毫米/年)
美国加州	玛咽洞	1400	0.064
奥国土太尔马克	卡特尔洞	885	0.42
西德南部	熊洞	4490	0.87
西德南部	王子洞	1970	0.26
墨西哥	索他诺德梯那雅	8200	0.024

中Ca<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子出现超平衡状态,并不结合成CaCO<sub>3</sub>析出,水流处于一种低过饱和状态。实验证明,溶液的浓度不同,不稳定阶段延续的时间长短不同,当溶液中过剩的Ca<sup>2+</sup>及CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>愈多时,不稳定阶段延续的时间愈短。如果实验条件不变,当溶液中CaCO<sub>3</sub>浓度为150-200毫克/升,延续45天仍不见晶芽产生。当CaCO<sub>3</sub>为250毫克/升时,延续30天后出现少量晶体。350毫克/升时,9天以后产生晶芽,400毫克/升时,1.5天就开始沉淀(Roques)。而温度、蒸发、压力、植物的同化作用和溶液的性质及其添加物等因素都可能破坏溶液的不稳定性,从而影响碳酸盐的结晶沉淀。

## 二、碳酸盐结晶沉淀的物理化学条件

### 1. 溶液的饱和度

在碳酸盐-CO<sub>2</sub>-水系统中,碳酸盐的析出受溶液的饱和度控制。溶液饱和与否,是决定其继续溶解或出现结晶沉淀的分界线。溶液的饱和度可以采用pH饱和指数、离子活度积和方解石(白云石)饱和指数等方法计算。我们根据不同温度条件下100多件模拟试验资料,采用下式计算:

$$S_c = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_c}$$

$$S_b = \frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2}{K_b}$$

式中S<sub>c</sub>为方解石的饱和度;S<sub>b</sub>为白云石的饱和度;[ ]为离子的活度;K<sub>c</sub>和K<sub>b</sub>分别为方解石和白云石的溶度积。表6中列举了部分计算成果。计算表明,溶液中出现部分结晶沉淀物时,其饱和度均小于1,即未达到饱和,甚至<0.1时就出现晶体。从表6中还可看到,大理岩溶解后出现结晶体时的溶液饱和度普遍比白云岩溶液的饱和度大。上述现象说明:岩溶水中碳酸盐饱和度很小时,就可能出现结晶沉淀。此时,溶液的溶解作用和结晶作用同处于一个动平衡体系之中,碳酸盐溶解与结晶并存。这一过程与岩体和水的接触表面离子的释放和重新结合有关

系,与溶液内部离子和分子的迁移扩散也有关系。如果岩溶水体较浅,溶液中离子扩散作用相当快,原岩附近溶液和其它部分溶液的离子浓度几乎一样,岩溶水体只有完全饱和后才出现结晶沉淀。如果水体较深,离子扩散速度很慢,溶液内部出现浓度高低不同的差异,高浓度区离子来不及向贫化带转移,就可能相互结合产生结晶沉淀。或者通过溶液表面扩散作用逸散 $\text{CO}_2$ ,在水面上出现碳酸盐浓度高的薄层,生成碳酸盐晶芽,形成平坦的显微晶,并借助于溶液的表面张力作用,晶体漂浮在水面,或者由于水的扰动和晶体的重力作用而沉于水底。因此,岩溶水体局部出现结晶沉淀并不要求整个溶液内部达到过饱和。喀斯特洞穴被溶蚀的同时,水体边缘和底部有方解石和霏石沉淀,是岩溶区常常可以看到的例证。

表6 不同温度碳酸盐结晶时溶液的饱和度  
Tab.6 Saturation of solution under different temperatures in crystallization period

原岩 编号	饱和度	25℃	40℃	60℃	80℃
	温度				
方解石 大理岩	5	0.0571	0.135	0.0531	0.171
	6	0.0365	0.334	0.0128	0.660
白云岩	14	0.00296	0.00126	0.00246	0.014
	15	0.00232	0.0552	0.000548	0.0143
	17	0.00476	0.0120	0.00179	0.144
大理岩平均		0.0358	0.1439	0.0355	0.424
白云岩平均		0.00326	0.0106	0.00199	0.0822

实验过程中,溶液局部饱和区沉淀析出的晶体进行电镜扫描,可以观察到不少晶面上呈现出许多溶蚀小空洞,其中有的空洞中又嵌入更小的结晶体(照片7),这一现象进一步证明:溶液中溶解作用和结晶沉淀作用同时进行。一方面,溶液内部局部区域处于过饱和状态,出现结晶沉淀;另一方面,液体内部又存在不饱和部分,对碳酸盐继续溶蚀。或者由于溶液的梯度效应,液体内部原来过饱和区域瞬间变为未饱和状态,使已经沉淀析出的晶体表面又被溶蚀出现小孔,如此循环往复,遂出现溶蚀—结晶—再溶蚀—再结晶现象。

