

文章编号: 1000-0550(2004)02-0288-07

喀斯特地区瀑布效应产生的自然水软化过程

章典¹ Mervyn Peart¹ 师长兴² 张英俊³ 朱安³ 程星³

1(香港大学地理系 香港)

2(中国科学院地理科学与资源研究所 北京 100101)

3(贵州师范大学地理系 贵阳 550000)

摘要 在喀斯特地区,水流过瀑布后硬度会发生降低,这种现象一般称为瀑布效应,其中包括汽化,射流和低压作用。瀑布效应会引起两种河水物理性质的变化,即气-水界面面积和涡流的增加。为了弄清瀑布效应和这些物理性质变化是否会减少水的硬度,本研究设计并进行了一系列的试验。通过改变气-水界面面积试验,发现界面面积越大,导电率降低的速率越快,由此造成 Ca^{2+} 的沉淀。利用自行设计的气泡生成器进行试验,发现有气泡发生的地方,水的硬度降低很快。试验还发现,从射流器喷出的超饱和溶液的硬度快速减小,而 pH 值增大。鸭河和滴水岩瀑布的实际观测证实,有汽化现象发生的地方,水的硬度降低很快,钙沉淀的平均速率也最高。

关键词 水软化 瀑布效应 喀斯特 水硬度

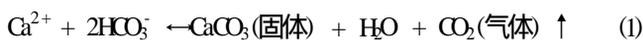
第一作者简介 章典 男 1956 年出生 博士 香港大学副教授 岩溶、地貌、水化学

中图分类号 P642.25 **文献标识码** A

1 前言

在世界范围内,特别是位于热带和亚热带的喀斯特地区,许多河流河水的硬度都很高,给这些地区的工业和家庭用水造成许多问题。这些河流河水的硬度高与河水含有大量的 CaCO_3 溶解质以及钙超饱和有关。但是,前人观察研究发现,遇到瀑布和跌水, CaCO_3 以钙的形式发生沉淀,瀑布或跌水下游,水中 CaCO_3 含量会明显降低,有时减小达 1/3,被称为水的自然软化过程。

已有研究显示,如果水中溶解二氧化碳高,碰到跌水和急流,由于水的剧烈扰动,将造成无机 CO_2 逸出,导致 CaCO_3 发生沉淀^[1~7]。钙沉淀可以用下一反应式描述:



这是一个复杂的系统,包含三个方面的化学平衡,即固相、液相和气相。通常,碳酸盐地区地下水的 CO_2 含量高于大气 CO_2 分压几倍至 100 倍,在地下可能溶解了大量的钙。一旦流出地表,由于空气中 CO_2 含量低于水中的 CO_2 含量,水中的 CO_2 逸出,导致水中的钙超饱和。理论上,这时会发生钙沉淀。但是,自然条件下,钙沉淀不会在达到超饱和状态时马上发生。室内试验和野外调查显示,只有达到某一临界点的超饱和,钙沉淀才会发生^[8~11]。产生这一现象的原因是多方面的。滞留时间短、产生新表面的自由能量太低、缺少作

为结核点的活性钙、水中含有外来离子和有机化合物等都会阻止钙沉淀发生^[9,12~14]。一般来说,只有钙含量达到超饱和点的 5 至 10 倍以上,结核障碍被突破,钙沉淀才会发生^[5,15]。事实上,喀斯特地区河流河水的钙含量总是处于超饱和,有时达饱和点的 10 倍以上,但是只有在河底坡降较陡和有裂点的地方,才会发生 CaCO_3 沉积。许多学者认为在河流的湍流段, CO_2 逸出快,钙沉淀最多^[1,5,15~17]。

前人对瀑布 CaCO_3 沉积和水的化学性质变化已经作了大量观测分析,并着重研究了水的化学演化和沉积模式^[4,16,18]。这些研究认为急流中水涌动是瀑布钙沉积的理化机制。但是,实际上瀑布水流物理性质变化的因果机理似乎要复杂的多,需要作进一步研究。

