

# **Karsologie**

**Jiří Faimon**

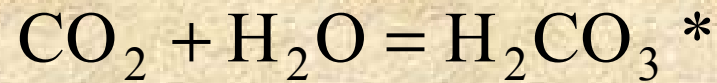
rozsah 2/0

3 kredity

**Geochemie interakce kalcit-voda**

## GEOCHEMIE INTERAKCE karbonát-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě (Henryho zákon):



$$K_H = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}}{P_{\text{CO}_2}}$$

kde  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$

$a_i$  - aktivita i-té složky

$K_H$  - Henryho konstanta

$P_{\text{CO}_2}$  - parciální tlak CO<sub>2</sub>

Parciální tlak CO<sub>2</sub> je definován jako

- objemový/molární zlomek (objem CO<sub>2</sub> ku celkovému objemu vzduchu)
- virtuální tlak CO<sub>2</sub> odpovídající situaci, kdy by byl v daném objemu směsi plynů CO<sub>2</sub> sám

## Disociace kyseliny uhličitě:

do prvního stupně:  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^*}$$

do druhého stupně:  $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}$$

Disociační konstanta jako kritérium síly kyseliny!

Čím vyšší hodnota - tím silnější kyselina!

**$\text{H}_2\text{CO}_3$  je slabá kyselina!**

disociační konstanty  $\text{p}K_1 = 6,3$   $\text{p}K_2 = 10$

„p“ je matematický operátor odpovídající **-log**

t.j.,  $K_1 = 10^{-6,3}$   $K_2 = 10^{-10}$

## Karsologie I

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$
$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*} = 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$
$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*}{[\text{HCO}_3^-]} + 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

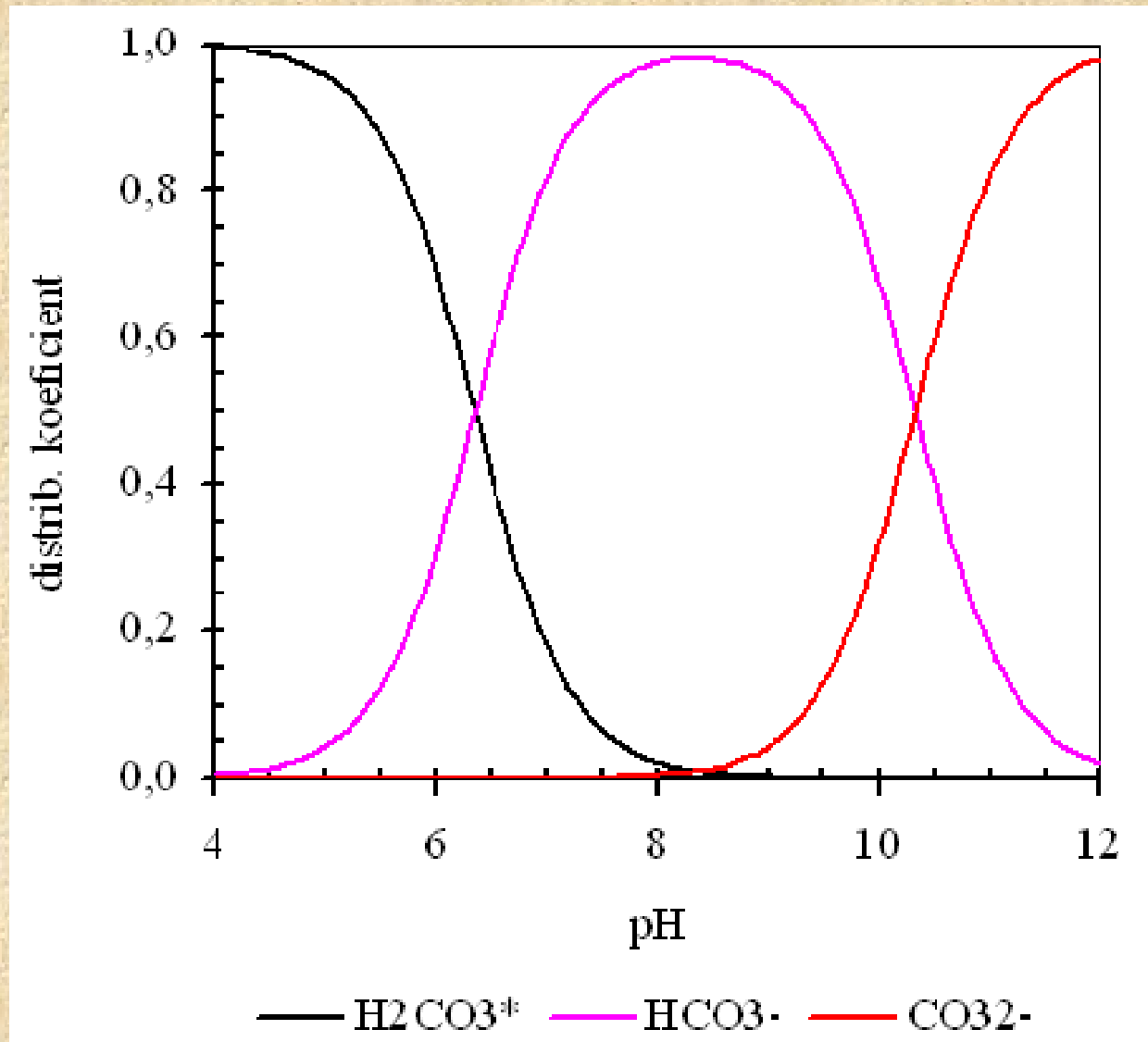
$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$
$$\frac{1}{\alpha_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + 1$$