## 2. 溶液的pH值

在碳酸盐溶液体系中, $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 总是力求保持平衡,其中某一个含量改变都会影响到其它成分含量的改变。它们在溶液中的数量与pH值大小有密切的关系。根据碳酸离解方程,可以计算出碳酸平衡系统中各成分之间的比值和pH值关系(表7)。在平衡状态下,pH值与 $\text{CO}_2$ 分压之间呈直线关系。岩溶水中 $\text{CO}_2$ 是最活泼的成分, $\text{CO}_2$ 的逸失或补充,直接影响碳酸盐溶液的饱和度,从而控制碳酸盐的结晶沉淀作用。

据研究,碳酸盐化合态的流通量依赖于pH值,碳酸液的饱和状态可以用下列方式加以判明:

$pH_{act} > pH_{eq}$  (过饱和——发生结晶沉淀)

$pH_{act} = pH_{eq}$  (平衡态)

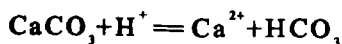
$pH_{act} < pH_{eq}$  (未饱和, 溶液继续发生溶解)

表7 碳酸与pH值关系(据拉普切夫, 补充)

Tab.7 Relationship between carbonic acid and pH

含量 (%) \ pH 形式	4	5	6	7	8	8.4	9	10	11
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.7	97	76.7	24.99	3.22	0.98	0.32	0.02	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.8	3	23.3	74.98	96.7	97.79	95.84	71.43	20
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0	0	0.03	0.08	1.23	3.84	28.55	80

根据化学平衡理论, 在过去, 许多研究者认为: 碳酸水结晶沉淀析出, 只有在pH值大于8.4时才会出现。近年来, 多次模拟试验发现, 当溶液的pH值大于8.4时, 很容易结晶沉淀CaCO<sub>3</sub>, 然而它与溶液中CO<sub>2</sub>分压关系很大, 当Pco<sub>2</sub>较高时, 溶液的pH值小于8.4, 亦可发生碳酸盐结晶沉淀(表8)。从表中可以看到, pH等于5~6时, 溶液中开始出现结晶体, 甚至小于5时, 溶液表面就有晶体析出。佟伟和章铭陶在《西藏地热》中也报道了pH等于6~6.5时沉淀出CaCO<sub>3</sub>的实例。这种异常现象, 可以用溶液内部的酸碱度差加以解释。由于溶液受内外因素影响, 不同部位pH值产生差异, 局部过饱和区域出现结晶沉淀。或者用下列平衡关系说明:



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

式中[H<sup>+</sup>]可用10<sup>-pH</sup>表示, 从等式中可以看出, 只要满足平衡条件, pH值变化, 并不影响脱碳酸作用。但是, 从试验中看到, 溶液pH值不同, 脱碳酸形成的晶形不同。一般, pH值较高时, 结出的晶体较粗大, 自形程度较高(照片8), 如果pH小于6.5, 析出的晶体多呈它形或半自形(照片9)状态。

表8 碳酸盐结晶时的pH值

Tab.8 pH of carbonic acid in crystallization period

原岩 编号 \ 温度 °C	25	40	60	80	
大理岩	3	5.4	5.84	5.15	5.75
	6	5.5	6.00	5.25	6.10
白云岩	16	5.2	5.49	4.8	5.55
	17	5.4	5.5	4.9	6.20



### 3. 温度、压力和时间

碳酸盐的结晶沉淀过程, 包含三相变化, 即原岩固相、溶解物液相和沉淀形成的新固相变化。温度升高, 原岩溶解加剧, 溶液饱和差缩小, 从而促进结晶沉淀作用。据试验, 正常大气压力下, 饱和碳酸溶液由5℃提高到10℃, 将有11毫克/升的CaCO<sub>3</sub>沉淀析出。温度愈高, 从原岩溶蚀到溶液过饱和出现结晶所需的时间愈短。例如: 把规格为1×0.5×4厘米<sup>3</sup>的碳酸盐岩块浸泡在含CO<sub>2</sub>量为800毫克/升的250毫升水中, 若水温为25℃, 从岩块溶蚀到溶液析出晶体, 一般要经过64—144小时, 若水温为40℃, 只要经过48小时便出现晶体, 若60~80℃, 12小时后溶液中便可见晶粒。而且, 温度越高, 结晶体越粗大, 晶形亦越完好。据大理岩溶蚀后再结晶的晶体测定, 在40℃、60℃、80℃恒温箱中经144小时浸泡沉淀析出的针状CaCO<sub>3</sub>晶体长度分别为0.03289、0.09868、0.2796毫米, 三者之比为1:3:8.5。也就是说, 温度升高0.5~1倍, 晶体增长2~7.5倍。

