

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor: Geologie

Rozpustnost a speciace karbonátů v hydrotermálních roztocích:

Přehled experimentálních dat a termodynamické modelování

Solubility and speciation of carbonates in hydrothermal fluids:

Review of experimental data and thermodynamic modeling



**Barbora Hanková**

Bakalářská práce

Školitel: doc. David Dolejš, Ph.D.

Praha, 2013

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně a pouze s použitím citované literatury.

V Praze, srpen 2013,

Barbora Hanková

## Abstrakt

Hydrotermální roztoky jsou důležitými činiteli magmatických, metamorfních i sedimentárních a diagenetických pochodů. Představují významné transportní médium chemických složek v povrchových, korových i plášťových podmínkách a způsobují vznik řady ložisek nerostných surovin. Kromě vody jako hlavního rozpouštědla se na jejich složení významně podílejí i další složky, především karbonáty díky rovnováhám s karbonátovými minerály i atmosférickým oxidem uhličitým. Stopy fluidních fází bohatých uhlíkem se v podobě inkluzí nebo vysrážených kalcitových žil hojně vyskytují v zemské kůře a jsou popsány také v plášťových xenolitech. Hydrotermální roztoky s obsahem karbonátů jsou proto významným nositelem uhlíku v hluboké části globálního uhlíkového cyklu. Tato práce kompiluje dostupná experimentální data rozpustnosti kalcitu, jako nejhojnějšího karbonátového minerálu, za různých teplotně tlakových podmínek a diskutuje vliv  $\text{CO}_2$  a pH na jeho celkovou rozpustnost ve vodných roztocích. Rozpouštění  $\text{CO}_2$  ve vodě snižuje pH a řídí tak celkovou speciaci kalcitu v roztoku. Při pH v rozmezí 6,35-10,33 je dominantní specií karbonátů  $\text{HCO}_3^-$ . Při zvýšeném parciálním  $\text{CO}_2$  a poklesu pH pod 6,35 převládá  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Za standardních podmínek a atmosférického parciálního tlaku  $\text{CO}_2$  je rozpustnost kalcitu ve vodě rovna  $5,1924 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ . S rostoucím parciálním tlakem  $\text{CO}_2$  za všech podmínek rozpustnost kalcitu klesá. V teplotním rozmezí 400-800 °C a tlaku 2-16 kbar existuje celkem 43 experimentálních měření rozpustnosti kalcitu v čisté vodě. Za konstantní teploty rozpustnost kalcitu roste s růstem tlaku za všech teplotně tlakových podmínek experimentálních dat. Za konstantního tlaku 2 kbar se s rostoucí teplotou v rozmezí 400 až 600 °C kalcit v čisté vodě rozpouští retrográdně, při tlacích 6-16 kbar a teplotách 500 až 800 °C naopak s rostoucí teplotou rozpustnost kalcitu roste. Termodynamické modelování speciace v soustavě  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{C}^{4+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{H}^+$  při adiabatickém výstupu z 300 bar a při ascendentním proudění v nadloží svrchnokorové intruze ukázalo, že převažujícími speciemi jsou  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , případně  $\text{HCO}_3^-$ . Jejich koncentrace a pH zůstávají v obou případech v rámci řádu konstantní, s výjimkou  $\text{HCO}_3^-$ , jehož koncentrace při ascendentním proudění roste o 6 řádů, zatímco  $\text{H}_2\text{CO}_3$  klesá o 2 řády. Při adiabatickém výstupu v rozmezí 300 až 100 bar rozpustnost kalcitu klesá z  $8,65 \times 10^{-5}$  na  $6,86 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ , tj. 8,65-6,86 ppm  $\text{CaCO}_3$ , zatímco při výstupu fluidní fáze ze 700 °C a 1400 bar (solidus svrchnokorové intruze) do 100 °C a 200 bar rozpustnost kalcitu roste z  $3,63 \times 10^{-5}$  na  $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ , tj. 3,63-17,04 ppm, tedy převažuje retrográdní chování, kalcit se nesráží a postupně roztok se stává nenasyceným. Získané výsledky ukazují rozdílný vliv teploty a tlaku na reakční pokrok při hydrotermálním proudění a zároveň poukazují na některé nesoulady mezi experimentálními měření a termodynamickými daty.

## English abstract

Hydrothermal fluids are important mass transfer agents in magmatic, metamorphic, sedimentary, and diagenetic processes, and they, in addition, participate in formation of many economic ore deposits. Apart from water as a major solvent, hydrothermal fluids consist of dissolved species. Due to the equilibration with carbonate minerals and atmospheric carbon dioxide, carbonate species are among the most important. As evidenced by the fluid inclusions and precipitated calcite veins, traces of carbon-rich fluids are common in the crust and are known also from the mantle xenoliths. Therefore, carbonate-bearing hydrothermal fluids are considered as important factors in the sub-surface part of the global geochemical cycle of carbon. Available experimental data on the dissolution of the most common carbonate mineral, calcite, are evaluated and the role of pressure, temperature, pH, and partial CO<sub>2</sub> pressure. Dissolution of carbon dioxide into water lowers the pH and controls the carbonate speciation in the fluid. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> is the most common carbonate species between pH 6.35 and 10.33, whereas under the higher CO<sub>2</sub> partial pressure and pH below 6.35, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> predominates. Under standard conditions and atmospheric partial pressure of CO<sub>2</sub>, the calcite solubility in pure water is  $5.1924 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>. With increasing CO<sub>2</sub> partial pressure, the calcite solubility always decreases. At constant pressure of 2 kbar and temperature between 400 and 600 °C calcite exhibits retrograde solubility, whereas at 6-16 kbar and between 500 and 800 °C its solubility increases with increasing temperature. Thermodynamic modeling of the Ca<sup>2+</sup>-C<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-H<sup>+</sup> fluid speciation during (i) adiabatic ascent from 300 to 100 bar and during (ii) down-temperature flow from an upper crustal intrusion revealed, that Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>, and H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, are the most important aqueous species. During the adiabatic fluid ascent from 300 to 100 bar, the calcite solubility drops from  $8.65 \times 10^{-5}$  to  $6.86 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup>, that is 8.65-6.86 ppm CaCO<sub>3</sub>. By contrast, the calcite solubility increases from  $3.63 \times 10^{-5}$  to  $1.70 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>, that is 3.63-17.04 ppm CaCO<sub>3</sub>, as the fluid ascends from the aureole an igneous intrusion (700 °C and 1400 bar) toward the Earth surface (100 °C and 200 bar). In the latter case, the retrograde solubility dominates as revealed by increasing level of calcite undersaturation during the fluid ascent. Our results point to the role of the pressure-temperature path on the reaction progress during the hydrothermal fluid flow and revealed uncover discrepancies among existing experimental and thermodynamic data.

# Obsah

1. Úvod .....	1
1.1. Geodynamický cyklus karbonátů .....	1
1.2. Karbonáty v metamorfních a magmatických podmínkách .....	3
1.3. Cíle a struktura práce .....	4
2. Speciace karbonátů v hydrotermálních roztocích .....	6
2.1. Rozpustnost CO <sub>2</sub> a jeho speciace .....	6
2.2. Rozpustnost a speciace karbonátových minerálů ve vodných roztocích .....	11
2.3. Speciace CaCO <sub>3</sub> v roztocích za vysokých teplot a tlaků .....	15
3. Rozpustnost kalcitu ve vodných roztocích .....	17
3.1. Rozpustnost kalcitu v soustavě H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> .....	18
3.2. Rozpustnost kalcitu v čisté vodě za vysokých teplot a tlaků .....	20
4. Výpočet speciace .....	23
4.1. Fyzikálně-chemické principy výpočtu speciace .....	23
4.2. Metody numerického řešení chemické rovnováhy .....	25
4.3. Výpočet speciace karbonátů ve vodném roztoku .....	27
4.3.1. Speciace nenasaturovaného vodného roztoku CaCO <sub>3</sub> ve vodě při pH > 6,35 .....	28
4.3.2. Speciace nenasaturovaného vodného roztoku CaCO <sub>3</sub> v závislosti na parciálním tlaku CO <sub>2</sub> .....	30
4.3.3. Speciace při kongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě uzavřené vůči CO <sub>2</sub> .....	31
4.3.4. Speciace při inkongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě otevřené vůči CO <sub>2</sub> v závislosti na pCO <sub>2</sub> .....	32
4.3.5. Modelování speciace v hydrotermálních roztocích soustavy Ca <sup>2+</sup> -C <sup>4+</sup> -O <sup>2-</sup> -H <sup>+</sup> za vysokých teplot a tlaků .....	34
5. Závěr .....	39

6. Poděkování.....	41
8. Seznam literatury.....	42

# 1. Úvod

Karbonáty jsou v přírodě velmi rozšířené a reaktivní minerály, které se účastní exogenních i endogenních geologických procesů (De Visscher a Vanderdeelen, 2012). Horniny tvořené převážně karbonáty, tj. především vápence a dolomity a jejich metamorfované ekvivalenty, tvoří asi 20 % zemského povrchu. Karbonátový detrit, schránky fosilií, a karbonátový tmel jsou časté i v nekarbonátových sedimentárních horninách a půdách. Když jsou takové materiály přítomny v silikátových, příp. aluminosilikátových horninách a zvětralinách v množství kolem 1 % a více, mají tendenci řídit chemismus půd a podzemní vody (Langmuir, 1997). Karbonátové minerály jsou běžnými sekundárními nebo vedlejšími minerály v magmatických a metamorfovaných horninách, případně se také často vyskytují v podobě kalcitových hydrotermálních žil (Manning et al., 2013). V redukované formě se uhlík vyskytuje v metamorfních podmínkách jako grafit nebo diamant. Rozpuštěním karbonátových minerálů ve vodě vznikají karbonáty bohaté vody a roztoky, které hrají významnou roli při interakcích s horninovým prostředím během metamorfózy, při vzniku ložisek některých nerostných surovin a interakcích v přípovrchové zóně.

Znalost rozpustnosti a speciace karbonátových minerálů v hydrotermálních roztocích umožňuje kvantifikaci a pochopení těchto procesů včetně globálního uhlíkového cyklu. Od průmyslové revoluce do současnosti vzrostl obsah uhlíku v atmosféře asi o 30 %. Za hlavní příčinu zvýšení jeho koncentrace je považováno spalování fosilních paliv, které produkuje významné emise CO<sub>2</sub>. Jednou z možností kompenzace tohoto nárůstu je umělé ukládání CO<sub>2</sub> do horninového prostředí. Ukládání se provádí injektáží CO<sub>2</sub> do porézních sedimentárních hornin, bývalých rezervoárů přírodních uhlovodíků, nebo umělou řízenou alterací bazaltoidů oceánského dna (Goldberg et al., 2008; Strand a Benford, 2009).

## 1.1. Geodynamický cyklus karbonátů

Karbonáty se v horninách vyskytují jako výsledky primární akumulace a krystalizace, druhotně jako produkty zvětrávání, alterace a cementačních procesů. Srážení karbonátových minerálů v přírodě způsobují různé fyzikální, chemické i biologické procesy. Řada planktonních a

bentických sladkovodních i mořských organismů si vytvářejí své schránky tvorbou kalcitu a aragonitu (Langmuir, 1997). Postupným přirůstáním bentických organismů dochází ke tvorbě útesových biogenních vápenců a gravitačním usazováním schránek planktonních organismů vznikají mělkovodní a v menší míře hlubokovodní pelagické karbonátové sedimenty (Misra, 2012). Obsah karbonátů je v těchto materiálech omezen obsahem SiO<sub>2</sub>, který je jejich častou příměsí. Stabilita karbonátů v oceánech je řízena karbonátovou kompenzační hloubkou (CCD), pod kterou je vlivem rostoucího tlaku veškerý karbonátový materiál rozpouštěn a přechází do mořské vody (Langmuir, 1997). Mechanickým zvětráváním karbonátových hornin na kontinentech a mořských šelfech se sekundárně tvoří klastické karbonátové sedimenty nebo karbonáty cementované siliciklastické horniny (Misra, 2012). Rozpouštěním karbonátových minerálů a disociací kyseliny uhličitě ve vodě vznikají karbonátové specie, které se vyskytují ve většině přírodních (povrchových a podzemních) vod i v hydrotermálních roztocích.

Rozpínáním oceánského dna v zónách středooceánských hřbetů a zasouváním litosférických desek do hlubších partií zemského nitra dochází k recyklaci a transportu karbonátových materiálů až do plášťových podmínek (Misra, 2012; Manning et al., 2013). Proto je zemský plášť schopen generovat uhlíkem bohatá magmata, o čemž svědčí karbonatitová nebo kimberlitová magmatická činnost. Obsah karbonátů je vyšší v magmatech mafických než v kyselějších členech (Oppenheimer 2003). V důsledku magmatické a metamorfni devolatilizace je uhlík v oxidované formě uvolňován v podobě CO<sub>2</sub>-bohatých fluid do atmosféry.

Obsah plynného CO<sub>2</sub> v atmosféře je regulován především biologickými procesy: oxygenní fotosyntézou a aerobní respirací organismů, v menší míře také procesy nebiologickými, například hydrotermální alterací hornin. Při fotosyntéze fytoplanktonu a rostlin je spotřebováván atmosférický CO<sub>2</sub> a voda a za přítomnosti slunečního záření jsou tvořeny organické sloučeniny a kyslík jako vedlejší produkt podle reakce:



kde CH<sub>2</sub>O představuje molekulární vzorec pro organické sloučeniny jako uhlovodíky a jejich deriváty a  $h\nu$  je energie fotonu (Misra, 2012). Další spotřeba CO<sub>2</sub> z atmosféry je zajišťována jeho rozpouštěním ve vodě, příp. srážením karbonátů. V přírodě tento jev probíhá buď přímo v atmosféře při reakci s vodní párou a mlhou a následným spadem vodních srážek nebo reakcí CO<sub>2</sub> na kontaktu atmosféry s velkými vodními povrchovými rezervoáry.

Při aerobní respiraci jsou kyslík a organické látky spotřebovávány za vzniku CO<sub>2</sub> a uvolňování energie:



Nebiologické přírodní procesy, které zvyšují obsah CO<sub>2</sub> v atmosféře, zahrnují hoření a rozklad organické hmoty a magmatickou činnost. Nárůst atmosférického CO<sub>2</sub> je v poslední době značně ovlivněn činností člověka, např. spalováním fosilních paliv a výrobou cementu (Victor, 1998; Misra, 2012).

## 1.2. Karbonáty v metamorfních a magmatických podmínkách

Významnou část globálního uhlíkového cyklu představují metamorfní a magmatické procesy. Subdukci karbonátových hornin, zejména vápenců a vápnitých sedimentů, se do prostředí zemského pláště dostává značné množství uhlíku vázaného v pevné fázi (Bebout, 1995). Výchozí obsahy CO<sub>2</sub> se ve svrchních litologiích subdukované desky velmi liší, v průměru jsou kolem 3 hm. % (Manning et al., 2013). V metamorfních podmínkách dochází k dekarbonizaci takových hornin a uvolňování mobilních specií uhlíku do korového nebo plášťového materiálu, příp. taveniny nebo fluidní fáze (Kerrick a Connolly, 2001).

Při progradních metamorfních podmínkách během subdukce koreluje míra dekarbonizace metamorfovaných hornin s jejich rostoucí dehydratací a z přítomných litologií se uvolňuje směsná CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluidní fáze (Manning et al., 2013). Oxid uhličitý pocházející ze sedimentárních litologií subdukovaných litosférických desek je považován za hlavní zdroj CO<sub>2</sub> uvolňovaného obloukovým vulkanismem (Kerrick a Connolly, 2001). V mnoha subdukčních zónách je ho však významná část uvolněna ještě v předobloukové oblasti. Odhady objemů volatilií uvolněných subdukční metamorfózou na základě dat z obloukového vulkanismu proto mohou být značně podhodnocené (Kerrick a Connolly, 2001; Gorman et al., 2006). Kerrick a Connolly (2001) předpokládají, že k dosažení míry dekarbonizace konzistentní s tokem volatilií uvolňovaných obloukovým magmatismem je nutná infiltrace vodou bohatých fluid z okolních litologií jako jsou pelagické a terrigenní sedimenty nebo metabazalty. Gorman et al. (2006) se

domnívají, že i přes vliv externích vodou bohatých fluid se, zejména v chladných subdukčních zónách, velké množství subdukovaného CO<sub>2</sub> vrací do hlubokého pláště.