$$\frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}$$

$$\frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^*}$$

$$\frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}^+}^2} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^*}$$

***Distribuce jednotlivých karbonátových složek je funkcí pH:***

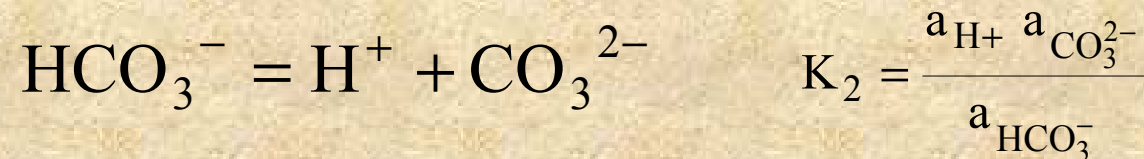
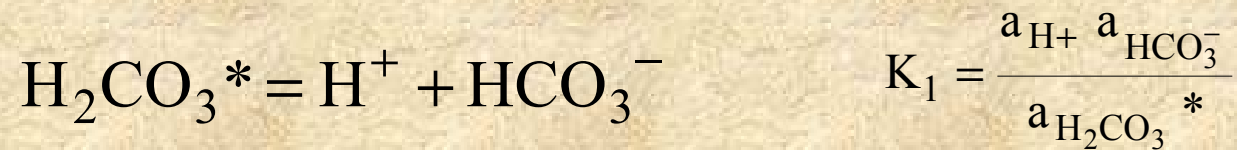
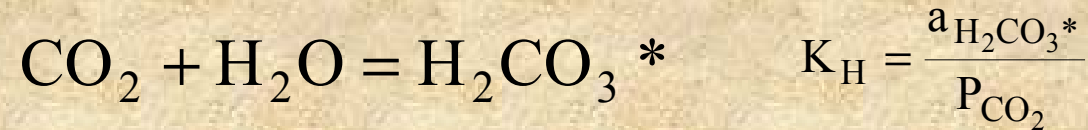


***V čistém karbonátovém systému je pH naopak funkcí karbonátových složek!***

Distribuční koeficient je dán molárním podílem dané složky a celkové sumy karbonátových složek!