温度不但引起CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>平衡的改变, 也影响碳酸盐沉积的组合。据A. Bögli研究, 环境温度越高, 碳酸盐沉积矿物中霏石所占的比例越大, 即升温有利于霏石从溶液中结晶沉淀。

压力变化对碳酸盐结晶沉淀的影响, 过去研究较少。对于大多数盐类的离解过程, 提高压力的效应一般是增加了离解的程度。反之, 当大气中CO<sub>2</sub>分压降低时, 有利于溶液中CO<sub>2</sub>逃逸, 促进碳酸盐结晶沉淀。据Owen和Brinkley计算, 在1000大气压力下解石的溶解平衡常数对1大气压下该常数的比值是8.1。据我们的溶蚀—结晶试验观察, 对碳酸溶液施加较大压力后, 水中超过平衡的CO<sub>2</sub>被禁锢于溶液内不易挥发扩散, 溶蚀作用加快, 碳酸盐在溶液中容易达到过饱和状态, 因此在较短时间内就出现结晶沉淀。例如, 在1公斤/厘米<sup>2</sup>压力下, 温度为80℃时, 从原岩溶蚀到出现结晶, 一般需要12—24小时以上, 若压力增加到100公斤/厘米<sup>2</sup>, 只需10小时, 液中就有大量结晶体析出。不过, 在高压条件下, 溶液中析出的晶体不但大小悬殊, 而且多为极不规则的它形, 偶见完好晶体(照片10)。

碳酸盐的结晶沉淀, 不仅受热力学控制, 动力学亦起重要作用。据试验观察, 在同一条件下, 水体搅动析出的晶芽多, 晶体之间挤得较紧。因此扰动液体时碳酸钙快速沉淀, 生成菜花状的表面为圆形的石灰华玫瑰。流动缓慢或静止的碳酸水, 可能形成粗晶质石灰华或形态各异的晶簇。然而, 搅动碳酸溶液, 使本来运动着的Ca<sup>2+</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等离子加速运动, 导致溶液呈现低过饱和状态的持续时间加长。这种低过饱和态延续的时间长短对结晶作用有直接影响, 延续时间越长, 溶液的过饱和程度则越大, 成晶条件亦越好。例如把若干块冰洲石分别放在同一浓度的碳酸水中浸泡, 对延续时间分别为138、186和282小时形成的晶体进行对比, 可以看到它们虽然都呈现为向一端收敛的柱状晶形, 且柱体内包裹体清晰可见, 但它们按时段有规律的变化, 延续时间愈长, 形成的晶体愈粗, 包裹体愈大(照片11、12)。

### 4. 溶液的化学性质

碳酸盐沉淀结晶的生成与溶液化学有密切的关系。在碳酸溶液中, 沉淀析出的单晶多呈菱面体和针状, 其集合体显束状、放射状及毛发状(如照片1至6)。

在碳酸水中添加CaCl<sub>2</sub>, 增加溶液中Ca<sup>2+</sup>的浓度, 减小了CaCO<sub>3</sub>的饱和差, 促进沉淀结晶作用。通过平行试验对比可见, 碳酸水中加入少量CaCl<sub>2</sub>后析出的晶体比未加液结晶大, 如照片13和14比较, 加CaCl<sub>2</sub>的碳酸水析出的菱面体晶粒直径等于纯碳酸水中晶粒的3.5倍。

若碳酸溶液中存在 $Mg^{2+}$ , 霏石更易于生成,  $Mg^{2+}$  的含量愈高, 形成的霏石晶体愈大。例如照片15和16所示, 它们都是大理岩样, 放入80℃恒温下的碳酸水中溶蚀—结晶, 由于后者加入少量 $MgCl_2$ , 结出的 $CaCO_3$ 针晶比未加 $MgCl_2$ 溶液析出的晶体明显增大增长。

碳酸液中添加 $Ca^{2+}$ 与添加 $Mg^{2+}$ 对比。经过144小时试验, 添加 $Ca^{2+}$ 后析出菱面体和针状 $CaCO_3$ 晶体, 而且针晶较粗长。加入 $MgCl_2$ 后, 晶体受到 $Mg^{2+}$ 的束缚, 侧向生长受到限制, 因此结晶体多为微细针状。

碳酸水中如果加入 $NaCl$ , 碳酸盐岩的溶解度和溶解速度都明显加大, 为结晶沉淀作用提供了更多的组分, 使结晶更快, 晶体更大。

硫酸溶液对碳酸盐岩更加敏感, 其溶蚀效应比碳酸水强烈, 溶蚀速度更快, 较短时间内可以向溶液输送大量的 $Ca^{2+}$ 离子, 使溶液处于灵敏的平衡状态, 表现为岩石的强烈溶解和 $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  相互结合并存, 溶解和结晶同时发生,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  沉淀结晶大量出现。如照片17、18。