Fluidní fáze CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O hraje zásadní roli při tavení plášťového klínu (Gorman et al., 2006). Inkluze uhlíkem bohatých roztoků se objevují ve všech korových podmínkách a jsou popsány také v xenolitech plášťových hornin a ultravysokotlakých minerálech exhumovaných z plášťových hloubek (Roedder 1965; Deines 2002). Kromě fluidních inkluzí jsou přímým důkazem existence CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-bohatých fluid časté výskyty hydrotermálních karbonátových žil v různých korových horninách a vzácněji i v plášťových xenolitech (Demény et al., 2010). Výskyt karbonátových minerálů v těchto žilách je v souladu s pozorováním, že obsah uhlíku v metamorfitech klesá s rostoucím stupněm metamorfózy.

Tok uhlíku z pláště do atmosféry probíhá za účasti magmatických procesů ve všech geotektonických prostředích. Měřené obsahy CO<sub>2</sub> v magmatech bazaltů středoocéánských hřbetů jsou přibližně 1500 ppm, v magmatech bazaltů oceánských ostrovů jsou obsahy až několikanásobně vyšší. Andesity obsahují velmi proměnlivé množství CO<sub>2</sub>, od stopových hodnot až po 2500 ppm. V kyselých vulkanitech - dacitech a ryolitech - je obsah CO<sub>2</sub> velmi nízký (Oppenheimer, 2003; Wallace, 2005). V důsledku nižší rozpustnosti CO<sub>2</sub> v kyselých magmatech dochází k dřívějšímu dosažení saturace a významná část uhlíkových specií přechází do fluidní fáze (Blundy et al., 2010). Uhlík ve formě magmatického kalcitu byl také nalezen jako inkluze v křemeni a v apatitu v granitech (Audétat et al., 2004) a karbonáty bohatá fluidní fáze byla dokumentována z řady granitových pegmatitů (Anderson et al., 2001; Sirbescu a Nabelek, 2003). To dokládá možnou přítomnost uhlíku v pozorovatelném množství i ve vyvinutých felsických magmatech. Kromě magmat obsahující uhlík pouze ve vedlejším množství vznikají parciálním tavením anomálních domén zemského pláště karbonáty bohatá magmata, např. kimberlity a karbonatity (Manning et al., 2013).

### **1.3. Cíle a struktura práce**

Poznání a modelování globálního cyklu uhlíku, především karbonátů, na kontaktu hydrosféry a dalších geosfér vyžaduje znalost rozpustnosti a speciace karbonátů na základě experimentálních měření nebo termodynamických dat. Cílem této práce je zhodnocení stávajících

experimentálních dat rozpustnosti kalcitu ve vodě a ověření numerických metod řešení speciace za normálních i zvýšených teplotně tlakových podmínek.

V následující kapitole se zaměřuji na speciaci karbonátů v čisté vodě a její závislost na parciálním tlaku  $\text{CO}_2$  a pH. Jsou uvedeny příklady hlavních chemických rovnowah při rozpouštění  $\text{CO}_2(\text{g})$  a  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  ve vodných roztocích a jejich základní termodynamické vlastnosti. V závěru této části je diskutována speciace hydrotermálních roztoků  $\text{CaCO}_3$  za zvýšených teplot a tlaků.

Třetí kapitola práce shrnuje dosavadní experimentální výsledky rozpustnosti kalcitu ve vodných roztocích od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a 1 bar do  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a 16 kbar, získané pomocí různých experimentálních a analytických metod. V úvodu je věnována pozornost rozpustnosti v soustavě  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  za standardních podmínek v závislosti na obsahu  $\text{CO}_2$  a pH, v návaznosti pak vlivu teploty, tlaku, příp. parciálního tlaku  $\text{CO}_2$ .

Ve čtvrté kapitole jsou přiblíženy základní principy řešení homogenních a heterogenních speciálních rovnowah pomocí zákonů zachování a působení hmot. Podrobně je diskutována Newtonova-Raphsonova iterační metoda pro řešení soustavy nelineárních rovnic, která je následně využita pro modelové výpočty speciace  $\text{CaCO}_3$  ve vodných roztocích. Stěžejní část této kapitoly je věnována výpočtům speciace vodných roztoků  $\text{CaCO}_3$  pro šest případů: (i) homogenní rovnováhu ve zředěném vodném roztoku nesaturovaném  $\text{CaCO}_3$  při  $\text{pH} > 6,35$ ; (ii) homogenní rovnováhu v roztoku nesaturovaném  $\text{CaCO}_3$  v závislosti na parciálním tlaku  $\text{CO}_2$ ; (iii-iv) heterogenní rovnováhu roztoku saturovaného  $\text{CaCO}_3$  v soustavě uzavřené a otevřené vůči  $\text{CO}_2$ ; (v) adiabatický výstup fluidní fáze z tlaku 300 bar; (vi) ascendentní proudění hydrotermálního roztoku ze svrchnokorového plutonu podle geotermálního gradientu.

Získané výsledky jsou využitelné pro porozumění chování hydrotermálních fluid s obsahem karbonátů ve svrchnokorových a povrchových podmínkách a poukazují na nesoulady mezi experimentálními daty a současnými termodynamickými modely. Úplný termodynamický popis karbonátových vodných roztoků zůstává otevřeným problémem současné geologie.

## 2. Speciace karbonátů v hydrotermálních roztocích

Přítomnost karbonátových iontů v hydrotermálních vodných roztocích je velmi běžná. Jejich koncentrace a speciace je kontrolována řadou fyzikálních a chemických veličin, především teplotou, tlakem, parciálním tlakem CO<sub>2</sub> a pH, a výrazně ovlivňuje výsledné chování karbonátů ve vodných roztocích ve vztahu k rozpouštění a srážení karbonátových minerálů (Langmuir, 1997). Hlavním zdrojem karbonátových specií v hydrotermálních roztocích jsou rozpouštění CO<sub>2</sub> a reakce s karbonátovými minerály (Rimstidt, 1997).

### 2.1. Rozpustnost CO<sub>2</sub> a jeho speciace

Plynný oxid uhličitý se ve vodě rozpouští za vzniku kyseliny uhličitě podle následující reakce:



kde rovnovážná konstanta  $K_0$  reakce (2.1) je rovna:

$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2}, \quad (2.2)$$

kde  $p\text{CO}_2$  je parciální tlak CO<sub>2</sub>. Hranaté závorky v rovnici (2.2), stejně jako v celé práci, značí molální koncentraci specie v závorce. Rozpustnost CO<sub>2</sub> ve vodě se řídí Henryho zákonem a s rostoucí teplotou klesá (Johnston, 1915). Z povahy uvedené rovnováhy (2.1) také vyplývá, že rozpustnost klesá s klesajícím tlakem par CO<sub>2</sub>.

Kyselina uhličitá představuje generickou specii, která ve vodném roztoku zahrnuje především hydratovaný oxid uhličitý (Johnston, 1915; Read, 1975; Manning et al., 2013):



Kyselina uhličitá podléhá disociaci do prvního a druhého stupně za vzniku hydrogenuhličitanového ( $\text{HCO}_3^-$ ) a uhličitanového ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) aniontu podle reakcí (např. Johnston, 1915; Ellis, 1959; Millero a Berner, 1971; Read, 1975; Macdonald a North, 1974):



kde disociační konstanty  $K_1$  reakce (2.4) a  $K_2$  reakce (2.5) jsou při 25°C a 1 bar rovny (Harned a Scholes, 1941; Read, 1975; Plummer a Busenberg, 1982):

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,35}, \quad (2.6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,33}. \quad (2.7)$$

Celková koncentrace uhličitanů ve vodném roztoku,  $[C_{\text{tot}}]$ , je definována jako:

$$[C_{\text{tot}}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (2.8)$$

Speciáci roztoku v soustavě  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ovlivňuje disociační konstanta vody ( $K_w$ ), která je funkcí teploty a tlaku. Při 25 °C a tlaku 1 bar je rovna (Nordstrom et al., 1990):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (2.9)$$

Pokud při daných podmínkách známe rovnovážné konstanty  $K_1$ ,  $K_2$ , disociační konstantu vody  $K_w$  a celkovou koncentraci uhličitanů v roztoku  $[C_{\text{tot}}]$ , můžeme pomocí nich vypočítat koncentrace jednotlivých specií v závislosti na pH (Langmuir, 1997; Sass et al., 1983). Vyjádřením hledaných koncentrací specií pomocí výše zmíněných konstant jsou:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[C_{\text{tot}}]}{\alpha_{\text{H}}}, \quad (2.10)$$

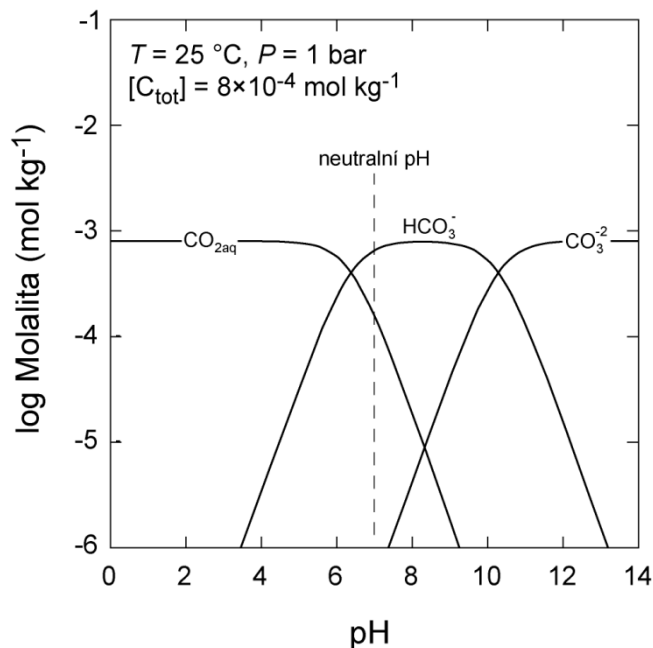
$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[C_{\text{tot}}][\text{H}^+]}{K_2\alpha_{\text{H}}}, \quad (2.11)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[C_{\text{tot}}][\text{H}^+]^2}{K_1K_2\alpha_{\text{H}}}, \quad (2.12)$$

kde je  $\alpha_{\text{H}}$  rovna:

$$\alpha_{\text{H}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1. \quad (2.13)$$

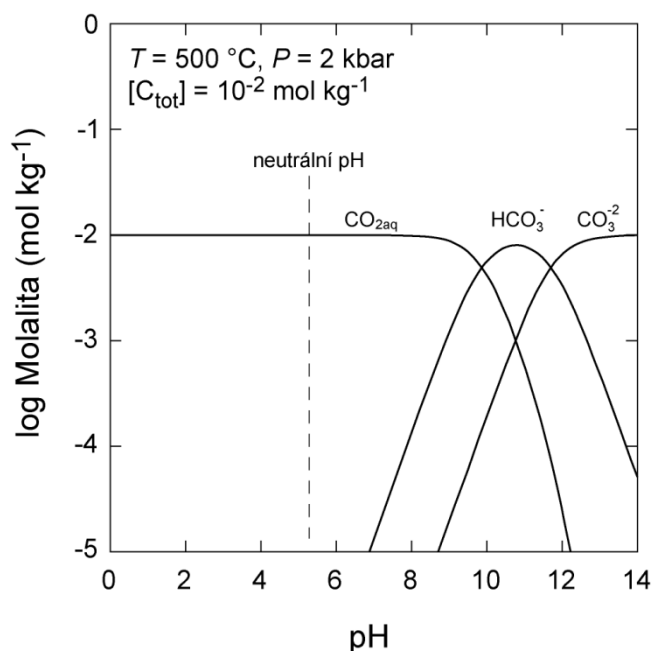
Pro modelový výpočet speciace v systému  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  při 25 °C a 1 bar za  $[C_{\text{tot}}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$  budeme předpokládat, že roztok je ideální, a tudíž budeme považovat aktivitní koeficienty za rovny jedné (obr. 2.1). Pro pH menší než 6,35, tedy  $\text{pH} < \text{p}K_1$ , bude nejvýznamnější specií  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Naopak při pH větším než 10,33, tedy  $\text{pH} > \text{p}K_2$ , dominuje  $\text{CO}_3^{2-}$  na úkor  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Pro  $\text{p}K_2 > \text{pH} > \text{p}K_1$  převažuje hydrogenuhličitanový aniont (Langmuir, 1997).



**Obr. 2.1.** Speciace  $\text{CO}_2$  ve vodném roztoku v závislosti na pH, při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar,  $[C_{\text{tot}}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$  (Manning et al., 2013).

Obr. 2.2 ukazuje speciaci  $\text{CO}_2$  při teplotě 500 °C, tlaku 0,2 GPa a  $[C_{\text{tot}}] = 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ . Jelikož disociační konstanty  $K_1$ ,  $K_2$  i  $K_w$  se s rostoucí teplotou a tlakem mění, rozpětí převahy

jednotlivých karbonátových specií se posouvá, a to směrem do vyššího pH. Neutrální kyselina uhličitá  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zůstává nejvýznamnější specií až do  $\text{pH} \approx 9,8$  (srov. Langmuir, 1997).



**Obr. 2.2.** Speciace  $\text{CO}_2$  ve vodném roztoku v závislosti na pH, při teplotě  $500\text{ °C}$ , tlaku  $0,2\text{ GPa}$  a  $[\text{C}_{\text{tot}}] = 10^{-2}\text{ mol kg}^{-1}$  (Manning et al., 2013).

Společné chemické působení všech iontů roztoku řídí jeho celkové chování. Proto zavádíme koncentrační funkce jako alkalinita nebo acidita roztoku (např. Millero, 1979; Sass et al., 1983; Misra, 2012). Acidita je definována jako kapacita vody poskytnout proton. V soustavě  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , kde  $\text{H}_2\text{CO}_3$  vystupuje jako slabá kyselina, je rovna:

$$C_A = 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ - \text{OH}^- . \quad (2.14)$$

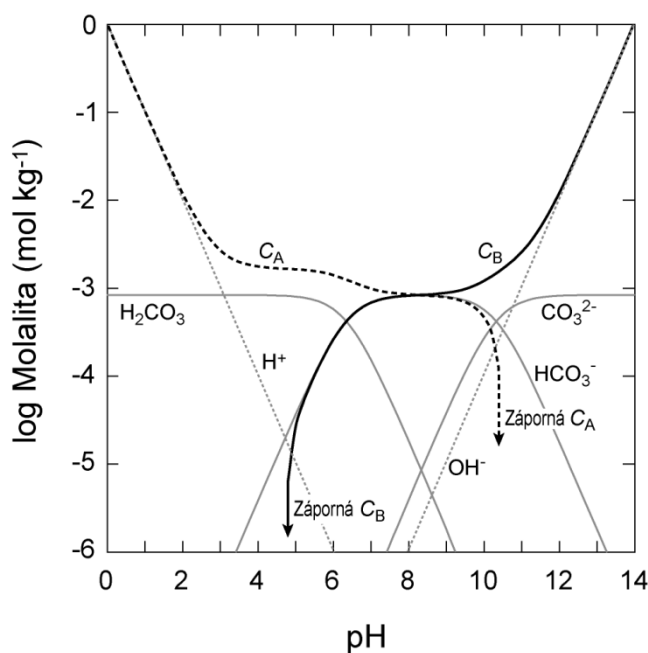
Acidita charakterizuje reaktivní potenciál roztoku a vyjadřuje se v ekvivalentní koncentraci.

Alkalinita je kvantitativní schopnost roztoku přijmout proton a v zájmové soustavě je řízena především ekvivalentní koncentrací hydrogenuhličitanového a v menší míře uhličitanového iontu. Celková alkalinita je proto definována jako ekvivalentní koncentrace bázi titrovatelná silnými kyselinami a je rovna:

$$C_B = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- - \text{H}^+ , \quad (2.15)$$

zatímco karbonátová alkalinita zahrnuje jen množství  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  v roztoku (Sass et al., 1983). Rozpuštění karbonátových minerálů, např. kalcitu, významně zvyšuje totální alkalinitu roztoku (Manning et al, 2013).