## Celková rovnováha:

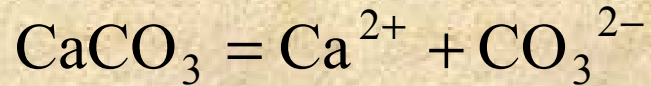
**Všechny dílčí procesy musí být v rovnováze!**



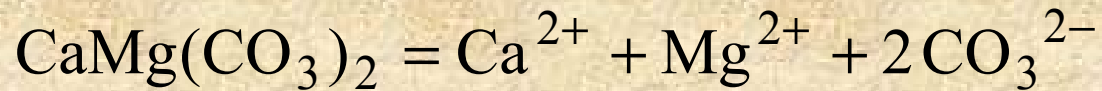
## Vlastnosti distribuce:

- Při pH ~ 8 dominují hydrogenuhličitanové iony
- Směrem k nižší hodnotám pH (kyselejší prostředí) zvyšuje svůj podíl na karbonátových složkách nedisociovaná kyselina uhličitá
- Směrem k vyšším hodnotám pH se zvyšuje aktivita  $\text{CO}_3^{2-}$  iontů
- **Hodnota pH tímto způsobem (aktivitou  $\text{CO}_3^{2-}$  iontů) ovlivňuje/posunuje karbonátové rovnováhy!!!**

## Rovnováhy uhličitánů



$$K_S = 10^{-8,48} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$$



$$K_S = 10^{-17,09} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$$

rovnice zleva doprava: rozpouštění

zprava doleva: krystalový růst

Index nasycení:

$$SI = \log \frac{Q}{K_S}$$

Q – reakční kvocient (kalcit),  $Q = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$

Reakční kvocient může nabývat libovolných hodnot, může být vyšší, nižší nebo roven K.

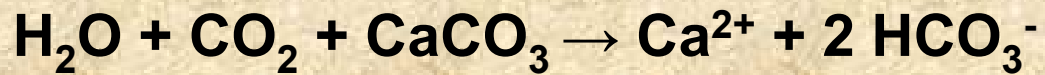
SI = 0 nasycený roztok, rovnováha

SI < 0 nenasycený roztok (rozpuštění kalcitu)

SI > 0 přesycený roztok (srážení kalcitu, růst speleotém)

# Rozpouštění vápenců

## Celkový proces



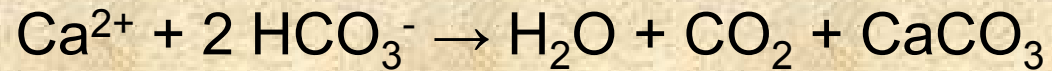
$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

- vyšší parciální tlaky  $\text{CO}_2$  posunují rovnováhu doprava ve prospěch rozpouštění!
- při rozpouštění se snižuje aktivita  $\text{CO}_3^{2-}$  iontů (viz distribuce karbonátových složek)
- s poklesem aktivity  $\text{CO}_3^{2-}$  klesá Q: snižuje se index nasycení!