水流通过瀑布,物理性质会发生明显变化。这种变化通常被视为‘白水’现象。根据我们的观测分析,所有的瀑布都存在三个效应,‘白水’现象就是这三个效应产生的。这三个效应包括:其一,汽化效应。这是一个由于水的波动、涡流和落水吸入和捕获气体,使水中富含气泡的过程。气泡增加了气-水界面面积。其二,射流效应。瀑布的落水是一个射流过程,快速的落水会分化为许多小股流水,激溅出大量水珠和水沫,造成水-气界面大大增加。其三,低压效应。按照伯努利(Bernoulli)效应,快速落水具有较低的水压,再由 Henry 规律可知,水中的溶解气体因此会逸出,形成低压气

泡。上述效应统称瀑布效应。瀑布效应还包括急流引起水的涡动的作用。水的涡动增加了离子的有效碰撞,加速了化学反应速度,同时还减小了固-水和水-气界面扩散层的厚度,从而增大了穿过二个界面层物质交换速度。

由于瀑布效应大大增加了水-气界面面积,因此可以认为它是水流经过瀑布时水流 CaCO_3 沉积或水软化发生的原因。其物理-化学过程见图 1。本文对瀑布水软化的物理化学机制进行了室内和野外观测分析,试图对瀑布效应在水软化中的作用进行检验。由于水涡动在加速化学反应的作用已经有大量报道,这里主要探讨水-气界面面积增加的过程。

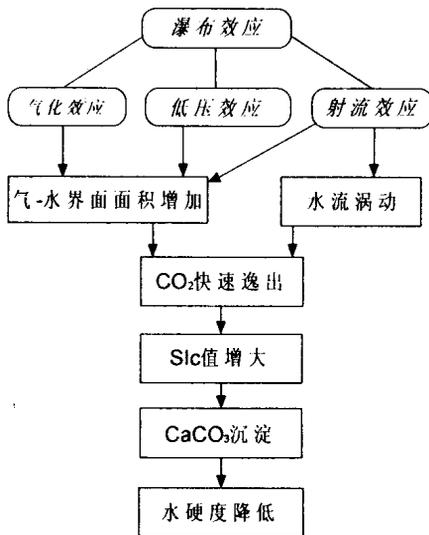


图 1 瀑布效应引发的 CaCO_3 沉积模式

Fig. 1 A model for CaCO_3 precipitation triggered by the waterfall effects

2 试验设计和方法

因为 CO_2 逸出是造成瀑布水流 CaCO_3 浓度降低的主要原因^[15,19],因此 CO_2 逸出的速率决定了水流软化的速度。我们认为 CO_2 逸出的速率受气-水界面面积的控制。为了检验是否随着气-水界面面积增加 CaCO_3 浓度减小加速,我们专门设计了一组试验。试验将钙超饱和水注入具有不同气-水界面面积的容器中,通过量测水的电导率随时间的变化以确定沉积速率,期望由此证实瀑布效应增大气-水界面面积的作用。试验中,气-水界面分四种情况(176.5 cm^2 、119.4 cm^2 、86 cm^2 和 49 cm^2),溶液体积都是 200 ml。由于 CaCO_3 浓度降低包含二个物质传输过程,即 CO_2 穿过气-水界面的传输和 CaCO_3 穿过固-水界面的传输,因此需要了解固-水界面面积变化是否影响 CaCO_3 浓度减小的速度。为

此,又对具有同样的气-水界面面积(49 cm^2),但不同的固-水界面面积(129 cm^2 和472.4 cm^2)的液体进行了一组试验。通过对比这二组试验结果,可以估计出气-水界面在自然水软化过程中的重要性。

试验第二步是模拟汽化效应。为此专门设计了气泡生成器(图 2)。用该仪器以 0.21 ~ 0.25 m^3/h 的速度将空气(p 为 $370 \times 10^{-6} \sim 420 \times 10^{-6}$)从溶液底部吹入,以汽化溶液。气泡直径为 0.2 cm (表面积为 0.1256 cm^2)。每个气泡从气泡生成器过滤网小孔上升到水面的时间为 0.2 s。在这一时间内,大约有 3 000 个气泡产生。由此,气-水界面面积增加了 376 cm^2 。原来的气-水界面面积为 163 cm^2 ,即气-水界面面积增加了约三倍。试验中,将石灰板放置于水中,由石灰板上的沉淀确定沉积速率。这些石灰板分别放置在有气泡和没有气泡的地方,通过对比两者的沉积速率确定气泡效应。用自动调温器保持温度恒定,作了二个温度条件下的试验。溶液体积为 2 000 ml。值得注意的是,因为低压效应也产生气泡,因此试验结果也可能包含低压效应。