Obr. 2.3 ukazuje, souvislost celkové alkalinity a celkové acidity vodného roztoku  $\text{CO}_2$  s jeho specií. Obě tyto veličiny jsou určeny koncentracemi specií v roztoku za daného pH dominantních. V rozmezí pH přibližně 3,5-11 jsou  $C_A$  a  $C_B$  řízeny koncentracemi karbonátových specií. V povrchových a přípovrchových podmínkách je proto celková alkalinita často přibližně rovna alkalinitě karbonátové, protože koncentrace  $\text{OH}^-$  je oproti koncentracím karbonátových specií velmi nízká (Langmuir, 1997). Mimo tento rozsah obě veličiny sledují trend koncentrací  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ . Při  $\text{pH} > 12$  tedy přibližně platí, že  $C_B = [\text{OH}^-]$ . Alkalinita tvořená pouze volnými hydroxidovými anionty v roztoku se nazývá kaustická a je významná při podobně vysokých pH roztoku (Langmuir, 1997). Při  $\text{pH} < 2,2$  strmě roste koncentrace  $\text{H}^+$ , a proto je  $C_A \approx [\text{H}^+]$ .



**Obr. 2.3.** Celková alkalinita,  $C_B$ , a celková acidita,  $C_A$  a speciace jako funkce pH roztoku při  $[\text{C}_{\text{tot}}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$  za standardních podmínek. Logaritmičké měřítko neumožňuje zobrazit veličiny  $C_A$  a  $C_B$  na intervalech, kde nabývají záporných hodnot.

## 2.2. Rozpustnost a speciace karbonátových minerálů ve vodných roztocích

Karbonáty tvoří řadu minerálů, především s  $M^{2+}$  kationty alkalických zemin, příp. přechodných prvků, vzácněji také s kationty  $M^+$ , příp.  $M^{3+}$  (tab. 2.1). Rozpustnost karbonátů je velmi různá a závisí na stabilitě pevné fáze i speciaci vodného roztoku (Langmuir, 1997). Karbonáty alkalických kovů ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) jsou velmi rozpustné za širokého rozpětí podmínek, a proto jsou v přírodě v pevném stavu vzácné (Rimstidt, 1997).

**Tab. 2.1.** Přehled vybraných karbonátových minerálů podle (Rimstidt, 1997)

<b>Název minerálu</b>	<b>Chemický vzorec</b>
Ankerit	$CaFe(CO_3)_2$
Aragonit	$CaCO_3$
Cerruzit	$PbCO_3$
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$
Kalcit	$CaCO_3$
Kutnahorit	$CaMn(CO_3)_2$
Magnezit	$MgCO_3$
Rodochrozit	$MnCO_3$
Siderit	$FeCO_3$
Smithsonit	$ZnCO_3$
Stroncianit	$SrCO_3$
Witherit	$BaCO_3$

Rozpustnost karbonátů je ovlivňována řadou speciálních rovnovah a proto závisí zejména na teplotě, tlaku, pH, parciálním tlaku  $CO_2$  atd. Rozpouštění můžeme charakterizovat nejprve pomocí běžné disociace podle rovnice:



kde rovnovážná konstanta reakce (2.16) pro kalcit při 25 °C a 1 bar,  $K_{\text{cc}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,48}$  (Johnston, 1915). Karbonátový aniont představuje bázi, která ve vodném prostředí podléhá následující reakci:



pro níž je rovnovážná konstanta rovna  $K_w/K_2 = 10^{-3,67}$  za normálních podmínek (Roy et al., 1993).  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{OH}^-$  jsou zpravidla hlavní specie při rozpouštění karbonátů alkalických zemin, které vytváří slabě zásadité roztoky. Sloučením reakcí (2.16) a (2.17) získáme:



kteřá představuje hlavní mechanismus rozpouštění karbonátových minerálů v soustavě uzavřené vůči vnějšímu  $\text{CO}_2$ . Rovnovážná konstanta rozpouštění kalcitu podle reakce (2.18)  $K_{2,18}$  je při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar rovna:

$$K_{2,18} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] = 10^{-12,15}. \quad (2.19)$$

V soustavách, kde se vyskytuje původní rozpuštěný  $\text{CO}_2$ , je za neutrálních pH dominantní specíí  $\text{HCO}_3^-$  a koncentrace  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  jsou si přibližně rovny. Rozpouštěním karbonátových minerálů jsou spotřebovávány vodíkové kationty a roste pH. Dochází k poklesu koncentrace kyseliny uhličitě i  $\text{CO}_3^{2-}$  za vzniku  $\text{HCO}_3^-$  (Langmuir, 1997). Rozpouštění karbonátových minerálů pak vystihuje následující celková reakce (Rimstidt, 1997):



$$K_{2,17} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (2.21)$$

a rovnovážná konstanta pro rozpouštění kalcitu,  $K_{2,17}$ , je za teploty 25 °C a tlaku 1 bar rovna  $10^{-5,97}$  (Langmuir, 1997).

V karbonátové soustavě otevřené vůči CO<sub>2</sub> je pCO<sub>2</sub> konstantní, stejně tak i koncentrace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Předpokládáme vnější rezervoár CO<sub>2</sub>, který umožňuje regulovat jeho rozpuštěné množství. Příkladem mohou být povrchové vody v přímém kontaktu s atmosférou nebo fluidní fáze v permeabilním geologickém prostředí (Langmuir, 1997). Karbonátové minerály se proto často rozpouštějí inkongruentně vůči pevné fázi podle rovnice (2.20).

Kationty Ca<sup>2+</sup> v roztoku podléhají reakcím se speciemi CO<sub>2</sub> a vodou za vzniku komplexních sloučenin jako CaCO<sub>3</sub>(aq), Ca(HCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq), CaOH<sup>+</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub>(aq) (Plummer a Busenberg, 1982; Dorange et al., 1990; Fein a Walther, 1987, 1989) podle reakcí:



Za normálních podmínek je koncentrace těchto specií o několik řádů nižší než koncentrace Ca<sup>2+</sup>, který je tak dominantní specií vápníku v roztoku. S rostoucím parciálním tlakem CO<sub>2</sub> se stává významnější pouze specie CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> (Langmuir, 1997).

Speciace soustavy CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O závisí na parciálním tlaku pCO<sub>2</sub>. Empirický vztah pro rozpustnost kalcitu při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar v závislosti na parciálním tlaku CO<sub>2</sub> je (Langmuir, 1997):

$$[\text{Ca}_{\text{tot}}] = 9,057 \times (\text{pCO}_2)^{0,3615}. \quad (2.27)$$

Rozpustnost kalcitu roste s rostoucím pCO<sub>2</sub>. Zvyšuje se totiž koncentrace CO<sub>2</sub>(aq) v roztoku, rozpouštění probíhá podle reakce (2.20), a tím se zvyšuje celková rozpustnost. Poklesem pCO<sub>2</sub> naopak dochází ke srážení kalcitu z roztoku. Protože však změna obsahu CO<sub>2</sub>(aq) v roztoku mění koncentraci vodíkových kationtů H<sup>+</sup>, mění se zároveň pH roztoku.

Celková molalita Ca v roztoku, [Ca<sub>tot</sub>], je za předpokladu zanedbání CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaOH<sup>+</sup> a CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> rovna:

$$[\text{Ca}_{\text{tot}}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{K_{\text{cc}}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}[\text{CO}_3^{2-}]}, \quad (2.28)$$

kde  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$  je aktivní koeficient  $\text{Ca}^{2+}$  a  $K_{\text{cc}}$  je součin rozpustnosti kalcitu. Koncentraci  $\text{CO}_3^{2-}$  můžeme vyjádřit z chemických rovnováh (2.3), (2.4) a (2.5) jako:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 K_{2.3} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}, \quad (2.29)$$

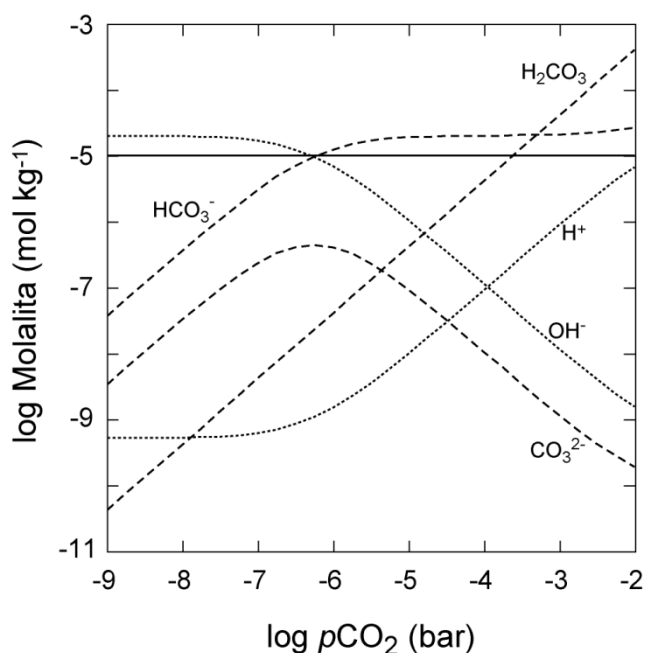
kde  $K_{2.3}$  je rovnovážná konstanta reakce 2.3. Dosazením tohoto členu do rovnice (2.28) získáme:

$$[\text{Ca}_{\text{tot}}] = \frac{K_{\text{cc}}[\text{H}^+]^2}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} K_1 K_2 K_{2.3} p_{\text{CO}_2}}. \quad (2.30)$$

Koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  se dá vyjádřit pomocí rovnovážných konstant rovnic  $K_2$ ,  $K_{\text{cc}}$  a dosazením za  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]$ :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 K_{2.2} p_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{[\text{H}^+]}. \quad (2.31)$$

Z rovnice (2.30) vyplývá, že rozpustnost kalcitu, vyjádřená jako  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]$ , je přímo úměrná pH. Za konstantního pH rozpustnost klesá s rostoucím  $p_{\text{CO}_2}$ , nicméně obě veličiny jsou na sobě závislé tak, že s rostoucím  $p_{\text{CO}_2}$  klesá pH (Langmuir, 1997). Proto platí, že není-li pH v roztoku chemicky fixováno, s rostoucím  $p_{\text{CO}_2}$  roste pH, a tudíž i vzrůstá rozpustnost kalcitu (obr. 2.3). Je-li hodnota pH v roztoku řízena jinými chemickými rovnováhami než změnami parciálního tlaku  $\text{CO}_2$ , mění se míra nasycenosti roztoku vůči  $\text{CO}_2$  i  $\text{CaCO}_3$ . Za konstantního  $p_{\text{CO}_2}$  se roztok s růstem pH stává přesyceným vůči kalcitu, pokles pH naopak způsobuje jeho nenasyčenost. Míra nasycenosti  $\text{CO}_2$  za konstantního  $p_{\text{CO}_2}$  roste s klesajícím pH, může mít za následek i možný var fluidní fáze (Langmuir, 1997).



**Obr. 2.3.** Speciace a rozpustnost kalcitu ve vodném roztoku v závislosti na  $p\text{CO}_2$ , při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar, za konstantního  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]=0,00001 \text{ mol kg}^{-1}$ .

## 2.3. Speciace $\text{CaCO}_3$ v roztocích za vysokých teplot a tlaků

Za vysokých teplot a tlaků se kalcit rozpouští ve vodě vůči pevné fázi kongruentně podle reakce (Manning et al., 2013):



Význam a převaha jednotlivých specií Ca je za zvýšených teplot a tlaků je pouze předpokládána na základě termodynamických dat. Kromě  $\text{Ca}^{2+}$  je diskutována také přítomnost a zastoupení specií komplexů Ca, vzniklých reakcemi (2.22-2.26). Fein a Walther (1987, 1989) považují koncentrace těchto specií v roztoku při tlaku 1-2 kbar za bezvýznamné. Jejich speciální výpočty poskytují hodnotu rovnovážné konstanty  $K_1$  v souladu s experimentálními daty (Read, 1975) pouze za předpokladu zanedbatelné koncentrace těchto specií v roztoku. Naproti tomu Caciagli a Manning (2003) na základě termodynamických dat (Shock et al., 1997) předpokládají při stejných teplotně-tlakových podmínkách převahu specie  $\text{CaOH}^+$ .

Za významné specie uhlíku v soustavě  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  můžeme považovat  $\text{HCO}_3^-$  nebo  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Za teplot 300-800 °C a tlaku 1-16 kbar je nejvýznamější specií  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a naopak

koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$  je při těchto podmínkách velmi nízká (Fein Walther, 1987; Caciagli a Manning, 2003). Při růstu teploty a tlaku dochází k destabilizaci  $\text{HCO}_3^-$  ve prospěch  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  (Martinez et al., 2004, Manning et al., 2013).

### 3. Rozpustnost kalcitu ve vodných roztocích

Měřením rozpustnosti karbonátů v čisté H<sub>2</sub>O a v soustavě H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> se zabývala řada experimentálních studií, které pokrývají rozpětí teplot 25-800 °C a tlaků 0,001-16 kbar (tab. 3.1). Většina z nich se zaměřuje na chování za normálních podmínek a podél křivky koexistence vody a vodní páry. V této sekci bude popsána nejprve rozpustnost kalcitu za standardních a zvýšených teplotně tlakových podmínek ve směsných CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O roztocích. Následuje přehled experimentálních měření rozpustnosti kalcitu v čisté vodě za zvýšených teplot a tlaků.

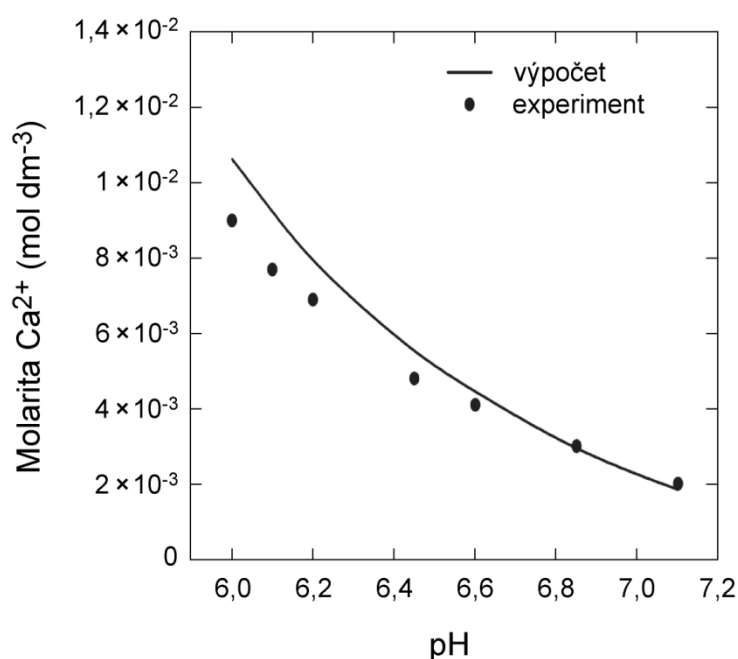
**Tab. 3.1.** Přehled experimentů rozpustnosti kalcitu v H<sub>2</sub>O.

Teplota (°C)	Tlak (bar)	Počet experimentů	Zdroj
0-104	1-100	188	M52
10-70	1	40	W59
98-302	0,97-62,9	107	E59, E63
75-200	2-60	263	S62
25-350	200	10	M62
197-600	42-1433	90	SK65
100-300	100-1000	107	B71
200-600	600-1000	101	MK71
0-90	1	141	PB82
25	1	59	S83
100-300	135	114	P87
10-60	1	42	W89
25-95	1	16	C12
16	0,0002-6,08	23	J15
25	0-1	36	FJ29
25	1	20	M84
1-25	25,3-962,6	32	MN74
400-601	1990-2030	9	FW89
500-800	6000-16000	34	CM03

Seznam zdrojů: B71 – Berendsen (1971), C12 – Coto et al. (2012), CM03 – Caciagli a Manning (2003), E59 – Ellis (1959), Ellis (1963), FJ29 – Frear a Johnston (1929), FW89 – Fein a Walther (1989), J15 – Johnston (1915), M52 – Miller (1952), M62 – Morey (1962), M84 – Millero et al. (1984), MK71 – Malinin a Kanukov (1971), MN74 – Macdonald a North (1974), P87 – Pool et al. (1987), PB82 – Plummer a Busenberg (1982), S62 – Segnit et al. (1962), S83 – Sass et al. (1983), SK65 – Sharp a Kennedy (1965), W59 – Weyl (1959), W89 – Wolf et al. (1989).

