

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

# 流动 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中方解石溶解动力学机制

——扩散边界层效应和 CO<sub>2</sub> 转换控制

刘再华

Wolfgang Dreybrodt

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林, 541004) (不来梅大学物理系, 德国)

**内容提要** 利用旋转盘实验装置和高分子生物催化剂技术, 笔者研究了流动 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中方解石溶解动力学及其控制机制。实验发现, 方解石的溶解既受到固-液界面间扩散边界层 (DBL) 的控制, 还受到扩散边界层内 CO<sub>2</sub> 慢速转换反应 (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 的控制。然而, 高 CO<sub>2</sub> 分压 (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> > 0.01 atm<sup>①</sup>) 时, 溶解主要为 CO<sub>2</sub> 慢速转换控制, 而低 CO<sub>2</sub> 分压 (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0.01 atm) 时, 溶解主要为扩散边界层控制。对于这些发现, 利用 DBL 理论模型进行了成功的解释。

**关键词** CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系统 方解石溶解动力学 扩散边界层 CO<sub>2</sub> 转换

CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中方解石溶解和沉积在许多地质作用, 如深海钙质沉积物的成岩<sup>[1]</sup>、灰岩地区岩溶的形成<sup>[2]</sup>、溪流的水化学演化<sup>[3]</sup>及全球碳循环<sup>[4]</sup>中具有重要的意义。该系统中方解石溶解或沉积的通量可能受到 3 个通量控制过程的控制, 这 3 个过程是:

(1) 方解石表面反应, 其动力学可由 PWP 方程表述<sup>[5,6]</sup>, 即:

$$F = K_1(H^+) + K_2(H_2CO_3) + K_3 - K_4(Ca^{2+})(HCO_3^-) \quad (1)$$

其中  $F$  为方解石溶解或沉积通量 (俗称速率), 量纲 mmol/cm<sup>2</sup>s;  $K_1, K_2, K_3$  和  $K_4$  为与温度有关的速度常数; 圆括弧内是方解石表面相应组成的活度, 量纲 mmol/cm<sup>3</sup>。

(2) 液相中 CO<sub>2</sub> 的慢速转换反应 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 该反应动力学已由 Kern<sup>[7]</sup>和 Usdowski<sup>[8]</sup>进行了研究。

(3) 分子扩散引起的质量传输<sup>[9]</sup>。

综合考虑这 3 个过程, Buhmann 和 Dreybrodt<sup>[10,11]</sup>提出了一理论模型, 利用该模型可计算出不同水层厚度条件下的方解石溶解和沉积通量。结果显示, 由于 CO<sub>2</sub> 的慢速转换, 方解石的溶解和沉积通量依赖于水层的厚度。当水处于静态, 或成层流时, 质量传输的影响是重要的。若水流成紊流态, 则分子扩散被涡流弥散所取代, 这样, 在其它条件不变的情况下, 方解石溶解或沉积的通量可提高近一个数量级。因此, 通量在很大程度上受水动力条件的控制。这一现象首次在四川黄龙的野外定位观测中得到了定量证实<sup>[3]</sup>, 尽管钙华边石坝上的水化学组成浓度与其附近水池内相差很小, 但由于边石坝上的流速快, 水池内的水几乎静止, 结果边石坝上方解石的沉积通量平均是水池内的 4 倍。最近, 室内实验又证实<sup>[12]</sup>, 上述模型也适用于多孔介质中方解石的溶解和沉积情形。这些说明模型的假定是合理的。然而, 该模型难于精确描述流动系

注: 本文为国际地质对比计划 IGCP 379 项目、国家自然科学基金重点项目 (编号 49632100、49703047)、地质矿产部“九五”重点科技项目 (编号 9501104) 和地质矿产部岩溶动力学开放研究实验室联合资助。

① 1atm = 101 325Pa

本文 1997 年 2 月收到, 12 月改回, 刘淑春编辑。

统中方解石的溶解或沉积。因此,Dreybrodt 和 Buhmann<sup>[13]</sup>通过引入固-液界面间的扩散边界层(DBL—Diffusion Boundary Layer)对模型进行了扩充。新模型(DBL 模型)假定扩散边界层内的质量传输为分子扩散,而在此以外的溶液区由于涡流成为均匀溶液区。模型预测表明,方解石溶解或沉积的通量取决于扩散边界层的厚度,该厚度可通过旋转盘实验精确测定<sup>[14]</sup>。

本文阐述利用大理岩和灰岩旋转盘实验研究方解石溶解动力学机制的方法和结果。实验中转速控制范围为 100 转/分至 3500 转/分,相应于扩散边界层厚度从  $5 \times 10^{-3}$  cm 至  $8.5 \times 10^{-4}$  cm;系统 CO<sub>2</sub> 分压由 0.001 atm 至 1 atm。结果显示,DBL 模型与实验具有良好一致性。因此,该研究加深了对天然系统中流动条件下方解石溶解和沉积动力学机制的理解,它将在全球碳循环的研究、岩溶地区生态环境的改良及利用岩溶信息恢复古环境等方面具有重要意义。