# Růst speleotém

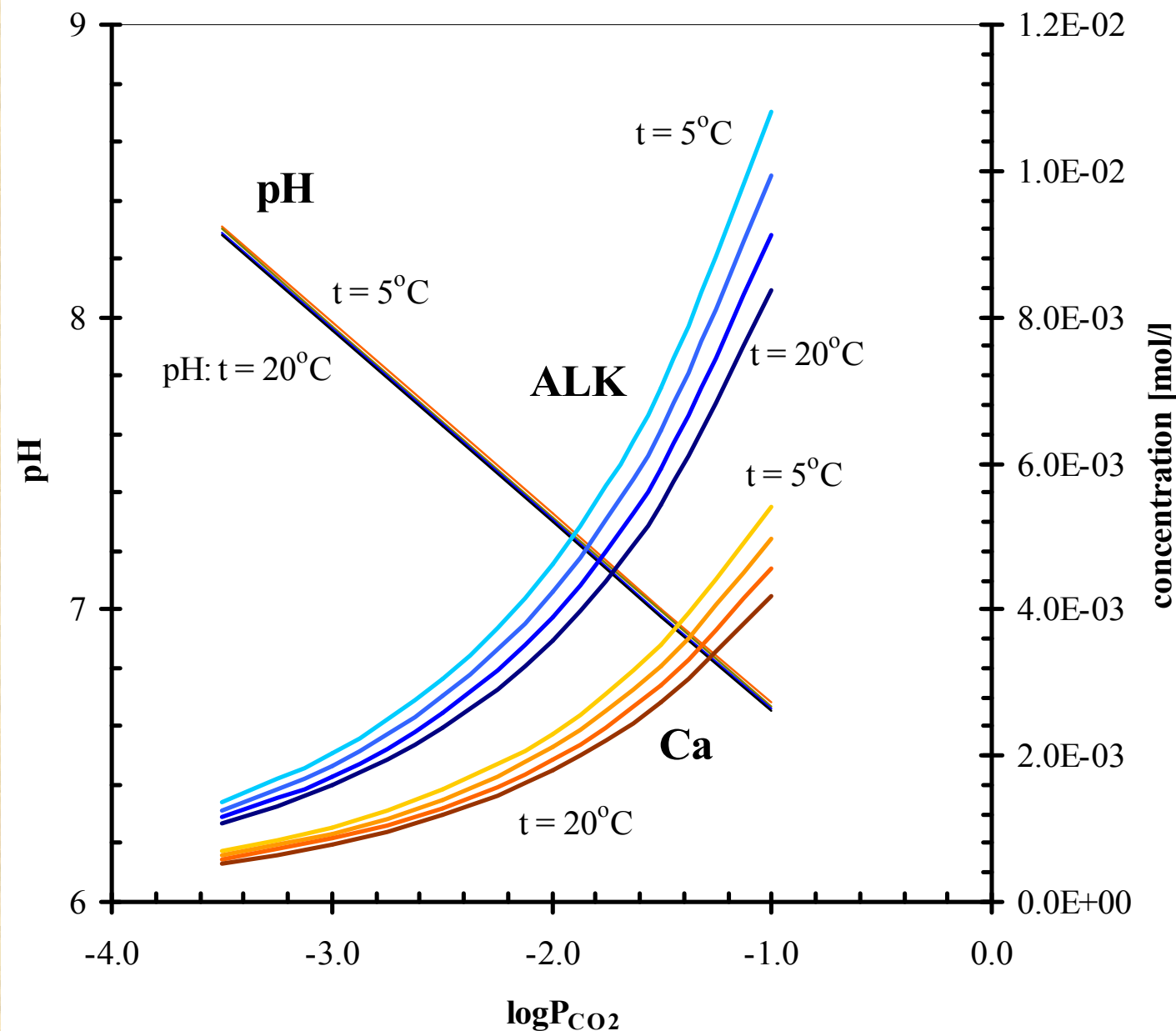
opačný proces:



- v krasu je růst kalcitových speleotém typicky spojen s odplyňováním CO<sub>2</sub>!
- přesycení vod oxidem uhličitým vede k jeho úniku do atmosféry
- růst pH, aktivit CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a přesycení ke kalcitu
- krystalizace kalcitu - růst speleotém

## Karsologie I

Rovnováhy v systému  
kalcit-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>:



Závislost pH, alkality a Ca<sup>2+</sup> ionů na parciálním tlaku CO<sub>2</sub> pro teploty v rozsahu t = 5–20°C.