### 3.1. Rozpustnost kalcitu v soustavě H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

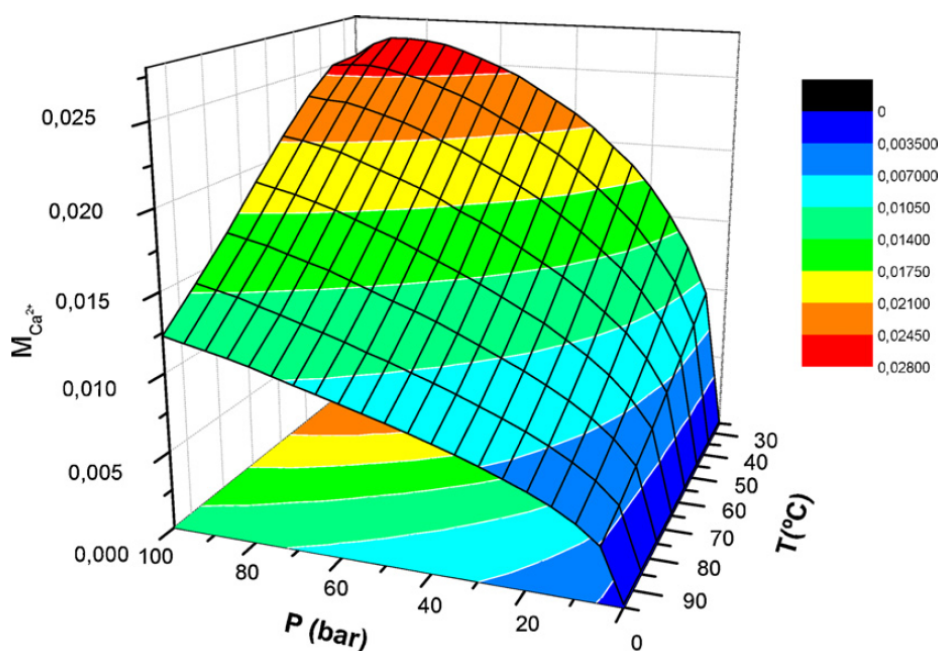
Řada experimentálních studií se věnuje rozpustnosti kalcitu v rovnováze s atmosférickým CO<sub>2</sub> (vzduchem) za nízkého tlaku (Frear a Johnston, 1929; Segnit et al., 1962; Plummer a Busenberg, 1982; Coto et al., 2012). V teplotně tlakovém rozsahu jejich experimentů, tj. 25-350 °C a 1-200 bar, klesá rozpustnost kalcitu za konstantního tlaku s rostoucí teplotou, tj. kalcit se rozpouští retrográdně (obr. 3.1). Z důvodu nedostatečného množství experimentálních dat rozpustnosti kalcitu v čisté vodě bez vnějšího CO<sub>2</sub> není možné posoudit, zda je retrográdní rozpustnost za těchto teplotně tlakových podmínek dána pouze klesající rozpustností CO<sub>2</sub> ve vodě při růstu teploty, nebo je přímo vlastností rozpustnosti kalcitu. Za konstantního parciálního tlaku CO<sub>2</sub> 1 bar rozpustnost kalcitu klesá z  $5,26 \times 10^{-4}$  na  $1,83 \times 10^{-4}$  mol Ca dm<sup>-3</sup> od 25 do 95 °C (Coto et al., 2012). S růstem celkového tlaku za konstantní teploty se zvyšuje rozpustnost kalcitu, tento vliv ale při nízkých tlacích není zásadní v porovnání s vlivem parciálního tlaku CO<sub>2</sub>, teploty a pH.



**Obr. 3.1.** Rozpustnost kalcitu v závislosti na teplotě za konstantního  $p\text{CO}_2$  1 bar. Srovnání experimentálních dat a termodynamického modelu rozpustnosti kalcitu (Coto et al., 2012).

Ve vodných roztocích soustavy CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O je rozpustnost kalcitu za normálních podmínek a podél křivky koexistence vody a vodní páry silně závislá na  $p\text{CO}_2$  a pH (kapitola 2.2). Ellis (1959), Segnit et al. (1962), Plummer a Busenberg (1982), doložili rostoucí rozpustnost kalcitu v závislosti na  $p\text{CO}_2$  za teplot 0-302 °C. Popisovat vliv pH a  $p\text{CO}_2$  jako dvou významných

faktorů ovlivňujících rozpustnost kalcitu zvláště je vzhledem k jejich vzájemné závislosti nepatříčné. Ačkoli velké množství experimentálních prací uvádí, že rozpustnost kalcitu s rostoucím  $p\text{CO}_2$  roste (obr. 3.2), je důležité poznamenat, že za konstantního pH naopak rozpustnost kalcitu s rostoucím  $p\text{CO}_2$  klesá. Rostoucí  $p\text{CO}_2$  totiž zvyšuje molární zlomek  $\text{CO}_2$  v roztoku,  $X_{\text{CO}_2}$ , a tedy zvyšuje jeho celkovou kyselost. Z toho plyne, že pH roztoku je nepřímo úměrné  $p\text{CO}_2$ .



**Obr. 3.2.** Závislost rozpustnosti kalcitu na teplotě a tlaku  $\text{CO}_2$ . Rozpustnost je vyjádřena jako molarita  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{mol dm}^{-3}$  (Coto et al., 2012).

Z experimentálních měření rozpustnosti za teplot do  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaků do 1,4 kbar vyplývá, že s rostoucím  $X_{\text{CO}_2}$  (do 0,1) rozpustnost kalcitu za konstantního tlaku a teploty nejprve roste, dosáhne maxima a poté klesá (Ellis, 1959, Sharp a Kennedy, 1965). Stejný trend popsali také Fein a Walther (1987) pro teploty  $240\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaky do 2 kbar. Rozpustnost dosahuje za tlaku 2 kbar maxima při  $X_{\text{CO}_2} = 0,002\text{--}0,005$ , což jsou vyšší hodnoty než u dat Sharpa a Kennedyho (1965) za nižších tlaků. Při  $X_{\text{CO}_2} > 0,005$  rozpustnost kalcitu klesá na hodnoty srovnatelné nebo nižší než rozpustnost v čisté vodě. Fein a Walther (1987) považují za příčinu tohoto chování rostoucí tvorbu hydrogenuhličitanového aniontu a zároveň klesající aktivitu vody při růstu  $X_{\text{CO}_2}$ . V teplotně tlakovém rozmezí experimentální studie Fein a Walther (1987), tj. při teplotách  $240\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$  a tlacích 1-2 kbar, za konstantním tlaku a  $X_{\text{CO}_2}$  rozpustnost kalcitu klesá s rostoucí teplotou. Např. za tlaku  $\sim 2$  kbar a  $X_{\text{CO}_2} = 0,05$ , rozpustnost kalcitu klesá z hodnoty  $10^{-2,23}$  mol  $\text{Ca kg}^{-1}$  za teploty  $238\text{ }^\circ\text{C}$  na  $10^{-3,17}$  mol  $\text{Ca kg}^{-1}$  za teploty  $401\text{ }^\circ\text{C}$ . Při konstantní teplotě a  $X_{\text{CO}_2}$  rozpustnost kalcitu roste s rostoucím tlakem.

### 3.2. Rozpustnost kalcitu v čisté vodě za vysokých teplot a tlaků

Experimentálních měření rozpustnosti karbonátových minerálů za zvýšených teplot a tlaků v čisté vodě je, oproti množství dat za standardních teplotně tlakových podmínek, málo a zaměřují se především na kalcit. Následující výklad bude směřovat od rozpustnosti za nižších tlaků do rozpustnosti za vyšších tlaků. Podle Morey (1962) je rozpustnost kalcitu v čisté vodě za tlaků 200 bar a teplot od 25 do 350 °C retrográdní a klesá z 20 ppm na 7 ppm CaCO<sub>3</sub>. Za konstantního tlaku ~2 kbar a teplot 400-600 °C rozpustnost kalcitu v čisté vodě klesá s rostoucí teplotou (Fein a Walther, 1989). Kongruentní rozpouštění kalcitu v čisté vodě za teplot 500-800 °C a tlaků 6-16 kbar probíhá podle reakce (2.32) (Caciagli a Manning, 2003). V porovnání s rozpustností kalcitu za nižších tlaků (Fein a Walther, 1987), při tlacích do 6 kbar je rozpustnost kalcitu silně závislá na tlaku, tj. roste rychleji s rostoucím tlakem za konstantní teploty než při tlacích nad 6 kbar. Tento jev je způsoben kolísáním expanzivity vody za konstantního tlaku (Dolejš a Manning, 2010). Do 11 kbar, za konstantního tlaku s rostoucí teplotou klesá rozpustnost kalcitu přibližně do 500 °C, od této teploty naopak roste. Za tlaků přesahujících 11 kbar rozpustnost kalcitu roste s rostoucí teplotou.

Za konstantní teploty je rovnovážná konstanta reakce rozpouštění funkcí logaritmu hustoty vody (Anderson et al., 1991). Pro rovnováhy rozpouštění minerálů za zvýšených tlaků existuje jednoduchý lineární vztah:

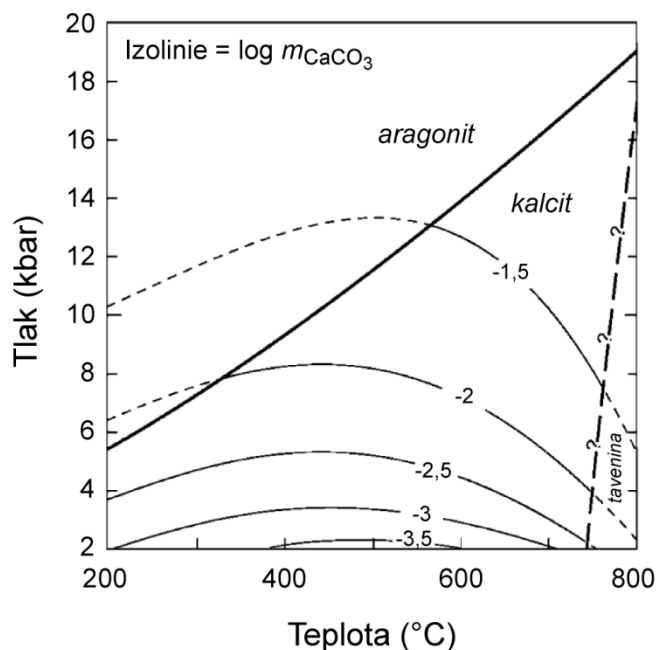
$$\log K = m + n \log \rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.1)$$

kde  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  je hustota vody v g cm<sup>-3</sup>. Parametry  $m$  a  $n$  jsou empirické polynomiální funkce teploty (Anderson et al., 1991). Caciagli a Manning (2003) odvodili na základě experimentálních dat rozpustnosti parametry této závislosti jako:

$$\log m_{\text{CaCO}_3} = -3.95 + 0,00266T + (32,8 - 0,0280T) \log \rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.2)$$

kde  $m_{\text{CaCO}_3}$  je molalita CaCO<sub>3</sub> v mol kg<sup>-1</sup> a  $T$  je absolutní teplota (K). Obr. (3.3) ukazuje rozpustnost kalcitu za vysokých teplot a tlaků vypočítanou pomocí vztahu (3.2). Mírný sklon izolinií do teploty přibližně 600 °C ukazuje na větší závislost rozpustnosti na tlaku než na

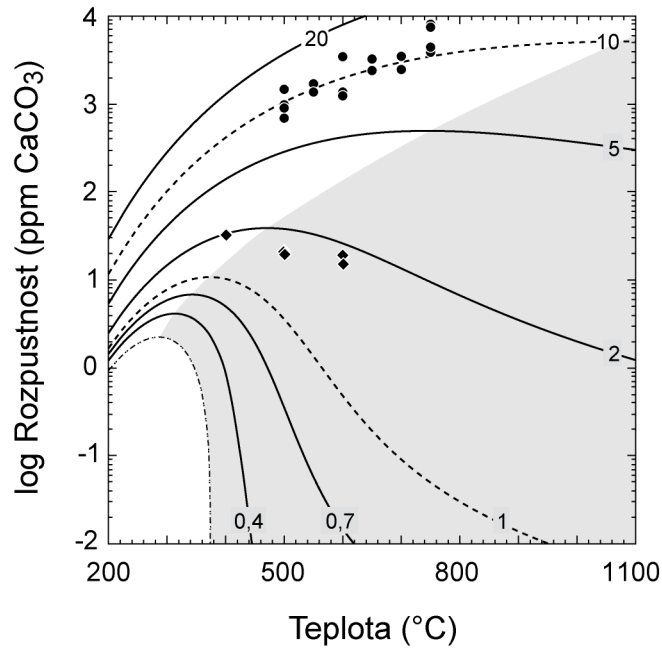
teplotě, nad 600 °C strmý sklon izolinií indikuje silnou závislost na teplotě i tlaku. Za konstantní teploty z rozmezí 200-800 °C rozpustnost kalcitu s rostoucím tlakem roste. Za konstantního tlaku rozpustnost kalcitu nejprve mírně klesá až do teploty 450-500°C, s dalším růstem teploty rozpustnost výrazně roste.



**Obr. 3.3.** Rozpustnost kalcitu v čisté vodě, vyjádřená jako molalita  $\text{CaCO}_3$  ( $m_{\text{CaCO}_3}$ ) v závislosti na teplotě a tlaku (Caciagli a Manning, 2003).

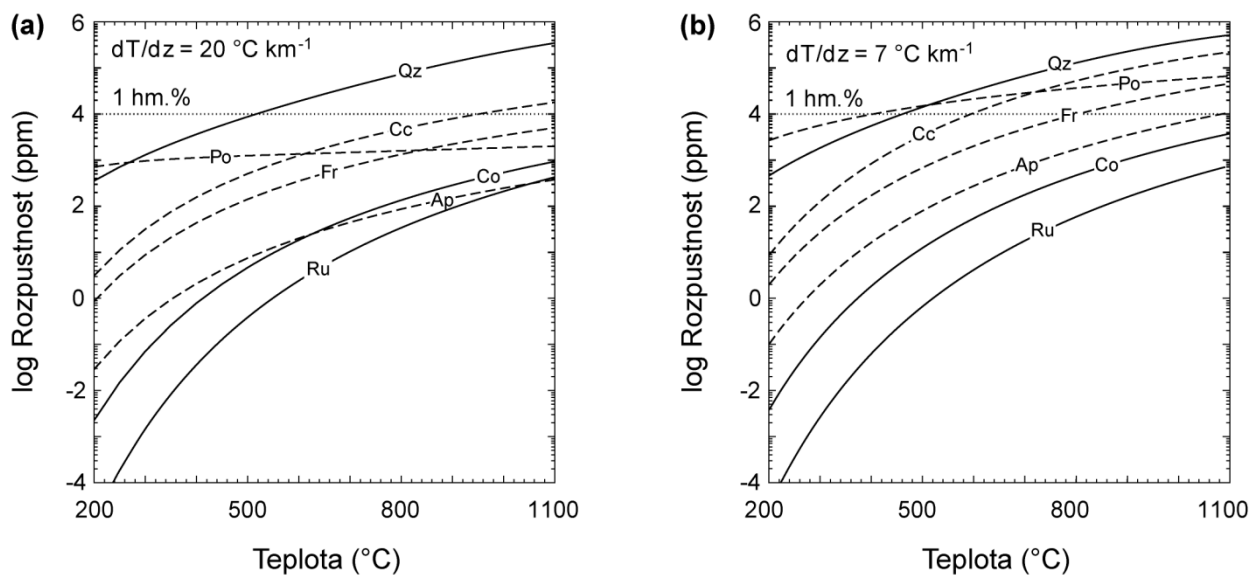
Rozpustnost kalcitu v čisté vodě za zvýšených teplotně tlakových podmínek (Fein a Walther, 1989, Caciagli a Manning, 2003) byla aproximována termodynamickým modelem do tlaků až 20 kbar a teplot 200-1100 °C (Dolejš a Manning, 2010). Rozpustnost kalcitu se dramaticky mění za nízkých tlaků, kdy nejprve dochází k růstu rozpustnosti s rostoucí teplotou za konstantního tlaku, ale kolem 350-450 °C začne rozpustnost s dalším růstem teploty klesat (obr. 3.4). Za tlaku 200 bar v blízkosti křivky koexistence vody a vodní páry nastupuje retrográdní rozpustnost kalcitu při teplotě 300 °C. S rostoucím tlakem se její začátek posouvá do vyšších teplot až za tlaku 10 kbar retrográdní rozpustnost nastupuje při teplotě 1080 °C. V geologických podmínkách může k retrográdní rozpustnosti kalcitu dojít pouze při nízkotlaké metamorfóze a v kontaktních aureolách svrchnokorových plutonů (Dolejš a Manning, 2010).