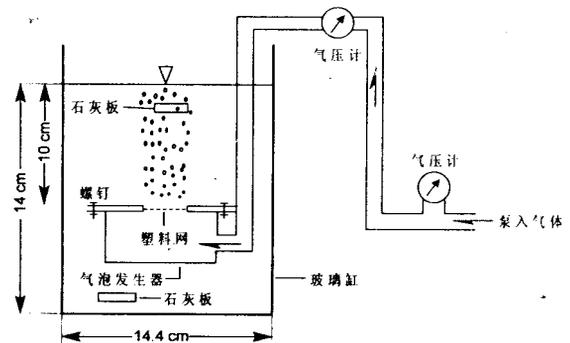


图 2 汽化试验设计

Fig. 2 Design of aeration experiment

为了模拟射流效应,我们制作了射流发生器(如图 3)。试验中,将钙超饱和水流从喷嘴中高速射出,将水流转化为水雾,水雾中有大量约 0.1 mm 直径大小的水珠。水珠的大小从照片上量取。将二个托盘分别放置在距喷嘴 0.98 m 和 1.93 m 处,收集水珠。水珠收集后,立刻量取 pH 值和电导率。

此外,我们还进行了野外试验和观测。野外汽化试验地点选择在贵阳市市郊鸭河上。试验中,将部分河水用水管引向一个水池。由于空气被吸入水管以及水管出水处发生落水,所以水流发生了汽化。我们将三组石灰板放置在河水中,用于测量钙沉积量。第一组(TP1)置于浅水河道中(23 ~ 45 cm);第二组(TP2)置于水管出口处;第三组(TP3)分二部分分别放置于水池水面下 0.1 m 和 1.9 m,如图 4。

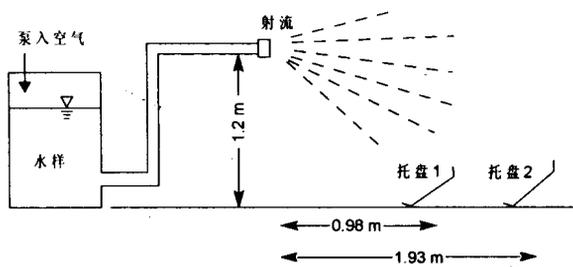


图 3 射流试验设计

Fig. 3 Design of the jet-flow experiment

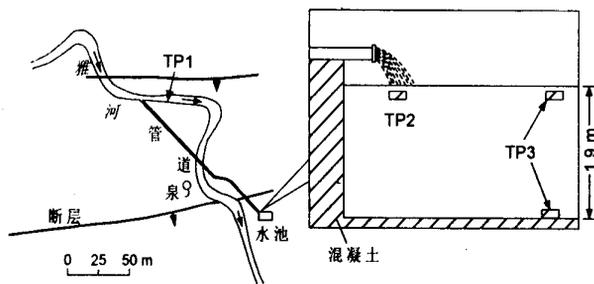


图 4 石灰板放置位置图,石灰板用于获取 CaCO₃ 沉积速率和水化学成分变化

Fig. 4 Locations of the tablet sets for field monitoring CaCO₃ deposition and water chemical changes

另一个野外试验点设在滴水岩瀑布。该瀑布也位于贵阳市市郊。试验的目的是检验沿瀑布向下,气-水界面是否会控制水的软化和化学演化。试验用一条水管将水流从瀑布顶部引至末端,因为水管入口无空气吸入,水管中不存在气-水界面。通过对比自然瀑布水流和水管出水观测结果可以揭示气-水界面的作用。

如上所述,快速落水具有较低的水压,形成低压气泡,导致气-水界面增大。低压产生气泡的作用可以用汽化试验验证。另外,因气体容量降低,CO₂容量也会降低,直接导致水的软化。文献[2]曾对这一过程作过详细的探讨,因此这里不再做重复试验。