## **S rostoucím parciálním tlakem CO<sub>2</sub>**

- roste koncentrace Ca
- roste alkalita
- snižuje se pH

## **S klesajícím parciálním tlakem CO<sub>2</sub>**

- klesá koncentrace Ca
- klesá alkalita
- zvyšuje se pH

## **S rostoucí teplotou**

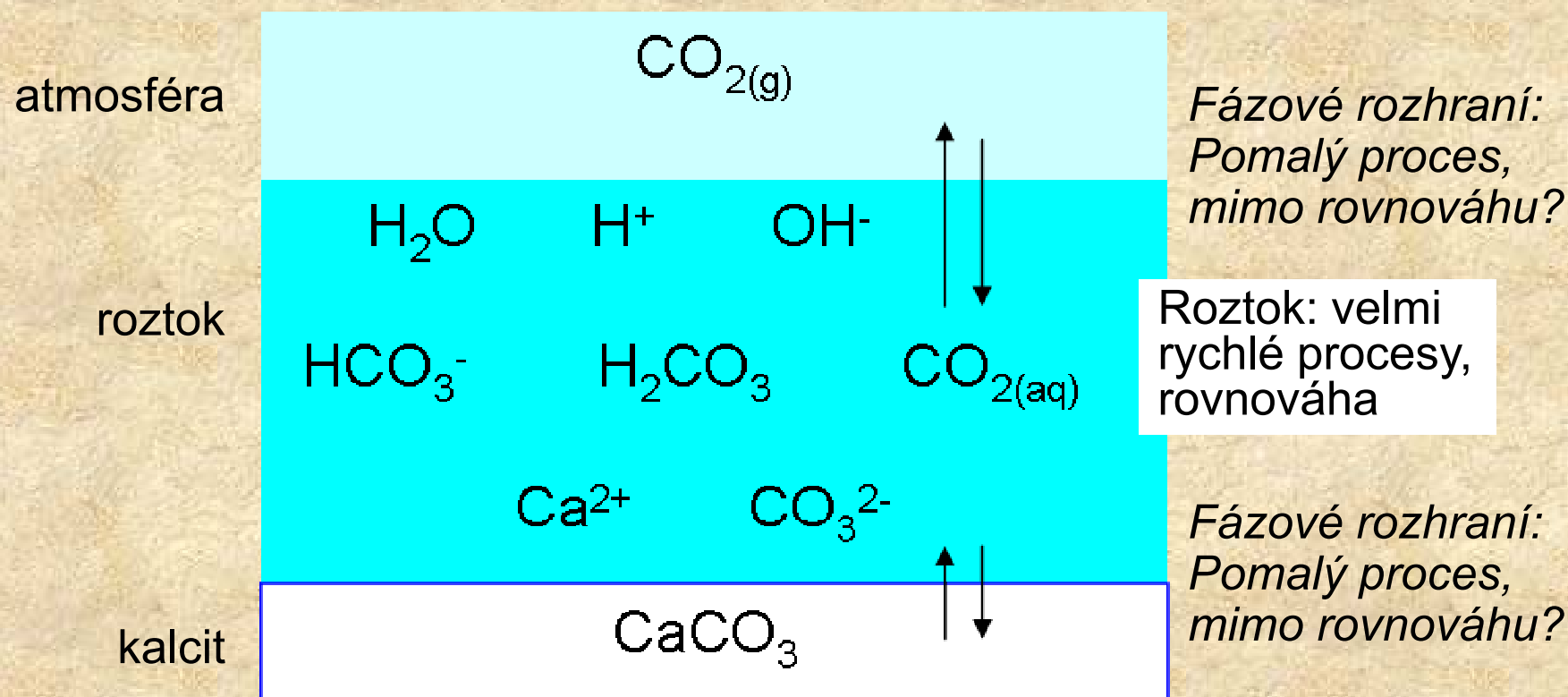
- snižuje se koncentrace Ca
- snižuje se alkalita
- pH zůstává téměř konstantní (mírně se snižuje)

## Karsologie I

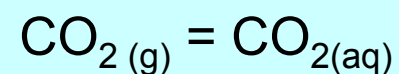
- V původně rovnovážném systému dochází s rostoucím parciálním tlakem  $\text{CO}_2$  k nenasycení roztoků (agresivitě ke kalcitu). Na obrázku nahoře odpovídá růst  $P_{\text{CO}_2}$  posunu od rovnovážné koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  doprava – pod křivku (koncentrace je nižší než rovnovážná).
- V původně rovnovážném systému dochází s klesajícím parciálním tlakem  $\text{CO}_2$  k přesycení roztoků (srážení/krytalizace kalcitu). Na obrázku nahoře odpovídá pokles  $P_{\text{CO}_2}$  posunu od rovnovážné koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  doleva – nad křivku (koncentrace je vyšší než rovnovážná).