Dolejš a Manning (2010) aplikovali svůj termodynamický model rozpustnosti minerálů ve vodných roztocích k výpočtu rozpustnosti kalcitu podél geotermálních gradientů. Ve studovaném rozmezí 200-1100 °C podle gradientů 20 a 7 °C  $\text{km}^{-1}$  rozpustnost kalcitu s rostoucí teplotou roste (Obr. 3.5) a fenomén retrográdní rozpustnosti se zde neprojevuje. Pro geotermální



**Obr. 3.4.** Rozpustnost kalcitu v čisté vodě jako funkce teploty a tlaku (Dolejš a Manning, 2010). Křivky představují izobary označené tlakem v kilobarech. Symboly experimentálních dat: kosočtverce - Fein a Watlher (1989), kruhy – Caciagli a Manning (2003). Šedá barva indikuje oblast retrográdní izobarické rozpustnosti.

gradient  $20\text{ }^{\circ}\text{C km}^{-1}$  rozpustnost kalcitu vzrůstá v teplotním rozmezí 200-1100  $^{\circ}\text{C}$  o více než 3 řády a za teploty 1100  $^{\circ}\text{C}$  přesahuje 1 hm. %. Pro geotermální gradient  $7\text{ }^{\circ}\text{C km}^{-1}$  je nárůst rozpustnosti více než 4 řády a za teploty 1100  $^{\circ}\text{C}$  dosahuje přibližně 10 hm. % a blíží se rozpustnosti křemene za identických podmínek (Dolejš a Manning, 2010).



**Obr. 3.5.** Rozpustnost kalcitu v hydrotermálních roztocích jako funkce teploty podél geotermálních gradientů  $20\text{ }^{\circ}\text{C km}^{-1}$  a  $7\text{ }^{\circ}\text{C km}^{-1}$  v porovnání s dalšími minerály (Dolejš a Manning, 2010).

## 4. Výpočet speciace

Výpočet speciace v hydrotermálních vodných roztocích je nepostradatelným krokem při výpočtu rozpustnosti minerálů i posuzování vlivu ostatních intenzivních proměnných, např. pH. Speciace určuje celkové chemické složení fluidní fáze, příp. jeho reaktivitu s jinými fázemi.

Při rozpouštění kalcitu vzniká řada neutrálních a nabitých specií, které podléhají homogenním rovnováhám, což má za následek změnu rozpustnosti složek v roztoku, např. prostřednictvím tvorby komplexů. Příkladem je tvorba karbonátových komplexních iontů uranylu, např.  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , které zvyšují rozpustnost jinak málo rozpustného uranu ve vodných roztocích (Misra, 2012).

V závislosti na charakteru soustavy a fázových rovnováhách uvažujeme speciaci homogenní nebo heterogenní. Při homogenní rovnováze jsou všechny reaktanty a produkty přítomny v jedné fázi, například disociace hydrogenuhličitanového aniontu. Při heterogenní rovnováze je přítomno více fází, příkladem může být například srážení kalcitu z vodného roztoku, nebo rovnováha vodného roztoku s plynnou fází  $\text{CO}_2$  (např. Langmuir, 1997, Misra, 2012). Výsledkem je pak určení významnosti jednotlivých specií v roztoku na základě jejich koncentrace vzhledem koncentraci specií ostatních a tím i celkové rozpustnosti.

### 4.1. Fyzikálně-chemické principy výpočtu speciace

Modelování chemické rovnováhy a speciace ve vodných roztocích vychází z řešení soustavy rovnic, které představují Guldbergovy-Waagovy zákony o působení hmot (*mass action*) a zákony o zachování hmoty (*mass balance*) a náboje (*charge balance*) (např. Anderson, 2005; Albarède, 1995).

Zákony zachování hmoty představují vztahy mezi celkovou molalitou vybrané složky a molální koncentraci specií, které ji obsahují. Uvažujme soustavu o  $u$  nezávislých chemických komponentách  $C_1, \dots, C_u$  a  $v$  speciích  $D_1, \dots, D_v$ . Náboj specie  $D_j$  pak označme  $q_j$ . Pak vztah chemicky nezávislých komponent a specií lze vyjádřit jako kompoziční matici  $\Psi$  typu  $u \times v$  tak, že  $j$ -tý řádek této matice představuje koeficienty pro vyjádření specie  $D_j$  jako lineární kombinace chemických komponent soustavy. Každý prvek této matice,  $\Psi_{ji}$ , je tedy koeficientem pro vyjádření zastoupení komponenty  $C_i$ ,  $i \in \{1, \dots, u\}$ , ve specii  $D_j$ . Z toho vyplývá, že celková

molální koncentrace libovolné chemické komponenty je rovna dílčím koncentracím této komponenty ve všech speciích, které tato chemická komponenta tvoří. Molální koncentrace chemické komponenty  $C_i$  zastoupenou v roztoku specií  $D_j$ ,  $mC_{i(D_j)}$ , je rovna součinu koncentrace této specie s příslušným koeficientem podle rovnice:

$$mC_{i(D_j)} = [D_j] \Psi_{ji} . \quad (4.1)$$

Celková molalita chemické komponenty  $C_i$  v roztoku,  $mC_i$ , je tedy rovna:

$$mC_i = \sum_{j=1}^v [D_j] \Psi_{ji} . \quad (4.2)$$

Rovnice (5.2) je obecným tvarem rovnice vycházející ze zákona zachování hmoty. Rovnice na zachování náboje obsahuje všechny specie soustavy tak, aby byla zachována její celková elektroneutralita. Obecný tvar této rovnice pro libovolnou soustavu je roven:

$$\sum_{j=1}^v [D_j] q_j = 0 , \quad (4.3)$$

kde  $q_j$  je náboj specie  $D_j$ .

Počet rovnic, které poskytují zákony zachování odpovídá nejvýše počtu chemických složek v soustavě a je zpravidla velmi malý. Další rovnice, vyjadřující Guldbergův-Waagův zákon o působení hmot, mají tvar odpovídající definici rovnovážné konstanty pro homogenní nebo heterogenní rovnováhy. Obecně můžeme říci, že koncentrace každé nové specie převyšující počet nezávislých složek soustavy představuje jednu novou proměnnou, kterou popisuje jedna nová rovnice s rovnovážnou konstantou popisující její stabilitu. Uvažujme rovnici:



kde A, B jsou reaktanty, C, D produkty reakce a  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  jsou stechiometrické koeficienty. Rovnovážná konstanta reakce (4.4),  $K$ , je rovna:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.5)$$

Koncentrace jednotlivých specií jsou umocněny na své stechiometrické koeficienty, které jsou často různé od jedné a v rovnicích typu (4.5) se vyskytují v součinech. Proto je výsledná soustava rovnic obecně nelineární a k jejímu řešení je nutno použít numerické metody. Řešení je možné např. Newtonovou-Raphsonovou iterační metodou podle Albarède (1995) a je popsáno v sekci 4.2.

## 4.2. Metody numerického řešení chemické rovnováhy

K numerickému řešení soustav nelineárních rovnic lze použít Newtonovu-Raphsonovu iterační metodu (Press et al., 1992). Metoda pracuje se soustavou rovnic převedenou do tvaru s nulovými pravými stranami, kde s levými stranami je zacházeno jako s funkcemi a jsou hledány jejich nulové body. Newtonovu-Raphsonovu metodu lze použít za předpokladu, že funkce, jejichž nulové body jsou hledány, se chovají vhodně a jsou spojitě diferencovatelné na intervalu, kde je hledáno řešení. Princip metody spočívá v postupném zpřesňování zvoleného počátečního odhadu až do dosažení konečného řešení soustavy nelineárních rovnic. V jednorozměrném případě bude řešení hledáno podle následujícího algoritmu, v němž uvažujeme rovnici  $f(x) = 0$ . V bodě počátečního odhadu  $x_0$  se vypočítá funkční hodnota  $f(x_0)$  a její derivace. Tečna grafu funkce v bodě  $[x_0, f(x_0)]$  protíná osu  $x$  v hodnotě  $x_1$ , která je rovna:

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (4.6)$$

Dalšími iteracemi podle rovnice (4.6) se dostaneme do dostatečné blízkosti řešení  $x$ , které prohlásíme za konečné. Blízkost řešení je aproximována funkční hodnotou. Algoritmus výpočtu je ukončen, pokud funkční hodnota klesne pod stanovenou mez.

Ve vícerozměrném prostoru, tj. v našem případě pro soustavu v rovnic typu (4.2), (4.3) a (4.5), mějme vektor  $\mathbf{x}$  o  $v$  složkách, kde každá složka tohoto vektoru představuje koncentraci jedné specie, a tudíž jednu neznámou, podle rovnice:

$$x_j = [D_j], \quad j \in \{1, \dots, v\}, \quad (4.7)$$

kde hranaté závorky značí molální koncentraci. Vektor  $\mathbf{x}$  bude řešením soustavy nelineárních rovnic popisujících speciaci v roztoku. Substitucí složek  $x_j$  podle rovnice (4.7) za jednotlivé specie  $D_j$  do všech rovnic soustavy dáme vzniknout  $v$  funkcím  $f_p(\mathbf{x})$  pro  $p \in \{1, \dots, v\}$ . Tím je soustava rovnic typu (4.2, 4.3, 4.5) převedena na obecný tvar  $f_p(\mathbf{x}) = 0$ , řešitelný Newtonovou-Raphsonovou iterační metodou. Obyčejná derivace z jednorozměrného případu (rovnice (4.6)) přechází ve vícerozměrném prostoru v matici parciálních derivací  $\mathbf{M}$  všech funkcí  $f_p(\mathbf{x})$  podle jednotlivých složek vektoru  $\mathbf{x}$ . Matice  $\mathbf{M}$  je čtvercovou maticí typu  $v \times v$  a pro její prvky  $M_{pj}$  platí:

$$M_{pj} = \frac{\partial f_p}{\partial x_j}. \quad (4.8)$$

Prvek  $M_{pj}$  matice  $\mathbf{M}$  má význam směrnice tečny funkce  $f_p$  v bodě  $\mathbf{x}$  ve směru osy  $x_j$ . Zvolíme-li  $\mathbf{x}^0$  jako počáteční odhad vektoru řešení  $\mathbf{x}$ , potom  $\mathbf{x}^1$  jako výsledek první iterace je roven:

$$\mathbf{x}^1 = \mathbf{x}^0 - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}^0), \quad (4.9)$$

kde  $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = [f_1(\mathbf{x}), \dots, f_v(\mathbf{x})]$  je vektorová funkce a matice  $\mathbf{M}^{-1}$  je inverzní k matici  $\mathbf{M}$ . V každé následující iteraci vypočteme vektor řešení,  $\mathbf{x}^{k+1}$ , na základě předchozí,  $k$ -té iterace jako:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}^k). \quad (4.10)$$

Pro posouzení míry konvergence definujme v  $k$ -té iteraci parametr  $s^k$ ,  $s^k = \|\mathbf{f}(\mathbf{x}^k)\|$ , kde symbol  $\|\cdot\|$  značí normu vektoru. Tato definice konvergenčního parametru je pouze jednou z možností, nicméně dobře vystihuje trend přibližování se k řešení. Iterace podle vzorce (4.10) probíhají, dokud konvergenční parametr neklesne pod stanovenou mez. Složky  $x_j$  vektoru  $\mathbf{x}$  pak prohlásíme za hledané koncentrace specií v roztoku.

Aplikace Newtonovy-Raphsonovy metody na výpočty speciace v roztoku má při praktickém použití různá omezení, se kterými je třeba počítat a které často znemožňují úlohu řešit. Je především nutné zvolit dostatečně blízký prvotní odhad řešení, jinak hrozí rychlá divergence metody, příp. přechod do numerických nestabilit v důsledku záporných průběžných odhadů.

Dalším příkladem jsou stacionární body funkcí, v nichž jsou derivace nulové, a způsobují divergenci metody nebo dočasné přiblížení se matice  $\mathbf{M}$  singulárnímu stavu. Příčinou divergence metody nebo nabývání záporných hodnot koncentrací specií mohou být příliš velké změny odhadu řešení v jednotlivých iteračních krocích. Tento problém se dá obvykle vyřešit jednoduchou podrelaxací metody:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \varepsilon \mathbf{M}^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}^k), \quad (4.11)$$

kde  $\varepsilon$  je podrelaxační parametr z intervalu (0;1), přičemž vztah (4.11) je pouze podrelaxovanou analogií vzorce (4.10). Podrelaxací klesá rozdíl vektorů  $\mathbf{x}^k$  a  $\mathbf{x}^{k+1}$ , zvyšuje se citlivost metody a mění se rychlost konvergence. Použití podrelaxace v jinak divergujícím případě umožňuje konvergence metody dosáhnout; u případů konvergujících i bez podrelaxace ale naopak konvergenci zpomaluje.

### 4.3. Výpočet speciace karbonátů ve vodném roztoku

V této sekci použijeme Newtonovu-Raphsonovu metodu k výpočtu speciace a rozpustnosti uhličitanu vápenatého v následujících situacích: (i) speciace v kalcitem nesaturovaném vodném roztoku v soustavě  $\text{Ca}^{2+}\text{-C}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-H}^+$  při zanedbání  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; (ii) speciace v kalcitem nesaturovaném roztoku v závislosti na parciálním tlaku  $\text{CO}_2$ ; (iii) speciace při kongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě uzavřené vůči  $\text{CO}_2$  (4.3.3); (iv) speciace při inkongruentním rozpouštění v soustavě otevřené vůči  $\text{CO}_2$  za různého  $p\text{CO}_2$  (4.3.4); (v) adiabatický výstup fluidní fáze z tlaku 300 bar; (vi) ascendentní proudění hydrotermálního roztoku ze svrchnokorového plutonu podle geotermálního gradient. Případy (4.3.3 a 4.3.4) jsou děje při saturace kalcitem, na rozdíl od prvních dvou případů.

Výpočet speciace ve vodném roztoku se zakládá na jednotlivých chemických rovnováhách a řídí jej hodnoty příslušných rovnovážných konstant (tab. 4.1). Koncentrační stupnice pro specie musí být odpovídat standardnímu stavu použité Gibbsovy energie. V této práci používáme molalitu. Metoda obvykle rychle konverguje v první desítku, či v prvních desítkách iterací pod stanovenou mez  $s = 10^{-12}$ , závisí však na zvoleném počátečním odhadu.

**Tab. 4.1.** Použité rovnovážné konstanty při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar.

Označení	Rovnováha	Rovnovážná konstanta, $K$	Zdroj
(2.9)	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = 10^{-14}$	Nordstrom et al. (1990)
(5.13)	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{cc} = 10^{-8,48}$	Plummer a Busenberg (1982)
(2.6)	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 = 10^{-6,35}$	De Visscher et al. (2012)
(2.7)	$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 = 10^{-10,33}$	Nordstrom et al. (1990)
(2.2)	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$K_0 = 10^{-1,39}$	Langmuir (1997)

#### 4.3.1. Speciace nesaturovaného vodného roztoku $\text{CaCO}_3$ ve vodě při $\text{pH} > 6,35$

Uvažujeme nesaturovaný, velmi zředěný roztok  $\text{CaCO}_3$  ve vodě o známé celkové koncentraci všech specií rozpuštěného  $\text{CO}_2$ ,  $[\text{C}_{\text{tot}}]$ , a celkové molalitě Ca,  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]$ . Takové roztoky se vyskytují v povrchových vrstvách půdních horizontů nebo v podzemních vodách nesaturovaných  $\text{CaCO}_3$ . Uvažované specie v homogenní rovnováze jsou:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . Všechny specie jsou přítomny v jedné fázi, jedná se tedy o homogenní rovnováhu. Při  $\text{pH} > 6,35$  se koncentrace  $\text{H}_2\text{CO}_3$  s dalším růstem  $\text{pH}$  stává velmi nízkou (obr. 2.1), a bude proto zanedbána (Langmuir, 1997). Speciace je v těchto podmínkách popsána systémem pěti rovnic. Jelikož  $\text{Ca}^{2+}$  považujeme za jedinou specii vápníku přítomnou v roztoku, pak podle rovnice (4.2) vyplývající ze zákona zachování hmoty platí:

$$[\text{Ca}_{\text{tot}}] = [\text{Ca}^{2+}]. \quad (4.12)$$

Ze zákona zachování hmoty (4.2) je odvozena také rovnice pro  $[\text{C}_{\text{tot}}]$ :

$$[\text{C}_{\text{tot}}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (4.13)$$

Pro zachování náboje v soustavě je do systému zahrnuta rovnice nábojové bilance analogická rovnici (4.3):



Zbylé rovnice vycházejí z Guldbergova-Waagova zákona podle rovnice (4.5) a odpovídají definicím rovnovážných konstant  $K_w$  (2.9) pro disociaci vody a  $K_2$  (2.7) rovnice (2.3).