室内试验中使用了 pH 量测计、DDB-303 电导率量测仪、玻璃温度计、日立牌 0.40p-75 气马达、WFX-IF2 原子吸收光谱照相机、KYKY 1000B 电子扫描显微镜、LZB 型气表以及 SX-4AI 水冷却循环器。室内,将纯 CO₂ 气体和钙晶体加入水中制成超饱和水。用水冷却循环仪保持恒定温度。室内和野外所用石灰石板尺寸为 5 cm × 2 cm × 3 cm,由三叠纪石灰岩制成。野外仪器包括一个可携带式 pH 仪、一个数字式温度仪、一套 LaMotte 水样测试仪(用于测量 pH、CO₂ 和钙)、一个电导率测量仪以及一只高级的 Orion 可携式 ISE/pH/mv/ORP 温度计,该温度计有可选择钙和 CO₂ 离子的电极。

3 结果

3.1 室内试验

3.1.1 不同水-气和气-水界面面积下的水软化速率

如图 5,没有气-水界面的水体(容器顶部是封闭的,由线 E 表示)电导率没有发生任何变化,说明溶液浓度没有减小。然而,由 A-D 曲线可看出,随着气-水界面面积的增加,水的硬度减小很快。电导率最终降低到原来的 29%。不同界面面积下溶液电导率随时间呈双曲线型降低。说明水硬度开始降低的较快,随着时间的推进,降低的速率逐渐减弱。由图 6 可见,如果气-水界面面积相同,尽管固-水界面面积不同,水硬度的降低速率也基本一致。图 5 和图 6 所揭示的现象证明,气体逸出过程是 Ca²⁺ 降低或水软化的关键阶段,水软化的速率随水-气界面面积增加而增大。

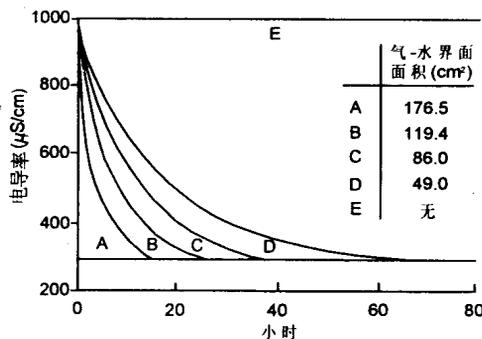


图 5 溶液电导率在不同气-水界面面积下随时间的变化(22)

Fig. 5 Evolution of conductivity in the solutions with different sizes of air-water interface (22)

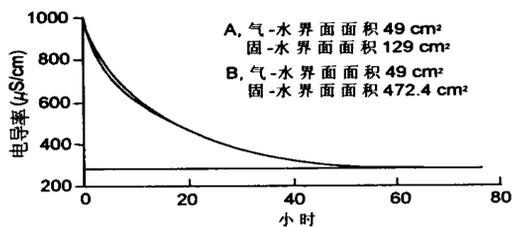


图 6 溶液电导率在不同固-水界面面积下随时间的变化(22)

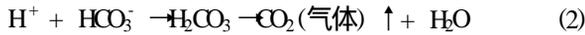
Fig. 6 Evolution of conductivity in the solutions with different sizes of solid-water interface (22)

3.1.2 汽化试验

使用气泡生成器得到的试验结果绘于图 7。可见,经过 4~6 小时的汽化,达到平衡状态,电导率不再降低。这时,水样电导率分别比初始值低 87% 和 83%。水样化学变化过程可分为三个阶段(图 7):

快速逸气阶段 这个阶段历时很短,大约几秒至

20 秒。在这一阶段, HCO_3^- 浓度迅速降低, pH 值快速增加, 说明 CO_2 逸出很快, 相对 CO_2 来说溶于水的钙变得超饱和 (饱和指数 SIc 从 - 0.376 增加到 1.64)。其水化学反应式为:



快速软化阶段 这一阶段水溶液最明显的变化是电导率迅速降低, 显示水软化或钙沉淀的速度很快。由 pH 值变化过程可知, H^+ 离子相对含量先是增加, 后发生降低。由于 H^+ 和 HCO_3^- 离子迅速减少, 这些离子与 Ca^{2+} 之间的平衡被打破, 发生大量沉淀。图 7 中曲线显示, 在这一阶段初期, 水快速软化, H^+ 离子增多, 因此 pH 值减小。由于 H^+ 和 HCO_3^- 离子转化为 CO_2 的速度相对较慢, 因此 H^+ 离子增加的过程要延续一段时间。这一过程可用下式表示:



这一阶段后期, 释放出来的 H^+ 和 HCO_3^- 离子发生过程式 (2) 的化学反应, pH 值再次增加。

平衡逼近阶段 随着时间的推移, 因为水溶液中的 p_{CO_2} 与大气中的 p_{CO_2} 差距越来越小, 气体逸出和水软化

的速率都降了下来。 CO_2 逸出减少, 水化学逐渐接近平衡, 最终钙浓度保持在一个超饱和临界值上。

前面提到, 汽化试验时水中放置了二块石灰板。放在有气泡地方的一块上钙沉淀速度为 $3.63 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。放在没有气泡地方的一块上的钙沉淀速度为 $7.6 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。说明在汽化作用下的石板接受钙的沉积量较大, 即水的软化速度较大。有汽化比无汽化条件下的软化速率约大 5 倍。

汽化作用试验分别在二个不同温度条件下进行 (30 和 22)。图 7 显示了温度对化学反应速度的影响。温度高, 则反应速度较快, 钙的溶解率较高。

3.1.3 射流试验

托盘中收集的水珠与原水样的化学成分测验结果列于表 1。在 2 秒内, 水样的化学浓度发生剧烈变化, 电导率分别降低了 6.6% 和 3.2%。其中, 距喷嘴较远托盘中水样的化学浓度较低, pH 值较高, 说明水珠暴露在空气中的时间越长, 损失的 CO_2 越多。pH 值的变化说明, 气体逸出的过程是一种主要的化学反应。而且, 试验结果也反映出温度较高, 则化学反应的速度较快 (样 J-1)。

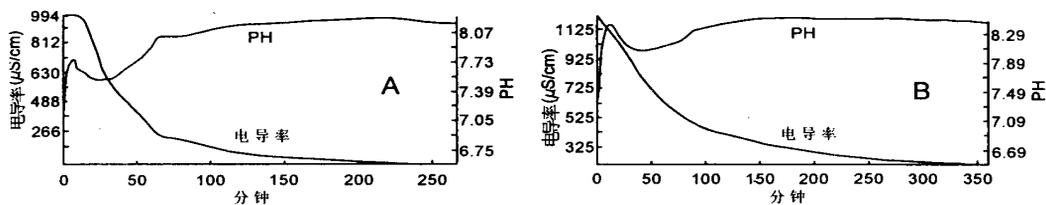


图 7 汽化试验中溶液电导率随时间的变化 (A. 30 ; B. 22)

Fig. 7 Conductivity evolution of solutions in the aeration experiment. A. 30°C; B. 22°C

表 1 射流试验中水样化学性质变化

Table 1 Chemical changes of sample waters in the jetflow experiment

样品编号	水样体积 / ml	流量 / (ml/min)	喷嘴流速 / (m/s)	水滴大小 / mm	水的化学性质 (pH 值/ 电导率)			历时 / s	空气温度 /
					初始值	距喷嘴	距喷嘴		
						0.98m	1.93m		
J-1	1590	795	17	0.1	6.54/1083	8.02/1024	8.11/1012	2	25
J-2	1237	1000	21	0.1	6.86/934	8.17/920	8.31/904	1.7	22.5

3.2 野外观测

表 2 列出了鸭河上所做的汽化试验结果。该表显示水硬度从 TP1 组的 194.8 mg/l 降低到 TP3 组的 189 mg/l。石灰板上的钙沉淀速率基本反映了水的软化速率, 因为正是钙的沉积降低了水的硬度。观测结果证明, 有瀑布效应发生的地方 (TP2 组), 钙沉积的平均速率达 $0.047 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 是三组中最高的 (注: 因受急