# Model – karbonátový systém

Tři fáze, deset chemických složek, dvě fázová rozhraní



Parciální rovnováhy:



## Krasové procesy: konceptní model

Vytvořeno z důrazem na  
prosakující vertikální  
krasové vody



směr pohybu krasových vod

## Příklad – vývoj krasové vody ve vertikálním profilu

*I. Voda v rovnováze s atmosférickým CO<sub>2</sub> (log P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -3), srážková voda:*

pH = 5,634; celkové rozpuštěné karbonátové složky 1.543x10<sup>-5</sup> mol/L

(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* = 1.315x10<sup>-5</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2.281x10<sup>-6</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 3.969x10<sup>-11</sup> mol/L)

*II. Voda obohacená CO<sub>2</sub> v půdním profilu (log P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -1,5):*

pH = 4,638; celkové rozpuštěné karbonátové složky 1.338x10<sup>-3</sup> mol/L

(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* = 1.315x10<sup>-3</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2.310x10<sup>-5</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 4.101x10<sup>-11</sup> mol/L)

*III. Voda po interakci s kalcitem v epikrasu:*

pH = 7,635; celkové rozpuštěné karbonátové složky 2.557x10<sup>-3</sup> mol/L,

**celkový rozpuštěný vápník/kalcit = 1,219x10<sup>-3</sup> mol/L** (Ca<sup>2+</sup> =

1,189x10<sup>-3</sup>); (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* = 1.295x10<sup>-4</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2.393x10<sup>-3</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> =

5.009x10<sup>-6</sup> mol/L), SI<sub>kalc</sub>=0

## Karsologie I

### IV. Voda v kontaktu s jeskynní atmosférou, $\log p_{\text{CO}_2} = -3$ :

pH = 8,121; celkové rozpuštěné karbonátové složky  $2.448 \times 10^{-3}$  mol/L, vápník zůstává stejný, ( $\text{H}_2\text{CO}_3^* = 4,155 \times 10^{-5}$ ;  $\text{HCO}_3^- = 2.351 \times 10^{-3}$ ;  $\text{CO}_3^{2-} = 1,507 \times 10^{-5}$  mol/L),  $\text{SI}_{\text{kalc}} = 0,48$