Výsledná speciace roztoku o  $[\text{Ca}_{\text{tot}}] = 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$  a  $[\text{C}_{\text{tot}}] = 1,95 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$  za 25 °C a 1 bar, který svým složením odpovídá přírodním alkalickým vodám, je uvedena v tab. 4.2. Převažující karbonátovou specií v tomto roztoku je  $\text{HCO}_3^-$  a tvoří přibližně 98,78 %  $[\text{C}_{\text{tot}}]$ ; podíl  $\text{CO}_3^{2-}$  je roven zbylým 1,22 %  $[\text{C}_{\text{tot}}]$ . Hodnota pH roztoku, vypočtená z rovnovážné koncentrace  $\text{H}^+$ , je rovna 8,42. Stupeň saturace kalcitu v roztoku,  $Q_{\text{cc}}$ , vyjádřený aktivitou kalcitu,  $a_{\text{cc}}$ , je definován:

$$a_{\text{cc}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{cc}}} \quad (4.15)$$

a roven 0,07. Jedná se o roztok kalcitem nenasycený. S klesající hodnotou  $[\text{C}_{\text{tot}}]$  za konstantní  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]$  roste pH a klesá koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  na úkor  $\text{CO}_3^{2-}$ . Při uvažované molalitě Ca a zvyšování  $[\text{C}_{\text{tot}}]$  na dvojnásobek  $[\text{Ca}_{\text{tot}}]$  a výše, klesá výsledné pH pod 6,35 a koncentrace  $\text{H}_2\text{CO}_3$  roste a převažuje nad  $\text{HCO}_3^-$ .

**Tab. 4.2.** Příklad speciace nenasyceného vodného roztoku  $\text{CaCO}_3$  za 25 °C, 1 bar,  $[\text{Ca}_{\text{tot}}] = 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  a  $[\text{C}_{\text{tot}}] = 1,95 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ .

Specie	Molální koncentrace (mol kg <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	3,80 × 10 <sup>-9</sup>
OH <sup>-</sup>	2,63 × 10 <sup>-6</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,00 × 10 <sup>-4</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,93 × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,37 × 10 <sup>-6</sup>
pH	8,42

### 4.3.2. Speciace nenasyceného vodného roztoku CaCO<sub>3</sub> v závislosti na parciálním tlaku CO<sub>2</sub>

Speciace v nenasyceném vodném roztoku CaCO<sub>3</sub> v rovnováze s prostředím charakterizovaným parciálním tlakem CO<sub>2</sub> představuje modelový případ, kdy povrchové vodní systémy jsou v přímém kontaktu s atmosférou a kde není přítomen kalcit. Specie přítomné v roztoku jsou: Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> a H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq). Narozdíl od předchozího případu §(4.3.1) uvažujeme jako přítomnou specii také H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. V důsledku přidání další specie do systému se zvýší počet neznámých o jednu (koncentrace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Pro zachování náboje a bilanci Ca platí rovnice analogické rovnicím (4.3) a (4.2), kde Ca<sup>2+</sup> je jedinou specií vápníku v soustavě. Zbylé čtyři rovnice vycházejí z Guldbergova-Waagova zákona podle rovnice (4.5) a zahrnují: (i) disociaci vody s rovnovážnou konstantou  $K_w$  (rovnice (2.10)); (ii) rozpouštění plynného CO<sub>2</sub> ve vodě podle reakce (2.1) s rovnovážnou konstantou  $K_0$ ; (iii) první a druhá disociace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (rovnice (2.4), (2.5)) s rovnovážnými konstantami  $K_1$  a  $K_2$ . Vstupními volitelnými parametry tohoto výpočetního algoritmu je celková molalita vápníku,  $[Ca_{tot}]$  a parciální tlak CO<sub>2</sub>,  $pCO_2$ .

V tabulce 4.3 jsou uvedeny hodnoty speciace vodného roztoku při parciálním tlaku CO<sub>2</sub> v rozmezí 10<sup>-2</sup> až 10<sup>-9</sup> a  $[Ca_{tot}] = 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup> (srov. obr. (2.3)). Za atmosférického  $pCO_2$  jsou dominantními uhlíkovými speciemi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, přičemž HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> tvoří asi 62 %  $[C_{tot}]$ . Koncentrace CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> přitom představuje přibližně 0,01 %  $[C_{tot}]$ . S poklesem parciálního tlaku klesá lineárně koncentrace kyseliny uhličitě (rovnice (2.1)), klesá i koncentrace HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (při  $pCO_2 = 10^{-9}$  bar je o více než 2 řády nižší než za atmosférického  $pCO_2$ ). Koncentrace CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> při poklesu  $pCO_2$  roste až do  $pCO_2$  v rozmezí přibližně 10<sup>-6</sup> až 10<sup>-7</sup> bar, kde je rovna zhruba 10<sup>-6,4</sup> mol kg<sup>-1</sup>. Při  $pCO_2 < 7$  bar koncentrace CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> klesá. Při  $pCO_2 > 3,5$  je dominantní uhlíkovou specií kyselina uhličitá a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, koncentrace CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> je zanedbatelná. Hodnota pH v daném rozmezí parciálních tlaků CO<sub>2</sub> roste z 5,17 při  $pCO_2 = 10^{-9}$  bar na 9,3 při  $pCO_2 = 10^{-2}$ . Aktivita kalcitu,  $a_{cc}$ , v rozmezí  $pCO_2$  10<sup>-2</sup> až 10<sup>-6</sup> roste z  $5,6 \times 10^{-7}$  na  $1,2 \times 10^{-3}$ , s dalším poklesem  $pCO_2$  klesá na hodnotu  $1,1 \times 10^{-5}$  pro  $pCO_2 = 10^{-9}$ .

**Tab. 4.3.** Výsledky speciace vodného roztoku nenasyčeného CaCO<sub>3</sub> parciálního tlaku CO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub>, v rozmezí 10<sup>-2</sup> až 10<sup>-9</sup>, [Ca<sub>tot</sub>] = 10<sup>-5</sup> mol kg<sup>-1</sup>.

log pCO <sub>2</sub>	-2,00	-3,00	-4,00	-5,00	-6,00	-7,00	-8,00	-9,00
log [H <sup>+</sup> ]	-5,17	-6,07	-7,05	-8,02	-8,84	-9,22	-9,29	-9,30
log [OH <sup>-</sup> ]	-8,83	-7,93	-6,95	-5,98	-5,16	-4,78	-4,71	-4,70
log [Ca <sup>2+</sup> ]	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00
log [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	-4,57	-4,68	-4,70	-4,73	-4,91	-5,53	-6,46	-7,45
log [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	-9,73	-8,94	-7,98	-7,03	-6,40	-6,64	-7,49	-8,48
log [H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	-3,40	-4,40	-5,40	-6,40	-7,40	-8,40	-9,40	-10,40

### 4.3.3. Speciace při kongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě uzavřené vůči CO<sub>2</sub>

Rozpouštění CaCO<sub>3</sub> v soustavě uzavřené vůči CO<sub>2</sub> je děj typický pro vodou saturovaná prostředí hlubších částí půd a porézních, propustných horninových poloh, které jsou v kontaktu se zdrojem CaCO<sub>3</sub>, nejčastěji s karbonátovými horninami. Izolovanost soustavy od výměny s atmosférickým (okolním) CO<sub>2</sub> omezuje rozpustnost kalcitu pouze na kongruentní rozpouštění. V roztoku saturovaném CaCO<sub>3</sub> jsou přítomny specie: Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> (Langmuir, 1997). Díky rozpouštění pevné fáze v roztoku se v tomto případě jedná o heterogenní rovnováhu. Systém nelineárních rovnic zahrnuje: (i) zákon zachování náboje; (ii) zákony působení hmoty popisující disociaci vody, první a druhou disociaci kyseliny uhličitě (4.3) a rozpouštění pevné fáze podle rovnice:

$$K_{cc} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], \quad (4.16)$$

kde  $K_{cc}$  je součin rozpustnosti kalcitu; (iii) zákona zachování hmoty vyjadřující stechiometrii kalcitu  $[\text{Ca}_{\text{tot}}] = [\text{C}_{\text{tot}}]$ . Příklad kromě počátečního odhadu nemá žádný volitelný vstupní parametr.

V tab. 4.4 jsou uvedeny výsledky speciace kalcitu v soustavě uzavřené vůči CO<sub>2</sub>. Výsledné pH je rovno 9,94.

**Tab 4.4.** Vzorová speciace při kongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě uzavřené vůči CO<sub>2</sub>.

Specie	Molální koncentrace (mol kg <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	$1,1388 \times 10^{-10}$
OH <sup>-</sup>	$8,7808 \times 10^{-5}$
Ca <sup>2+</sup>	$1,2385 \times 10^{-4}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$8,7764 \times 10^{-5}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$3,6066 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$2,2360 \times 10^{-8}$

#### 4.3.4. Speciace při inkongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě otevřené vůči CO<sub>2</sub> v závislosti na pCO<sub>2</sub>

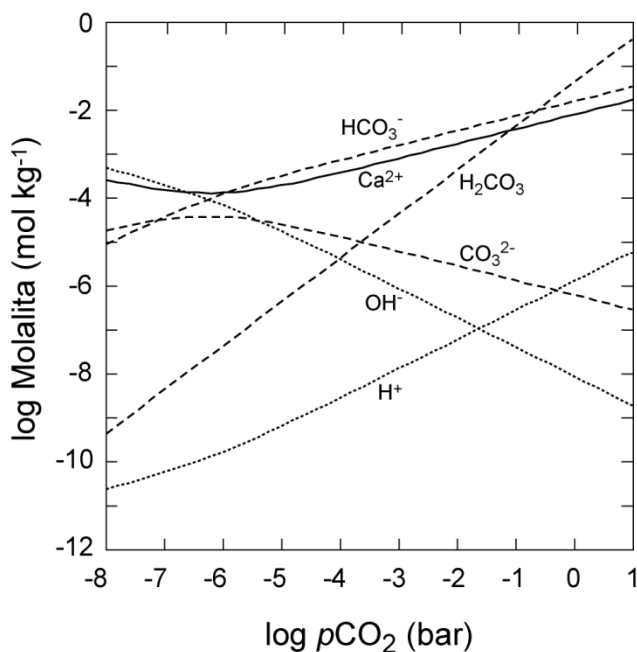
Zde budeme ilustrovat rozpouštění kalcitu ve vodném roztoku v otevřeném systému v rovnováze s vnějším parciálním tlakem CO<sub>2</sub>. Kalcit se bude rozpouštět převážně inkongruentně a bude v roztoku v jiných stechiometrických poměrech než určuje jeho chemický vzorec. Takové podmínky jsou typické např. pro krasové oblasti nebo pro přípovrchové půdní a horninové systémy, které jsou v kontaktu s atmosférou a zdrojem CaCO<sub>3</sub>, popř. pro hydrotermální fluidní fázi s CO<sub>2</sub>. V roztoku uvažujeme šest specií: Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>. Speciace v roztoku je popsána nábojovou bilancí podle rovnice (4.3) a pěti rovnicemi vycházejícími z Guldbergova-Waagova zákona: disociace vody; první a druhá disociace kyseliny uhličitě; rozpustnost CO<sub>2</sub>(g) ve vodě podle reakce (2.1); součin rozpustnosti kalcitu (rovnice (4.16)).

Tab. 4.5 představuje vzorovou speciaci roztoku v soustavě otevřené vůči CO<sub>2</sub> za atmosférického parciálního tlaku CO<sub>2</sub>. Hodnota pH dosahuje 8,26. Speciace roztoku saturovaného CaCO<sub>3</sub> v soustavě otevřené vůči CO<sub>2</sub> jako funkce pCO<sub>2</sub> je znázorněna na obr. 4.1, kde pCO<sub>2</sub> nabývá hodnot v rozmezí od 10<sup>-8</sup> do 10<sup>1</sup> bar. S rostoucím pCO<sub>2</sub> až do 10<sup>-6</sup> bar klesá koncentrace Ca<sup>2+</sup> v roztoku. Následně se trend obrací a [Ca<sup>2+</sup>] roste o více než dva řády až do pCO<sub>2</sub> = 10 bar. Téměř inverzní trend vůči [Ca<sup>2+</sup>] vykazuje koncentrace CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Tento efekt je dán rovnováhou (4.16). Koncentrace HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> roste v celém rozmezí studovaných pCO<sub>2</sub>. Při pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar se rovná koncentraci Ca<sup>2+</sup> a s dalším růstem parciálního tlaku CO<sub>2</sub> roste

**Tab. 4.5.** Speciace při inkongruentním rozpouštění kalcitu v soustavě otevřené vůči CO<sub>2</sub> za atmosférického tlaku  $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ .

Specie	Molální koncentrace (mol kg <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	$5,5461 \times 10^{-9}$
OH <sup>-</sup>	$1,8031 \times 10^{-6}$
Ca <sup>2+</sup>	$5,1924 \times 10^{-4}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,0195 \times 10^{-3}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$8,6027 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2649 \times 10^{-5}$

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] na úkor [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. Specie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> je významná v celém rozmezí zde uvažovaných parciálních tlaků CO<sub>2</sub>. Koncentrace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> je nepřímo úměrná  $p\text{CO}_2$  a s jeho růstem roste lineárně (v logaritmických škálách). Zatímco při nízkých  $p\text{CO}_2$  je [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] zanedbatelná, vzroste na studovaném rozmezí parciálních tlaků CO<sub>2</sub> o zhruba devět řádů a při  $p\text{CO}_2 > 10^{-0,6}$  se stává dominantní specíí soustavy.



**Obr. 4.1.** Speciace roztoku saturovaného CaCO<sub>3</sub> v závislosti na  $p\text{CO}_2$  při 25 °C, 1 bar.

#### 4.3.5. Modelování speciace v hydrotermálních roztocích soustavy

##### $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{C}^{4+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{H}^+$ za vysokých teplot a tlaků

Pro výpočet speciace v závislosti na teplotně tlakových podmínkách a posouzení chování hydrotermálních roztoků v horninovém prostředí zde budou diskutovány dva modelové případy. První představuje výstup fluidní fáze podél isentropy, druhý případ reprezentuje výzdvih fluidní fáze podél geotermie. V obou případech budeme uvažovat specie:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ . Systém tedy musí zahrnovat 8 rovnic. Je třeba sestavit rovnici na zachování elektroneutality soustavy ze zákona zachování náboje podle rovnice (4.3) a rovnici vyplývající ze zákona zachování hmoty (rovnice (4.2)). Zbýlých šest rovnic ve tvaru rovnovážných konstant podle Guldbergova-Waagova zákona (4.5) popisuje: (i) první a druhou disociaci kyseliny uhličitě podle rovnic (2.4) a (2.5); (ii) disociaci vody podle rovnovážné konstanty  $K_w$  (rovnice (2.9)); (iii) rozpouštění kalcitu podle rovnice (4.16); (iv) vznik komplexních sloučenin  $\text{CaHCO}_3^+$  a  $\text{CaCO}_3(\text{aq})$  podle rovnic (2.22) a (2.23). Rovnovážné konstanty těchto reakcí byly vypočítány pomocí kódu SUPCRT (Johnson et al., 1992; Oelkers et al., 1995) a jsou pro oba případy uvedeny v tabulkách 4.6 a 4.8.