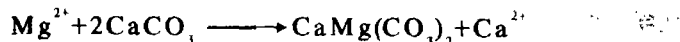
若硫酸溶液中加入 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 或 $Na^+$ , 对结晶沉淀作用的影响和碳酸水基本雷同, 不再赘述。

### 5. 母岩的成分

母岩是给运移于其中的溶液提供结晶沉淀组分的物源。母岩的成分不同, 向溶液中迁移扩散的离子种类不同, 扩散速度也不同, 因而从溶液中沉淀析出的矿物成分和数量都不同。一般, 循环于灰岩中的水, 由于岩石相对易溶, 溶液中 $Ca^{2+}$ 和 $CO_3^{2-}$ 离子增加的速度较快, 较易形成结晶沉淀 $CaCO_3$ 的物理化学条件, 因而大量沉积方解石和霏石, 在野外看到的大量奇妙钙华景观多属这类矿物。室内模拟试验还发现, 含泥质的灰岩, 粘土物质遭受机械侵蚀剥落后, 常常自动充当结晶核心, 促进 $CaCO_3$ 结晶沉淀。白云岩相对难溶, 运移于其中的水溶液达到饱和需要较长时间, 白云石的成核作用、晶体成长和熟化过程缓慢。在碳酸盐过饱和溶液中,  $Ca^{2+}$ 和 $CO_3^{2-}$ 将首先结合形成 $CaCO_3$ 的结晶沉淀, 很难得到白云石晶体。在水中, 虽然可能含有大量的 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ , 但是这两种离子性质相似, 难于绝然分开分别进入晶体构造的不同晶层中, 因此, 野外和实验室试验都证明, 白云石结晶析出比方解石和霏石困难得多。

## 三、关于淡水中白云石的结晶沉淀问题

淡水中白云石的结晶沉淀机理, 是复杂且难于解决的问题。研究表明, 在沉积的物理化学条件下, 形成白云石具有严重的动力学障碍。地壳中大部分白云岩是由方解石和霏石经交代作用而形成。



原生白云石形成, 至少包括三个条件, 一是给溶液大量提供 $Mg^{2+}$ 离子, 提高镁钙比率; 二是水流具有足够大的驱动力; 三是溶液中含有大量的 $CO_3^{2-}$ 离子, 以克服 $Mg^{2+}$ 进入白云石晶格的脱水障碍。

按理论计算, 25℃的溶液中, 白云石的饱和浓度积为 $10^{-17.1}$ ,  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ 为0.5。如果镁钙

比超过这一数值, 反应应该向生成白云石的方向进行。然而, 实际并不那么简单。实验表明, 在常温条件下, 溶液中镁钙比率大大超过0.5, 虽然出现了大量的CaCO<sub>3</sub>结晶沉淀, 仍然看不到白云石结晶析出(表9)。

表9 CaCO<sub>3</sub>结晶时碳酸水的镁钙比  
Tab.9 Ratio of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> of carbonated water during crystallization of CaCO<sub>3</sub>

试验号	1	2	3	4	5	6	7
Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	6.36	5.74	0.71	5.50	5.86	1.95	0.90

但是, 淡水中是不是不可能形成白云石? 我们以针孔状含灰白云岩为试样, 在碳酸水中作溶蚀-结晶全过程试验, 温度恒定在60℃—80℃, 经过144小时, 当溶液pH=8.95, Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> (克当量比) 等于1.898时, 溶液表面出现了大量的结晶体。将结晶体进行X射线粉晶测量和能谱分析, 并经有关专家检查, 初步确认上述结晶体中除了含镁高低不等的霏石和方解石外, 还有白云石。其结果列于表10和表11中。

表11 晶体能谱分析数据

Tab.11 Data of spectrum analysis of crystal

元 素	项目	重量%	原子数%	氧化物%	误差
Mg		18.63	17.49	30.89	4.23
Ca		28.19	16.47	40.45	3.14
Al		15.17	12.83	28.60	4.53
O		37.29	53.21		

根据鉴定结果, 可以这样认为: 在含CO<sub>2</sub> 较高的淡水中, 白云岩的溶解为水溶液提供了Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 当溶解盐类饱和以后, CaCO<sub>3</sub>首先以无机方式呈方解石和霏石从溶液中结晶沉淀, 这一过程使溶液中Ca<sup>2+</sup>减少, Mg<sup>2+</sup>的浓度逐渐增大, 镁钙比率稳步地上升。而升高温度使溶液中离子的热能量增加, 运动速度加快, 于是Mg<sup>2+</sup>的水化障碍逐渐被克服, 最终形成了结晶白云石的水文地球化学条件, 沉淀出白云石晶体。

然而, 原生白云石的形成是六十年代以来国内外争论不休的复杂问题。我们的这一试验成果, 或许对该问题的讨论起一定的作用, 但是, 由于种种原因, 试验未能反复进行, 有许多问题尚需进一步探索。