流冲刷, 该组中的一块石灰板 (TP2-7) 遭受冲刷), 水中 CO_2 含量也最低。放在瀑布上游河道中石灰板上的钙沉淀平均速率是 $0.011 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (TP1), 是三组中最低的。瀑布下游水塘中的水流流速低于 0.2 m/s。在水塘中, 水深不同, 沉淀速率也不相同。其中, 水深 0.1 m 处的沉淀速率为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 水深 1.8 m 处为 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (TP3-1 和 TP3-2)。说明层流垂

向上存在化学浓度梯度。尽管水塘中水流速度较河道中慢,但是 TP3 组上的沉淀速率相对较快。这是因为水流经过瀑布的汽化作用,CO₂逸出较多,水的超饱和程度更高。因此,即使水的运动速度很小,钙沉淀的过程仍相对较快。

图 8 描述了在滴水岩瀑布所作的试验结果。可见, Ca²⁺、CO₂和钙饱和指数(SIc)存在向下游减小的趋势,反映出瀑布效应造成水软化的过程,这种过程在最

大的瀑布(落差约 15 m)上下更为明显。在这一河段内, Ca²⁺含量减小了 4.5%,而通过水管引到下游的水流,尽管管内发生明显涡动, Ca²⁺含量没有发生变化。显然,这是因为管内水流缺乏水-气界面,不存在汽化作用的结果。试验结果说明,单独涡动不能造成 Ca²⁺含量的降低,存在水-气界面是水软化过程发生的必要条件。在这些瀑布下发现大量悬挂式石灰华,是瀑布效应造成水流软化的有力证据。

表 2 鸭河上不同位置石灰板上 CaCO₃平均沉积速率

Table 2 Average CaCO₃ precipitation rates on the tablets of different locations on the Yahe

地点	石灰板数量	石灰华平均沉积速率 / (mg cm ⁻² d ⁻¹)	水流速度 / (m/s)	距水面距离 / m	平均硬度 / (CaCO ₃ mg/l)	平均 pCO ₂	平均 SIc
TP1	5	0.011	< 0.7	0.23-0.45	194.8	3.23	0.89
TP2	8	0.047	3-4	0.1	189.0	3.62	1.25
TP3-1 (0.1 m)	5	0.040	< 0.2	0.1	187.8	3.62	1.09
TP3-2 (1.8 m)	6	0.017	< 0.2	1.8	190.2	3.27	1.09

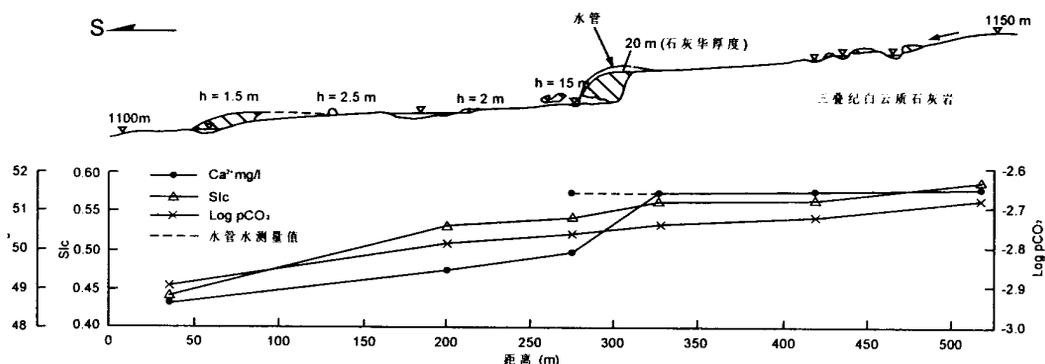


图 8 滴水岩瀑布上下自然状态下水流和通过管道的水流的化学性质变化

Fig. 8 Chemical evolution of the waters at natural waterfall condition and pipe condition along Dishuiyan Waterfalls

4 讨论

喀斯特地区的许多河流 CaCO₃超饱和。经过瀑布后,因 CaCO₃发生沉淀,河水软化。我们分析认为,这是瀑布效应的结果。瀑布效应可以分为汽化、射流和低压三个效应。这些效应会产生涡动和增加水-气界面面积。前人研究认为涡动是瀑布效应导致水软化的主要机理。本文室内试验(如图 5)说明气-水界面面积增加是水物理性质变化的主要方面,界面面积的变化控制着水软化的速率。如果没有这样的界面,软化过程不可能发生。在滴水岩瀑布附近进行的野外试验说明,没有水-气界面的条件下,即使水流中发生强烈涡动,水流的化学成分含量也不会发生变化。因此,水流