Isentropický tok fluidní fáze  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{C}^{4+}$  -  $\text{O}^{2-}$  -  $\text{H}^+$  byl počítán pro rozmezí tlaků 100 až 300 bar, což odpovídá rozmezí hloubek přibližně 0,3-1 km. Soustava je uzavřená vůči  $\text{CO}_2$ . Teplota fluidní fáze se během výstupu téměř nemění; při tlaku 300 bar je rovná 300 °C a během výstupu dojde k ochlazení o méně než 8 °C. Tento pokles teploty odpovídá spotřebě energie při práci nutné k objemové změně fluidní fáze dané změnou tlaku v soustavě.

**Tab. 4.6.** Použité rovnovážné konstanty v logaritmické škále pro isentropický tok fluidní fáze

Tlak (bar)	Teplota (°C)	$K_{cc}$	$K_w$	$K_1$	$K_2$	$K_{\text{CaCO}_3}$	$K_{\text{CaHCO}_3^+}$
300	300	-13,11	-11,07	-8,32	-11,19	6,99	3,61
250	298,2	-13,17	-11,11	-8,33	-11,22	7,05	3,63
200	296,4	-13,24	-11,15	-8,35	-11,26	7,10	3,65
150	294,5	-13,30	-11,19	-8,36	-11,29	7,16	3,66
100	292,6	-13,37	-11,24	-8,38	-11,33	7,21	3,68

Molální koncentrace všech specií v roztoku jsou uvedeny v tabulce (4.7) a při poklesu tlaku při výstupu fluidní fáze zůstávají téměř konstantní (obr. 4.2a). Hodnota pH roztoku klesá ze 7,36 na 7,29 (obr. 4.2b). Nejvýznamnější specií roztoku je  $\text{OH}^-$ . Celková alkalinita roztoku je

tvořena z 96 % hydroxydovými anionty a s výstupem fluidní fáze klesá z  $1,71 \times 10^{-4}$  na  $1,37 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>. Koncentrace H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tvoří téměř 91,5 % celkové koncentrace uhlíku v roztoku a podíl HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> při výstupu fluidní fáze roste z 8,52 na 8,6 % [C<sub>tot</sub>] na úkor H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Všechny zbývající specie uhlíku a komplexní sloučeniny CaCO<sub>3</sub>(aq) a CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> mají zanedbatelnou koncentraci. Koncentrace Ca<sup>2+</sup>, který je jedinou významnou specií Ca, klesá z  $8,56 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup> na  $6,86 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup>, a proto dochází ke srážení.

**Tab. 4.7.** Speciace hydrotermálního roztoku soustavy Ca<sup>2+</sup>-C<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-H<sup>+</sup> při výstupu podél isentropy

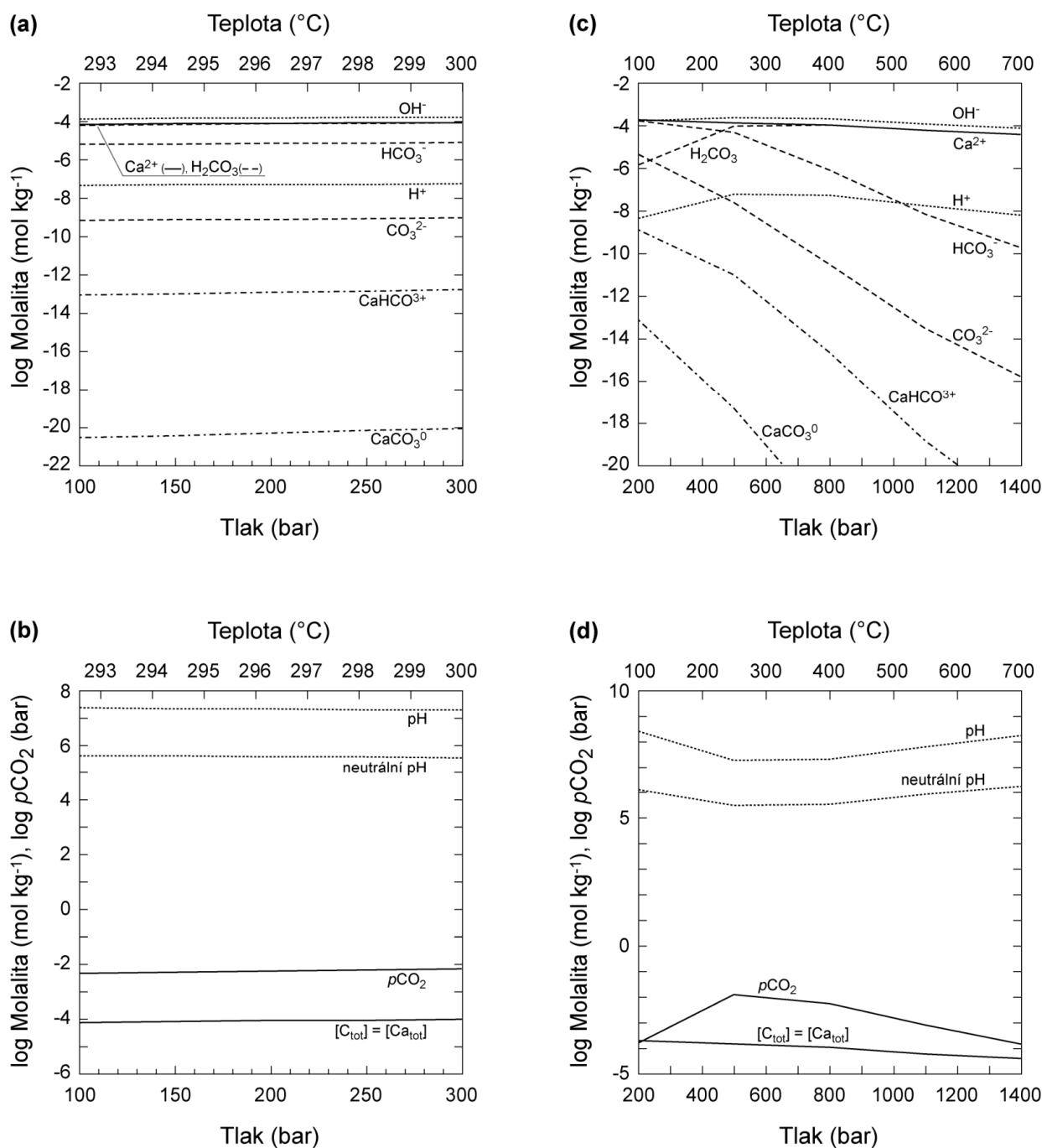
Teplota (°C)	292,6	294,5	296,4	298,2	300
Tlak (bar)	100	150	200	250	300
log [H <sup>+</sup> ]	-7,355	-7,337	-7,319	-7,302	-7,285
log [OH <sup>-</sup> ]	-3,882	-3,857	-3,833	-3,809	-3,785
log [Ca <sup>2+</sup> ]	-4,164	-4,139	-4,115	-4,091	-4,068
log [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	-5,229	-5,205	-5,182	-5,159	-5,137
log [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	-9,205	-9,163	-9,122	-9,081	-9,041
log [H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	-4,203	-4,178	-4,154	-4,130	-4,106
log [CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> ]	-20,583	-20,459	-20,339	-20,219	-20,102
log [CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]	-13,074	-13,007	-12,943	-12,880	-12,818

Koncentrace specií jsou v mol kg<sup>-1</sup>.

Vývoj speciace vodného roztoku podél geotermie ilustruje výstup fluidní fáze soustavy Ca<sup>2+</sup>-C<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-H<sup>+</sup>, proudící ze stropu kontaktní aureoly v hloubce přibližně 4-5 km směrem k povrchu. Teplotně tlakové podmínky během výstupu klesnou z 1400 bar a 700 °C na 200 bar a 100 °C a dochází k objemové kontrakci fluidní fáze. Teplota a tlak jsou lineárně závislé a odpovídají geotermálnímu gradientu 500 °C kbar<sup>-1</sup>, což je přibližně 170 °C km<sup>-1</sup>. Předpokládáme, že soustava je uzavřená vůči CO<sub>2</sub> a všechny uhlíkové specie jsou pouze produkty rozpouštění kalcitu. Výsledky výpočtu jsou uvedeny v tabulce (4.9).

**Tab. 4.8.** Použité rovnovážné konstanty v logaritmické škále pro výstup fluidní fáze soustavy podél geotermálního gradientu 500°C kbar<sup>-1</sup>.

Tlak (bar)	Teplota (°C)	K <sub>cc</sub>	K <sub>w</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	K <sub>CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup></sub>
1400	700	-20,25	-12,38	-13,57	-14,28	11,93	7,90
1100	550	-17,80	-11,76	-11,69	-13,16	10,34	6,46
800	400	-14,54	-10,98	-9,40	-11,72	7,96	4,58
500	250	-11,53	-10,91	-7,53	-10,54	5,83	2,82
200	100	-9,12	-12,19	-6,31	-9,98	4,06	1,39



**Obr. 4.2.** Speciace hydrotermálního roztoku soustavy Ca<sup>2+</sup>-C<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-H<sup>+</sup>. (a), (b) při adiabatickém výstupu z tlaku 300 bar do 100 bar při teplotách 293-300 °C; (c), (d) při ascendentním proudění z tlaku 1,4 kbar a teploty 700 °C do 0,2 kbar a 100 °C podle geotermálního gradientu 170 °C km<sup>-1</sup> v okolí svrchnokorové intruze.

Koncentrace Ca<sup>2+</sup> při výstupu fluidní fáze roste, roste tedy i rozpustnost CaCO<sub>3</sub> (obr. 4.2c; 4.3b). Za všech studovaných podmínek je Ca<sup>2+</sup> dominantní specií vápníku; tvoří >99,9 % Ca<sub>tot</sub>. Hodnota pH v roztoku klesá z 8,2 na 7,2 až do teploty 250 °C a tlaku 500 bar, poté opět mírně roste (obr. 4.2d). Specie OH<sup>-</sup> je dominantní specií soustavy během výstupu fluidní fáze až do tlaku 500 bar a teploty 250 °C a má podobné koncentrace jako Ca<sup>2+</sup>, neliší se o víc než 0,3 řádu

molality. Při teplotě 100 °C a tlaku 200 bar jsou si koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$  přibližně rovny. Při výstupu fluida podle geotermie v teplotně tlakovém rozsahu tohoto výpočtu roste celková koncentrace uhlíku,  $[\text{C}_{\text{tot}}]$  (obr. 4.2d), ale vzájemné poměry jeho specií se výrazně mění (obr. 4.2c). Do teploty 400 °C a tlaku 800 bar je dominantní specií kyselina uhličitá, tvoří >99,9 %  $\text{C}_{\text{tot}}$ ;  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  představují méně než 1 %. S dalším poklesem teplotně tlakových podmínek dochází k výraznému poklesu koncentrace  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , především na úkor  $\text{HCO}_3^-$ ; koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$  roste, ale zůstává menší než 1 %  $\text{C}_{\text{tot}}$ . Při teplotě 100 °C a tlaku 200 bar je dominantní specií uhlíku  $\text{HCO}_3^-$ ; představuje asi 96,7 %  $\text{C}_{\text{tot}}$ . Koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$  tvoří 2,6 %  $[\text{C}_{\text{tot}}]$ , koncentrace  $\text{H}_2\text{CO}_3$  je v těchto podmínkách bezvýznamná. Komplexní sloučeniny Ca jsou pro celý výpočet zanedbatelné, při výstupu fluidní fáze jejich koncentrace prudce rostou až o první desítky řádů. Alkalinita roztoku je tvořena převážně  $\text{OH}^-$  a  $\text{HCO}_3^-$  a při výstupu roztoku roste ze  $7,27 \times 10^{-5}$  na  $3,41 \times 10^{-4}$  mol  $\text{kg}^{-1}$ .

**Tab. 4.9.** Speciace hydrotermálního roztoku soustavy  $\text{Ca}^{2+} - \text{C}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{H}^+$  při výstupu podle geotermie 500 °C kbar<sup>-1</sup>.

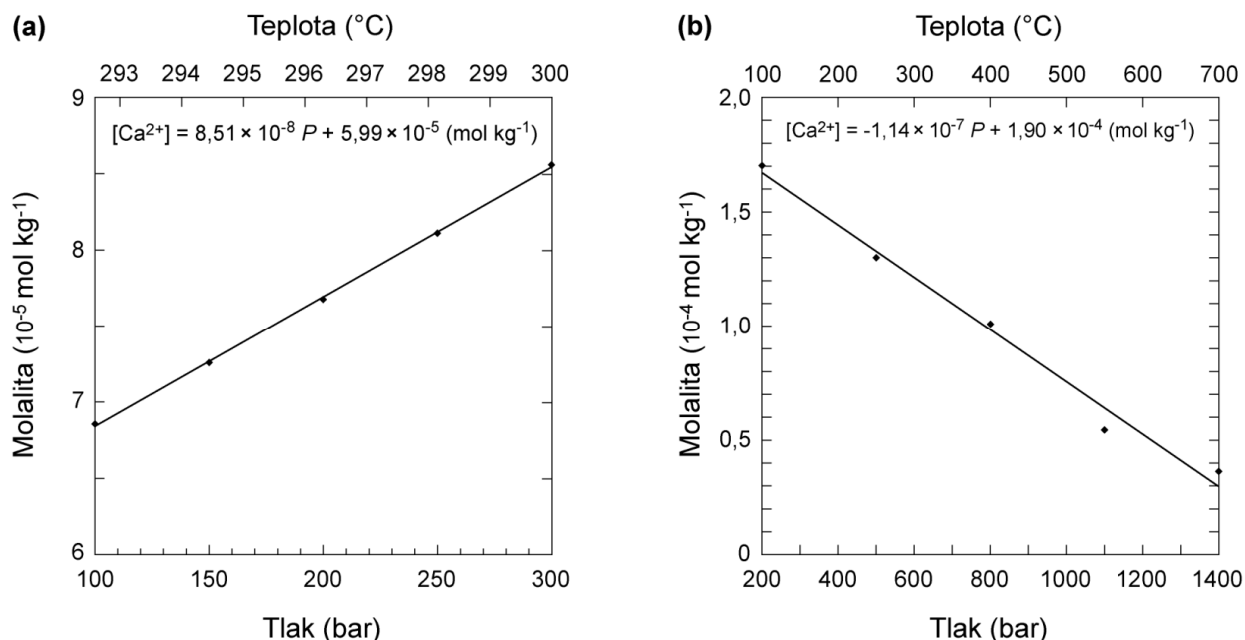
Teplota (°C)	100	250	400	550	700
Tlak (bar)	200	500	800	1100	1400
log $[\text{H}^+]$	-8,412	-7,243	-7,288	-7,793	-8,242
log $[\text{OH}^-]$	-3,777	-3,666	-3,697	-3,963	-4,139
log $[\text{Ca}^{2+}]$	-3,769	-3,886	-3,996	-4,264	-4,440
log $[\text{HCO}_3^-]$	-3,784	-4,355	-6,111	-8,166	-9,767
log $[\text{CO}_3^{2-}]$	-5,356	-7,647	-10,545	-13,535	-15,807
log $[\text{H}_2\text{CO}_3]$	-5,889	-4,067	-3,999	-4,264	-4,440
log $[\text{CaCO}_3^0]$	-13,188	-17,368	-22,505	-28,142	-32,177
log $[\text{CaHCO}_3^+]$	-8,943	-11,062	-14,689	-18,887	-22,110

Koncentrace specií jsou v mol  $\text{kg}^{-1}$ .

Dominantní specií uhlíku je v průběhu téměř celého výpočtu pro oba modelové případy kyselina uhličitá. Výjimkou jsou teplotně tlakové podmínky pod 250°C a 500 bar při výstupu fluidní fáze podél geotermie, kde je dominantní specií uhlíku  $\text{HCO}_3^-$ . Komplexy  $\text{CaCO}_3^0$  a  $\text{CaHCO}_3^+$  jsou pro všechny teplotně tlakové podmínky výpočtu zanedbatelné.