表10 X-射线粉晶分析数据  
Tab.10 Analytic data in X-ray powder method

试验研究结果		白云石 <sup>※</sup> (268)		方解石 <sup>※</sup> (266)	
d	I	d	I	d	I
3.691	2	3.70	3		
3.331	8			3.34	4
3.197	4	3.18	4		
2.990	10			3.03	10
2.888	9	2.88	10		
2.468	3			2.49	4
2.414	2	2.41	5		
2.263	3			2.28	5
2.191	4	2.19	7		
2.071	3	2.06	2		
2.011	2	2.013	4		
1.978	1	1.970	2		
1.893	2			1.873	5
1.853	3	1.850	3		
1.786	8	1.785	7		
1.747	1			1.77	1
1.546	2	1.546	3		
1.507	1			1.505	2
1.429	2	1.429	2		
1.391	1	1.387	4		
1.237	1	1.237	3		
1.188	1			1.180	2
1.139	2			1.140	3
1.112	3	1.112	5		
1.033	3			1.033	5
1.007	1	1.008	4		
1.002	3	1.001	5		
鉴定结果:白云石十方解石					

※ 比标矿物采用《矿物X射线粉晶鉴定手册》(中国科学院贵阳地球化学研究所),科学出版社,1978

## 四、结 论

通过碳酸盐溶蚀—结晶模拟试验研究,可以得到以下结论:

(一)、碳酸盐的结晶沉淀作用与溶蚀作用同处于一个多相体系中。在这个体系中,结晶沉淀和溶蚀同时进行,互相影响,共同塑造喀斯特景观,它们又各自独立存在于动平衡之中。据此可以预料,任何一个岩溶水体,对碳酸盐岩发生溶蚀时,在某一部局区域可能出现碳酸盐结晶沉淀。

(二)、碳酸盐的结晶沉淀过程,经受各种复杂因素的影响。其中,母岩是碳酸盐结晶沉淀形成的物质基础,母岩成分规定了结晶沉淀物的类型。溶液的饱和度和pH值对结晶沉淀和溶解平衡起控制作用,研究表明,它们不但控制了结晶或溶蚀作用进行的方向,也控制水体的沉淀结晶程度。溶液的化学性质和温度、压力、时间等作为水文地球化学环境因素,不同程度地影响结晶沉淀作用,这些条件变化,使碳酸盐结晶沉淀速度加快或延缓,也可能影响晶体形态。然而,上述各种因素并不是孤立存在,它们互为条件,互相联系……,对结晶沉淀作用共同施加影响。

(三)、透过试验成果可以看到:在过饱和或 $\text{pH} > 8$ 的碳酸水中能形成大量的 $\text{CaCO}_3$ 结晶沉淀。在 $\text{pH} < 6$ 或更小的溶液中,当 $\text{CO}_2$ 分压较大时,虽然整个溶液未饱和,但液体表面或某些局部可能过饱和,因此出现结晶沉淀。在溶液的溶蚀—结晶过程中,通常具有处于过饱和而不发生沉淀的不稳定阶段,此阶段延续的时间因溶液的浓度不同而变化,溶液的浓度越小,延续的时间越长。

室内模拟试验在于静、刘革英、李兴杭等同志协助下完成,研究工作得到曾允孚、任天培教授和李秀华、刘集银、张德芝老师的帮助,作者深表谢意。

## 参考文献

- [1]. A. Bögli, 《Karst Hydrology and Physical Spelcology》, New York, 1980
- [2]. H. 布拉特等 《沉积岩成因》, 科学出版社, 1978
- [3]. 宋焕荣、黄尚瑜 碳酸盐岩与岩溶,《矿物岩石》, 1988年I期
- [4]. 黄尚瑜、宋焕荣 碳酸盐岩的溶蚀与环境温度,《中国岩溶》, 1987年第四期

## CRYSTALLIZED PRECIPITATION OF CARBONATE

Song Huanrong, Huang Shangyu

(Chengdu College of Geology)

### Abstract

Crystallized precipitation of carbonate presents a great variety of fantastic forms, which create many beautiful scenic spots.

According to the movement of karst water and the way of sedimentation, carbonate deposits can be classified into several types. The simulation provides the conditions for microscopic study on crystallized precipitation of carbonate.