经过瀑布发生软化的整个过程可以概括为:水-气界面面积增加,涡动直接造成 CO₂快速逸出,气体逸出导致 SIc 增高,水流钙含量超饱和,超饱和程度增加至一定程度(超饱和临界)后钙沉淀发生。另外,室内试验显示沉淀速率与气-水界面面积有关(见图 5),而与固-液界面面积关系很小(参见图 6)。天然水流经过瀑布后,水流的气-水界面面积大幅度增加,但固-液界面变化很少。因此,气-水界面上的气体逸出速率似乎是 H₂O-CO₂-CaCO₃系统 CaCO₃含量减少的控制因素。

野外观测说明,当超饱和水流过瀑布时,瀑布造成水流物理性质变化,引发 CO₂快速逸出,SIc 值增加,河水的超饱和和达到更高的水平,钙沉淀发生,水流软化。室内和野外试验的唯一区别是室内试验所用水样在初

始阶段(快速逸气阶段)处于不饱和状态,而河流中的水是饱和的。不过,参考前人对喀斯特地区泉水的观测结果,可以了解河水软化初始阶段的情况(见文献[15]、[4]和[17])。前人研究认为,初始阶段的气体逸出是由于气-水界面突然出现的结果。而且,前人观测发现,pH值、SI_c值和CO₂含量从泉眼向下游存在一定的变化趋势,与我们的试验结果一致。另外,我们在试验中观测到在快速沉淀阶段初期,pH值发生降低,而文献[15]和[4]也在刚出露地表的泉水中观测到这一现象。因此,本项研究的室内试验不仅补充了我们的野外试验结果,也与前人的野外试验结果相印证。

基于上述试验和分析结果,在瀑布水流软化过程中,气-水界面上气体逸出似乎比固-液界面上的物质交换起着更重要的作用。这一发现有着重要的理论和实际意义。在理论上,本文研究发现的自然水软化机制可用于解释海岸非固结物的凝结和洞穴沉积(特别是流石)的形成。另外,按照我们得到的认识,现有的一些计算天然水流中钙沉淀速率的模型都存在一定问题。例如,应用PWP模型,文献[20]计算了瀑布水流的沉淀和溶解速率,其结果存在严重的问题^[21]。另外,文献[21]引进固-液界面理论建立了一个层模型,通过计算固-液界面上的物质交换预测沉淀和溶解速率,不过由该模型计算的沉淀速率与实测值仍有明显的差别。根据我们的观测分析结果,层模型只考虑了固-液界面的反应,而忽视了气-水界面上的过程。正是由于这个原因,层模型计算的速率比实测值高。为了正确预测反应速率,今后应加强对气-水界面上的反应速度和沉淀发生的超饱和临界程度的研究。在实际应用上,本研究揭示出汽化还可能是减少水硬度的一种较便宜和简易的方法,是工业上用汽化过程通过氧化反应消除水中溶解的有害气体、离子和锰之外的又一用途。另外,也可尝试用汽化方法解决喀斯特地区水电工业经常遇到的压力管道钙沉积问题。

5 结论

瀑布效应是喀斯特地区水流遇到瀑布发生软化的原因。在控制水流软化速率因素中,气-水界面上的气体逸出过程比水的涡动和固-液界面上的物质交换起着更重要的作用。这一研究结果具有广泛的理论和实践意义。

参考文献(References)

1 Usdowski E, Hoefs J and Menschel G. Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring-A model of chemical variations with inorganic CaCO₃ precipi-

tation. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, 42: 267 ~ 276

2 Zhang Y, Mo Z. The origin and evolution of Orange Fall. *Acta Geographica Sinica*, 1982, 37(3): 303 ~ 316

3 Chafetz H S, Folk R L. Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1984, 54: 289 ~ 316

4 Lorah M M, Herman J S. The chemical evolution of a travertine-depositing stream: geochemical processes and mass transfer reactions. *Water Resources Research*, 1988, 24 (9): 1541 ~ 1552