Na rozdíl od případu isentropického toku, výstup fluidní fáze podél geotermie neumožňuje, díky retrogradní rozpustnosti, srážení kalcitu z roztoku. Závislost koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  na teplotně tlakových podmínkách je u obou případů zhruba lineární (obr. 4.3). Při isentropickém toku 1 kg hydrotermálního roztoku soustavy  $\text{Ca}^{2+} - \text{C}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{H}^+$  za teplotně tlakových podmínek tohoto

případu dojde k vysrážení přibližně 0,8521 mg kalcitu na každých 100 bar. Výstup podél geotermny v daných teplotně tlakových podmínkách způsobuje rozpuštění zhruba  $1,146 \times 10^{-3}$  g kalcitu z 1 kg hydrotermálního roztoku soustavy  $\text{Ca}^{2+}\text{-C}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-H}^+$ .



**Obr. 4.3.** Rozpustnost kalcitu v hydrotermálním roztoku soustavy  $\text{Ca}^{2+}\text{-C}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-H}^+$ . (a) při adiabatickém výstupu z tlaku 300 bar do 100 bar při teplotách 293-300 °C; (b) při ascendentním proudění z tlaku 1,4 kbar a teploty 700 °C do 0,2 kbar a 100 °C podle geotermálního gradientu 170 °C  $\text{km}^{-1}$  v okolí svrchnokorové intruze.

Použití numerického modelování speciace v hydrotermálních roztocích představuje, vzhledem ke své nízké náročnosti, vhodnou alternativu při nedostatku experimentálních dat v zájmových podmínkách. Umožňuje také predikovat chování těchto roztoků v různých geologických prostředích a v závislosti na řadě fyzikálních či chemických parametrů. Konvergence metody byla ve všech případech poměrně rychlá, řádově v prvních desítkách iterací. Kromě případu (4.3.1) bylo u všech ostatních případů nutná podrelaxace metody podle rovnice (4.11). Citlivost na počáteční odhad se u jednotlivých výpočtů velmi lišila, vysoká byla zejména u případů v §(4.3.5).

## 5. Závěr

Chování karbonátů ve vodných roztocích má zásadní význam pro pochopení globálního cyklu uhlíku a interakcí mezi hydrosférou a dalšími geosférami. Rozpustnost kalcitu ve vodě, příp. smíšené H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluidní fázi byla studována za širokého rozpětí teplot a tlaků, od standardních podmínek do 800 °C a 16 kbar. Chování karbonátů je ovlivněno dvěma hlavními faktory: (i) homogenními rovnovahami mezi větším počtem specií, a (ii) parciálním tlakem CO<sub>2</sub>, který může být nezávislou proměnnou. V roztocích karbonátů se vyskytují specie, které vznikají postupnou disociací kyseliny uhličitě, např. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, disociací hydroxidu vápenatého, např. CaOH<sup>+</sup> a asociací mezi kladně a záporně nabitými složkami, např. CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> a CaCO<sub>3</sub>.

Rozpustnost CO<sub>2</sub> ve vodě se řídí Henryho zákonem a za konstantního tlaku s rostoucí teplotou klesá. Do roztoku přechází oxid uhličitý ve formě hydratované specie, konvenčně označované jako kyselina uhličitá. Míra disociace kyseliny uhličitě je nízká, v rozmezí neutrálního pH (6,35-10,33) převažuje HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, zatímco v zásaditých podmínkách (pH > 10,33) se uplatňuje CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Protože CO<sub>2</sub> je součástí rovnováhy rozpustnosti kalcitu, jeho rozpustnost s rostoucím parciálním tlakem CO<sub>2</sub> zpravidla klesá. Při rozpouštění kalcitu v čisté vodě uzavřené vůči vnějšímu, např. atmosférickému oxidu uhličitému se vytváří mírně zásaditý roztok, ve kterém převažují Ca<sup>2+</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Naopak při rozpouštění kalcitu v otevřené soustavě posouvá parciální tlak CO<sub>2</sub> speciaci směrem k HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a úměrně tomu se povaha roztoku mění ze zásaditého na neutrální, příp. kyselý. Ve vodných roztocích reaguje Ca<sup>2+</sup> s karbonátovými speciemi za vzniku karbonátových komplexů, např. CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> a CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Jejich koncentrace je v širokém rozmezí teplotně tlakových podmínek zanedbatelná a Ca<sup>2+</sup> zůstává dominantní specií, která určuje celkovou rozpustnost vápníku. Nejasným zůstává význam specie CaOH<sup>+</sup>.

Rozpustnost kalcitu ve vodných roztocích byla studována experimentálně v širokém rozmezí teplot a do tlaků až do 800 °C a 16 kbar. V rovnováze s atmosférou a podél křivky koexistence vody a vodní páry až do teploty 350 °C a tlaku 200 bar rozpustnost kalcitu klesá. Zatím není možné posoudit, zda-li se jedná o skutečnou retrogradní rozpustnost nebo o vliv rostoucího parciálního tlaku CO<sub>2</sub> daného rovnovahou se vzduchem. S rostoucím tlakem za konstantní teploty roste rozpustnost kalcitu ve všech známých podmínkách.

Experimentálních dat o rozpustnosti kalcitu za vysokých teplot (350-800 °C) a tlaků (1-16 kbar) je podstatně méně a na základě termodynamického modelování dochází k asociaci karbonátových aniontů na neutrální kyselinu uhličitou. Při tlaku 1-2 kbar a teplotách do 600 °C

je izobarická rozpustnost kalcitu v čisté vodě a v systému CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O retrogradní. Růst molárního zlomku CO<sub>2</sub> ve fluidní fázi za konstantní teploty a tlaku způsobuje nejprve nárůst a s dalším přidáváním CO<sub>2</sub> pokles rozpustnosti kalcitu. Tento vliv může být mj. podpořen klesající aktivitou H<sub>2</sub>O. Při tlacích 6-16 kbar a teplotách 500-800 °C je naopak izobarická rozpustnost kalcitu progradní. Na základě experimentálních dat byl uvažován tok toku fluid podél geotermálních gradientů 20 a 7 °C km<sup>-1</sup> se zjištěním, že se retrogradní rozpustnost neprojevuje ani za nízkých teplot a tlaků, a při ochlazování dochází ke krystalizaci kalcitu.

Termodynamická data pro kalcit a vodné specie umožňují zjistit jeho chování v různých modelových geologických situacích. Řešení představuje soustavu nelineárních rovnic, která pocházejí ze zákonů zachování a působení hmot a je implementováno Newtonovou-Raphsonovou metodou. V prvním případě byl vyhodnocován adiabatický výstup fluidní fáze o původní teplotě 300 °C z hloubky ~1 km do 0,3 km (300 až 100 bar). Koncentrace [Ca<sub>tot</sub>] mírně klesá z 8,55 na 6,85 × 10<sup>-5</sup> mol kg<sup>-1</sup>, tj. z 1 kg hydrotermálního roztoku se vysráží přibližně 8,52 × 10<sup>-4</sup> g kalcitu na každých 100 bar poklesu tlaku. Výstup fluidní fáze podél geotermálního gradientu 170 °C km<sup>-1</sup>, např. ve stropu plutonu umístěného do hloubky přibližně 4-5 km při teplotě 700 °C ukazuje, že s klesající teplotou a tlakem roste při saturaci kalcitu koncentrace Ca<sup>2+</sup> v roztoku, tj. rozpustnost je retrogradní, a při výstupu a chladnutí fluidní fáze ke srážení kalcitu nedochází.

Tato práce kriticky hodnotí dosavadní experimentální pozorování o rozpustnosti kalcitu a speciaci karbonátů v hydrotermálních roztocích. Termodynamické modelování umožňuje jejich aplikaci na vybrané geologické situace, ale zároveň naznačuje, že fyzikálně chemické vlastnosti vodných specií zatím ještě nepřesně charakterizují rozpustnost v případě retrogradních efektů nebo přítomnosti CO<sub>2</sub> jako další složky rozpouštědla. Získané výsledky mají využití pro reaktivní tok v hydrotermálních a geotermálních systémech, při látkovém přenosu v magmaticko-hydrotermálních soustavách i při ukládání CO<sub>2</sub> do horninového prostředí.

## 6. Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala svému školiteli, Davidu Dolejšovi, za trpělivost, cenné rady a vedení této práce. Za všeobecnou podporu a podnětné diskuze patří můj dík také mému příteli, Vašíkovi Špillarovi. V neposlední řadě děkuji své rodině a svým přátelům, zejména Jakobovi Vodičkovi, Kateřině Schlöglvé, své sestře Katce a spolužákům za to, že mě drželi během psaní nad vodou.

## 7. Seznam literatury

- Albarède F. (1995): Introduction to Geochemical Modeling, Cambridge University Press, Cambridge, 543 str.
- Anderson G. M., Castet S., Schott J., Mesmer R. E. (1991): The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1769–79.
- Anderson G. M. (2005): Thermodynamics of Natural Systems, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge, 648 str.
- Anderson G. M., Castet S., Schott J., Mesmer R. E. (1991): The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1769–79.
- Audétat A., Pettke T., Dolejš D. (2004): Magmatic anhydrite and calcite in the ore-forming quartz-monzodiorite magma at Santa Rita, New Mexico (USA): genetic constraints on porphyry-Cu mineralization. *Lithos* 72, 147-161.
- Bebout G. E. (1995): The impact of subduction-zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling. *Chemical Geology* 126, 191-218.
- Blundy J., Cashman K. V., Rust A., Witham F. (2010): A case for CO<sub>2</sub>-rich arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 290, 289-301.
- Caciagli N. C. a Manning C. E. (2003): The solubility of calcite in water at 5–16 kbar and 500–800 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 275–85.
- Coto B., Martos C., Peña J. L., Rodríguez R., Pastor G. (2012): Effects in the solubility of CaCO<sub>3</sub>: Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria* 324, 1–7.
- Berendsen P. (1971): The solubility of calcite in carbon dioxide-water solutions, from 100 to 300 °C, 100 to 1000 bars, and 0 to 10 weight per cent CO<sub>2</sub>, and geologic applications. Ph. D. dissertation, University of California, Riverside.
- De Visscher A. a Vanderdeelen J. (2012): IUPAC-NIST Solubility Data Series. 95. Alkaline Earth Carbonates in Aqueous Systems. Part 2. Ca. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4, 023105-1-023105-137.
- Deines P. (2002): The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth Science Reviews* 58, 247-278.

- Demeny A., Dallai L., Frezzotti M. L., Vennemann T. W., Embey-Isztin A., Dobosi G., Nagy G. (2010): Origin of CO<sub>2</sub> and carbonate veins in mantle-derived xenoliths in the Pannonian Basin. *Lithos* 117, 172-182.
- Dolejš D. a Manning C. (2010): Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: theory, calibration and application to model fluid-flow systems. *Geofluids* 10, 20–40.
- Dorange G., Marchang A., Le Guyader M., (1990): Calcite solubility product and dissociation constants of bicarbinatocalcium and calcium carbonate between 5 and 75 °C. *Revue des Sciences de l'Eau* 3, 261-275.
- Ellis A. J. (1959): The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *American Journal of Science* 257, 354–365.
- Ellis A. J. (1963): Solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. *American Journal of Science* 261, 259–267.
- Fein J. B. a Walther J. V. (1987): Calcite solubility in supercritical CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1665-1673.
- Fein J. B. a Walther J. V. (1989): Calcite solubility and speciation in supercritical sodium chloride-hydrogen chloride aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103, 317-24.
- Frear G. L., Johnston J. (1929): Solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°. *Journal of the American Chemical Society* 51, 2082-93.
- Goldberg D. S., Takahashi T., Slange A. L. (2008): Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. *Proceedings of the National Academy of Science* 105, 9920–9925.
- Gorman P. J., Kerrick M. D., Connolly J.A.D. (2006): Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7, 1-21.
- Harned H. S. and Scholes S. R., Jr. (1941): The ionization constant of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> from 0 to 50 °C. *Journal of American Chemical Society* 63, 1706-1709.
- Johnston J. (1915): Solubility product constants of calcium and magnesium carbonates. *Journal of the American Chemical Society* 37, 2001-20.
- Kerrick M. D. a Connolly J. A. D. (2001): Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature* 41, 193-196.
- Langmuir D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 600 str.
- MacDonald R. W., North, N. A. (1974): Effect of pressure on the solubility of calcium carbonate, calcium fluoride, and strontium sulfate in water. *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 3181-6.

- Malinin S. D., Kanukov A. B. (1971): Solubility of calcite in homogeneous H<sub>2</sub>O–NaCl–CO<sub>2</sub> systems in 200–600 °C temperature interval. *Geochemistry International* 8, 668–679.
- Manning C. E., Shock E. L., Sverjensky D. A. (2013): The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: Experimental and theoretical constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75, 109-148.
- Martinez I., Sanchez-Valle C., Daniel I., Reynard B. (2004): High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of carbonate ions in aqueous solution. *Chemical Geology* 207, 47-58.
- Miller J. P. (1952): A portion of the system calcium carbonate–carbon dioxide–water, with geological implications. *American Journal of Science* 250, 161–208.
- Millero F. J. (1979): The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1651-1661.
- Millero F. J. a Berner R. A. (1971): Effect of pressure on carbonate equilibria in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1072, 92-98.
- Millero F. J., Milne P. J., Thurmond V. L. (1984): The solubility of calcite, strontianite and witherite in NaCl solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1141-1143.
- Misra K. C. (2012): Introduction to Geochemistry: Principles and applications. Wiley-Blackwell, Hoboken, 452 str.
- Morey G. W. (1962): The action of water on calcite, magnesite and dolomite. *American Mineralogist* 47, 1456–1460.
- Nordstrom D. K., Plummer L. N., Langmuir D., Busenberg E. (1990): Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. *Chemical modeling of aqueous systems II: American Chemical Society Symposium Series* 416, 398-413.
- Oppenheimer C. (2003): Volcanic degassing. *In: The Crust, 3: Treatise on Geochemistry*. Rudnick R. L., Holland H. D., Turekian K. K. (eds) Elsevier-Pergamon, Oxford, 123-166.
- Plummer L. N., Busenberg E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O solutions between 0 °C and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1011–1040.
- Pool K. H., Raney P. J., Shannon D. W. (1987): Calcite solubility in simulated geothermal brines. DOE Report DE87 006589. Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, 38 str.
- Read A. J. (1975): The first ionization constant of carbonic acid from 25 °C to 250 °C and to 2000 bar. *Journal of Solution Chemistry* 4, 53-70.
- Rimstidt D. J. (1997): Gangue mineral transport and deposition. *In: Barnes H. L. (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, John Wiley & Sons, str. 487-516.

- Roedder E. (1965): Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. *American Mineralogist* 50, 1746-1782.
- Roy R. N., Roy L. N., Vogel K. M., Porter-Moore C., Pearson T., Good C. E., Millero F. J., Campbell D. M. (1993): The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry* 44,249-267.
- Sass E., Morse J. W., Millero F. J. (1983): Dependence of the values of calcite and aragonite thermodynamic solubility products on ionic models. *American Journal of Science* 283, 218–229.
- Segnit E. R., Holland H. D., Biscardi C. J. (1962): The solubility of calcite in aqueous solutions—I. The solubility of calcite in water between 75 °C and 200 °C at CO<sub>2</sub> pressures up to 60 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, 1301–1331.
- Sharp W. E., Kennedy G. C. (1965): The system CaO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O in the two-phase region calcite + aqueous solution. *Journal of Geology* 73, 391–403.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., Sverjensky D. A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 907-950.
- Sirbescu M. L. C., Nabelek P. I. (2003): Crystallization conditions and evolution of magmatic fluids in the Harney Peak Granite and associated pegmatites, Black Hills, South Dakota—evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2443-2465.
- Strand S. E. a Benford G. (2009): Ocean Sequestration of Crop Residue Carbon: Recycling Fossil Fuel Carbon Back To Deep Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 1000-1007.
- Victor D. C. (1998): Strategies for Cutting Carbon, *Nature* 395, 8837-8839.
- Wallace P. J. (2005): Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140, 217-240.
- Walther J. V. a Long M. I. (1986): Experimental determination of calcite solubilities in supercritical H<sub>2</sub>O. *Fifth International Symposium on Water–rock interaction* 5, 609–611.
- Weyl P. K. (1959): The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 17, 214–225.
- Wolf M., Breitkopf O., Puk R. (1989): Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10 and 60 °C and at CO<sub>2</sub> partial pressures of about 1 kPa. *Chemical Geology* 76, 291–301.