The crystallized precipitation process of carbonate is the inverse reaction of the dissolution of carbonate rocks. The velocity of crystallized precipitation of  $\text{CaCO}_3$  can be calculated by using the following equation:

$$R = S \{ K_1 - K_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \}$$

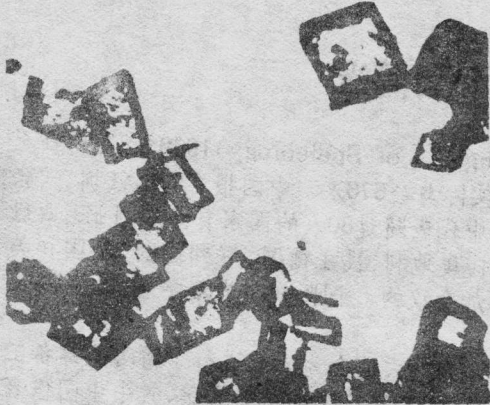
Based on the data obtained from the simulation under temperature of  $60^\circ\text{C}$ , the R/S ratio is calculated to be  $1.2 \times 10^{-5} \sim 7.6 \times 10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{cm}^2$ .

The crystallized precipitation process is related to degree of saturation, pH value, temperature, pressure and properties of the solution.

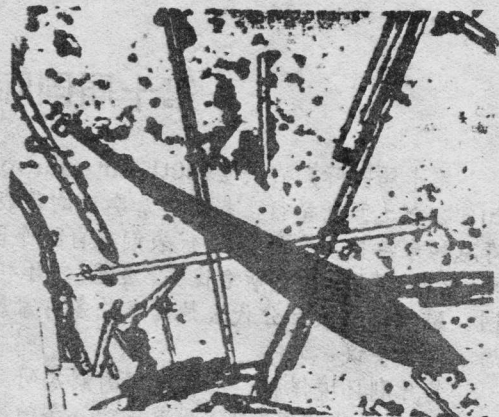
The tests show that crystallization may take place when karst water is locally oversaturated or  $\text{pH} < 6$ . If  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  or  $\text{CaCl}_2$  is added into the carbonate solution, they may serve as a positive factor for the process of crystallized precipitation. The crystallization will be more rapid, and the rate of dissolution and saturation of the solution will be raised, if temperature and pressure are increased.

Primary dolomite formed in fresh water is a complicated problem. It has been preliminarily proved by corrosion-crystallization experiment that dolomite may be deposited when temperature of the solution is  $60^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ .

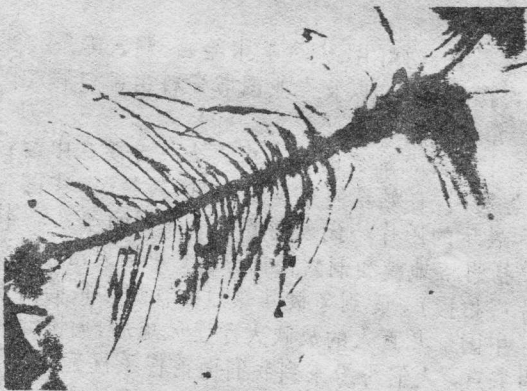
宋焕荣、黄尚瑜：碳酸盐的结晶沉淀



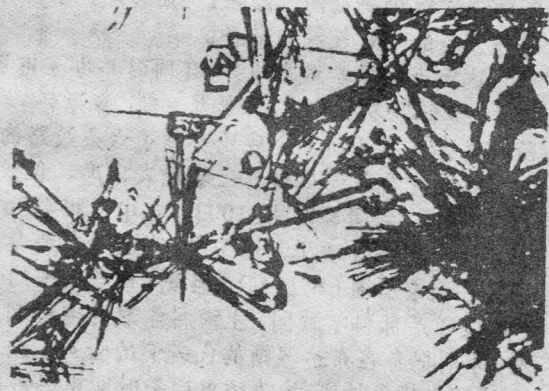
照片1 菱面体晶×304  
Pho. 1 Rhombohedral crystal



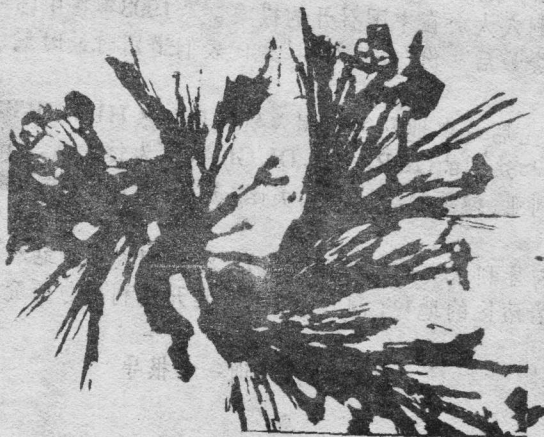
照片2 纺锤状晶×304  
Pho. 2 Spindle crystal



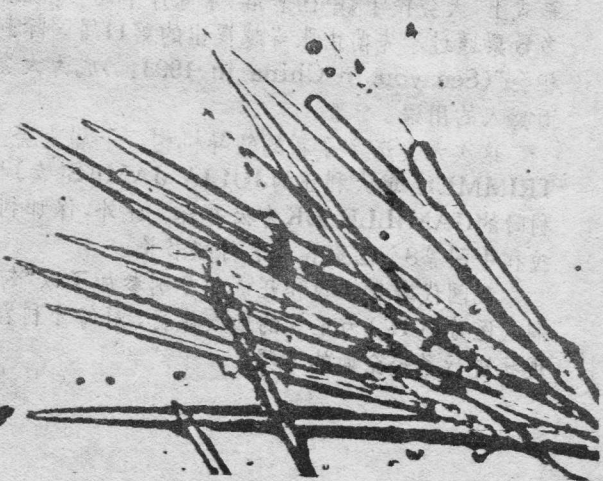
照片3 羽毛状晶簇×304  
Pho. 3 Feather crystal druse