5 Dandurand J L, Gbut R, Hoefs J, Menschel G, Schott J and Usdowski E. Kinetically controlled variations of major components and carbon isotopes in a calcite-precipitating spring. *Chemical Geology*, 1982, 36: 299 ~ 315

6 Ford T D. Tufa: a freshwater limestone. *Geology Today*, 1989, 5(2): 60 ~ 63

7 Cheng X, Zhang Y. Thin-water effects on speleothems in caves of Guizhou, China. In: *Proceedings of the 11th International Congress of Speleology*, International Union of Speleology, Beijing, 1993, 68 ~ 69

8 Nielsen A E. *Kinetics of precipitation*. Macmillan, New York, 1964

9 Berner R A. The role of magnesium in crystal growth of calcite and aragonite from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 39: 489 ~ 504

10 Reddy M M. Crystallization of calcium carbonate in presence of trace concentration of phosphorus-contained anions, I, Inhibition of phosphate and glycerophorus ions at pH 8.8 and 25. *Journal of Crystal Growth*, 1977, 41: 287 ~ 295

11 Stumm W, Morgan J J. *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1996

12 Reddy M M. Characterization of calcite dissolution and precipitation using an improved experimental technique. *Science of Geology Memoir*, 1983, 71: 109 ~ 117

13 Morse J W. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: Reeder R J, ed. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Reviews in Mineralogy, Vol. 11*, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 1983. 227 ~ 264

14 Buhmann D, Dreybrodt W. Calcite dissolution kinetics in the system H₂O-CO₂-CaCO₃ with participation of foreign ions. *Chemical Geology*, 1987, 64: 89 ~ 102

15 Jacobson R L, Usdowski E. Geochemical controls on a calcite precipitating spring. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1975, 51: 65 ~ 74

16 Maker M E. Tufa formation in the Transvaal, South Africa. *Z. Geomorphol.*, N. F., 1973, 17: 460 ~ 473

17 Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, Yuan D and Buhmann D. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China; field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (15): 3087 ~ 3097

18 Pedley H M. Classification and environmental models of cool freshwater tuffas. *Sedimentary Geology*, 1990, 60: 143 ~ 154

19 Dreybrodt W, Buhmann D, Michaelis J and Usdowski E. Geochemically controlled calcite precipitation by CO₂ out gassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predications. *Chemical Geology*, 1992, 97: 285 ~ 294

20 Plummer L N, Wigley T M and Parkhurst D L. Kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Science*, 1978, 278: 179 ~ 216

21 Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chemical Geology*, 1991, 90:107 ~ 122

Natural Water Softening Processes Associated with Waterfall Effects in Karst Areas

ZHANG Dian¹ Mervyn PEART¹ SHI Chang-xing² ZHANG Ying-jun³
ZHU An³ CHENG Xing³

1(Department of Geography, the University of Hong Kong, Hong Kong)

2(Institute of Geographical Sciences & Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101)

3(Department of Geography, Guizhou Normal University, Guiyang 55000)

Abstract The reduction of water hardness, which occurs at waterfalls on rivers in karst areas, is considered to be a result of the waterfall effects. These consist of aeration, jet-flow and low-pressure effects. Waterfall effects bring about two physical changes in river water: an increase in the air-water interface and turbulence. A series of experiments was designed and implemented in order to investigate whether these effects and associated physical changes may cause a reduction of water hardness. From an experiment involving the enlargement of interface area, the plot of air-water interface areas against conductivity revealed that the higher the air-water interface, the more rapidly conductance declines (and Ca^{2+} is precipitated). A bubble producer was designed and used to simulate bubbles that are produced by aeration and low-pressure effects and a faster decline of water hardness was observed at the location with bubbles in this experiment. When a supersaturated solution was passed through a jet-stream producer, a rapid reduction of water hardness and an increase of pH appeared. Field measurements were used to support the laboratory experiments. Work on the Ya He River and at the Dishuiyan Waterfalls revealed that places with aeration had the quickest hardness reduction and the highest average rate of calcite deposition.

Key words water softening, waterfall effects, karst, CaCO_3 hardness