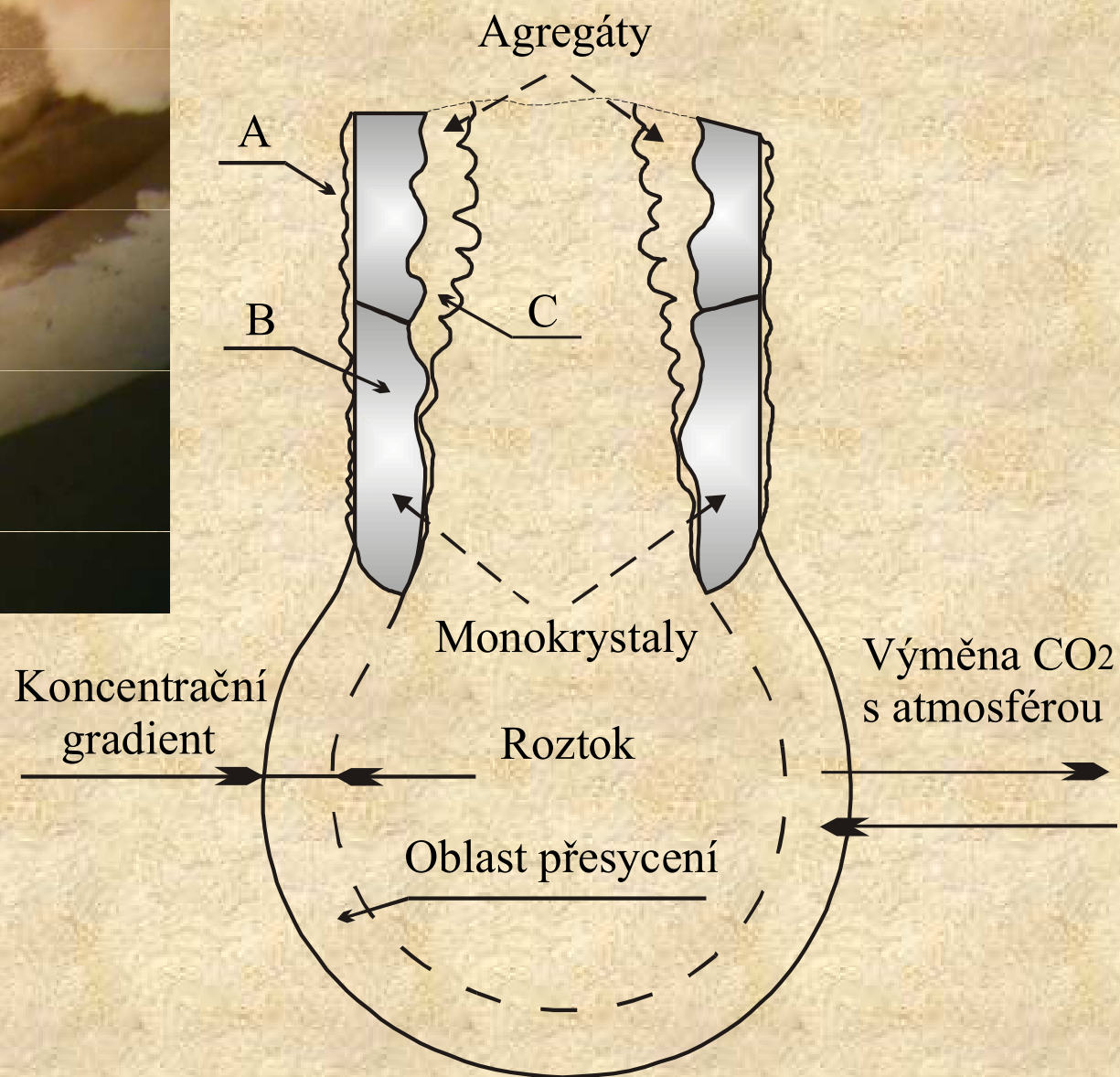
### V. Srážení kalcitu – růst speleotém:

pH = 7,693; celkové rozpuštěné karbonátové složky  $2.363 \times 10^{-3}$  mol/L, celkový rozpuštěný vápník Ca =  $1,134 \times 10^{-3}$  mol/L ( $\text{Ca}^{2+} = 1,107 \times 10^{-3}$ ), **vysrážený kalcit =  $(1,219 - 1,134) \times 10^{-3} = 8,5 \times 10^{-5}$  mol/L**; ( $\text{H}_2\text{CO}_3^* = 1.055 \times 10^{-4}$ ;  $\text{HCO}_3^- = 2.225 \times 10^{-3}$ ;  $\text{CO}_3^{2-} = 5.294 \times 10^{-6}$  mol/L),  $\text{SI}_{\text{kalc}} = 0$





## Mechanismus růstu brčka



### Model ústí brčka s kapkou vody.

A, B, C - jednotlivé vrstvy stěny.

Přerušovaná křivka představuje pohyblivé „čelo“ oblasti přesycení vzhledem ke kalcitu (Štelcl et al., 2004).

# Karsologie I