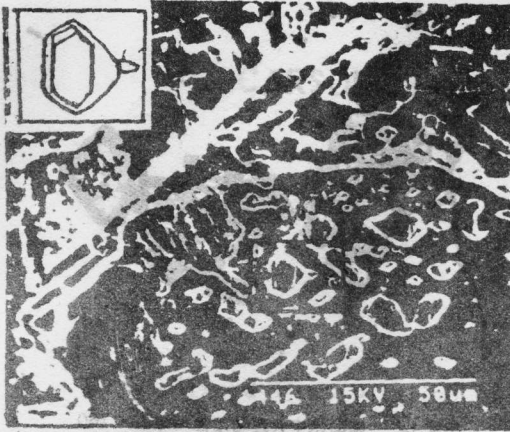
照片4 放射状晶簇×160  
Pho. 4 Radial crystal druse



照片5 卷发状晶簇×100  
Pho. 5 Curled crystal druse



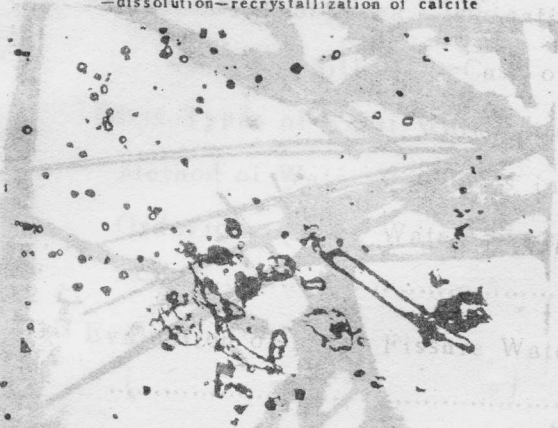
照片6 束状晶簇×304  
Pho. 6 Bunchy crystal druse



照片7 方解石结晶—溶蚀—再结晶现象  
 Pho. 7 Appearance of crystallization  
 —dissolution—recrystallization of calcite



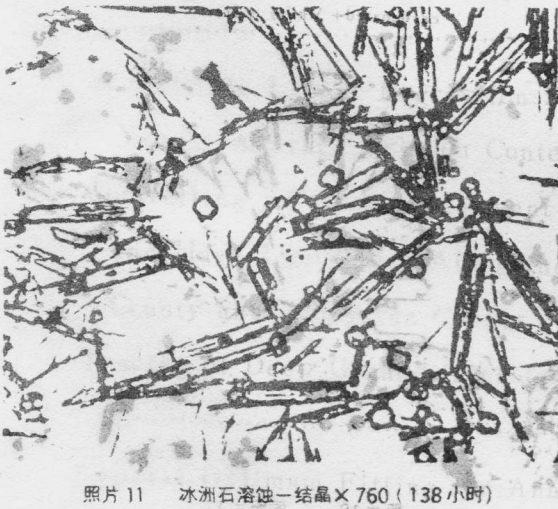
照片8 pH=8.3时, CaCO<sub>3</sub>晶体×100  
 Pho. 8 Crystal of cacO<sub>3</sub> (pH=8.3)



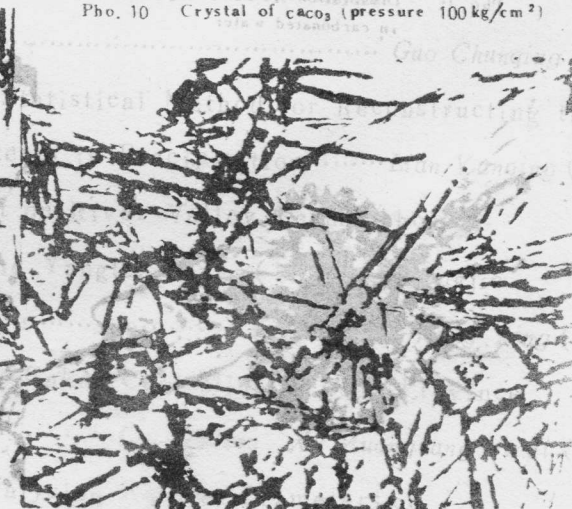
照片9 CaCO<sub>3</sub> 它形晶×760 (pH=6.27)  
 Pho. 9 Allotriomorphic crystal of cacO<sub>3</sub>  
 (pH=6.27)



照片10 100公斤/厘米²压力下形成的CaCO<sub>3</sub>晶体  
 Pho. 10 Crystal of cacO<sub>3</sub> (pressure 100 kg/cm<sup>2</sup>)

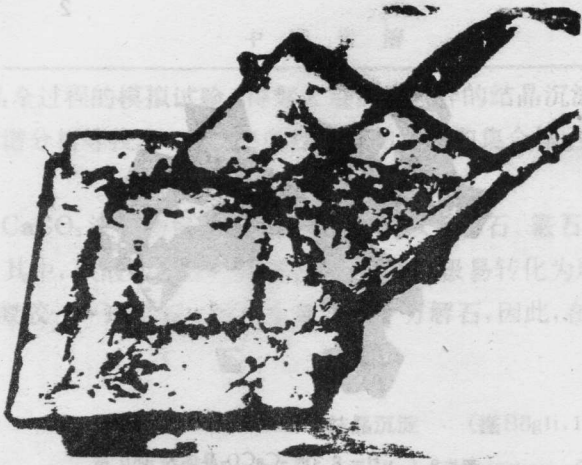


照片11 冰洲石溶蚀—结晶×760 (138小时)  
 Pho. 11 Dissolution—crystal of Iceland spar  
 (time: 138 h)

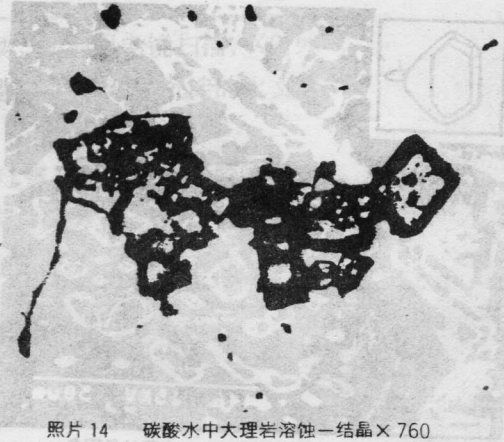


照片12 冰洲石溶蚀—结晶×760 (186小时)  
 Pho. 12 Dissolution—crystal of Iceland spar  
 (time 186 h)





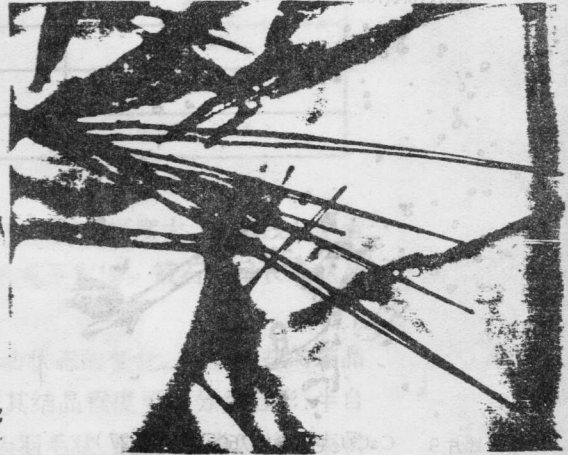
照片 13 碳酸水中大理岩溶蚀—结晶× 760 (添加CaCl<sub>2</sub>)  
Pho. 13 Dissolution—crystal of marble in carbonated water (cacl<sub>2</sub> is added to the solution)



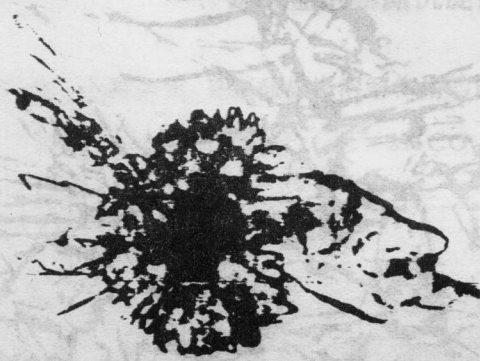
照片 14 碳酸水中大理岩溶蚀—结晶× 760  
Pho. 14 Dissolution—crystal of marble in carbonated water



照片 15 大理岩在碳酸水中溶蚀—结晶× 304  
Pho. 15 Dissolution—crystal of marble in carbonated water



照片 16 大理岩在碳酸+MgCl<sub>2</sub>水中溶蚀—结晶× 304  
Pho. 16 Dissolution—crystal of marble in carbonated+ MgCl<sub>2</sub> water



照片 17 大理岩在硫酸水中溶蚀后结晶形成的  
CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 晶体× 760



照片 18 同照片 17

Photo. 17, 18 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O crystal is formed after the marble is dissolved in sulphate water