## 1 实验方法

### 1.1 材料

用 5 mm 厚的大理岩或灰岩岩片制成 3 cm 直径的圆盘,将其嵌于旋转盘内旋转,并用防水砂纸打磨,获得光滑平整的表面。旋转盘表面积约 7 cm<sup>2</sup>。大理岩为白色,具微晶结构,镁含量 < 5%;灰岩取自桂林岩溶试验场融县组,方解石含量为 99%。

为了解 CO<sub>2</sub> 慢速转换对方解石溶解通量的影响,购置了粉末状生物高分子催化剂——牛碳酸酐酶(分子量 30 万),该酶能显著催化 CO<sub>2</sub> 慢速转换反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ <sup>[12]</sup>。此外,不同配比 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体被充入蒸馏水,得到系统的 CO<sub>2</sub> 分压(atm)分别为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、1 的反应溶液。

### 1.2 实验装置

图 1 为实验装置简图。反应容器(16)体积 1200 mL,内装 1180 mL 实验预溶液(11)(分蒸馏水-CO<sub>2</sub> 平衡溶液和  $3 \times 10^{-4}$  mmol/cm<sup>3</sup> Ca<sup>2+</sup>-CO<sub>2</sub> 平衡溶液两种)。该容器置于一恒温水浴(10)内,控温精度为  $\pm 0.5$  °C。容器配有普列克斯玻璃盖,上有旋转轴(3)、电导电极(7)、温度电极(9)和 CO<sub>2</sub> 通气管(12)4 个插孔。具有固定 CO<sub>2</sub> 分压的 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体(13)通过通气管足量充入反应溶液,以保证开放系统的条

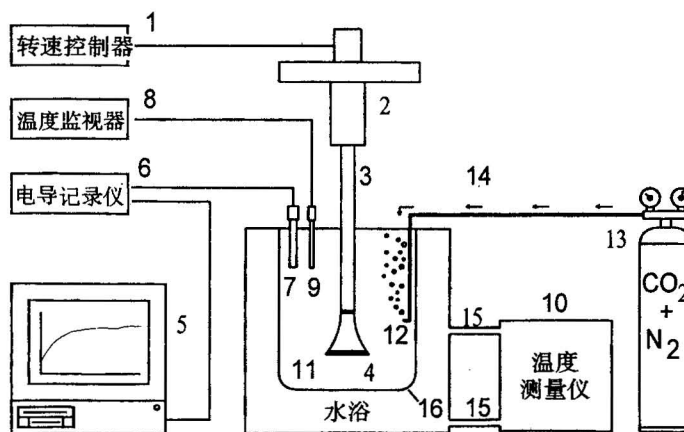


图 1 揭示流动 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中方解石溶解机理的旋转盘实验装置简图

Fig. 1 Diagram of the rotating-disc experimental set up to reveal the mechanism for calcite dissolution kinetics in flowing CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

1,2,3—转速控制装置,可用于计算扩散边界层厚度;4—大理岩或灰岩旋转盘;5,6,7—电导记录装置,用于了解方解石的溶解过程;8,9,10—温度控制装置;11—水溶液;12,13,14—CO<sub>2</sub> 供应装置;15—恒温水流通路;16—反应容器

1—Controller for rotating speed;2—motor and gear;3—rotating shaft;4—rotating disc;5—computer for data acquisition;6—conductometer;7—conductivity cell;8—thermometer;9—temperature sensor;10—thermostat;11—H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup> solution;12—CO<sub>2</sub>-dispenser;13—CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>-supply;14—supply tube;15—water circulation from thermostat to waterbath cooling;16—reactor vessel

件。旋转盘样品(4)架于旋转轴末端,并定位于容器中部。旋转轴由微型马达(2)驱动,其转速可由齿轮调节器(1,2)控制,最高可达4000转/分。

方解石溶解过程通过电导仪(6)测定溶液电导,并由计算机(5)记录其变化。本次实验中,电导与溶液钙离子浓度( $\text{Ca}^{2+}$ )存在如下线性关系:

$$\text{Ca}^{2+} (\text{mmol/L}) = 6.18 \times 10^{-3} \text{cond.} (\mu\text{s/cm}) - 1.38 \times 10^{-2} \quad \gamma = 0.999$$

因此,由溶液电导的自动记录,可获得溶解过程中溶液  $\text{Ca}^{2+}$  的变化。这样,方解石溶解通量为:

$$F = (V/A)(d\text{Ca}^{2+}/dt) \quad (2)$$

其中:  $V$ —溶液体积,  $A$ —旋转盘表面积。

## 2 实验结果

图2是温度  $20^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \text{ atm}$ 、初始  $\text{Ca}^{2+} = 3 \times 10^{-4} \text{ mmol/cm}^3$  条件时的典型实验结果。图中不同直线段代表不同转速时的情形。可见,同一转速时,  $\text{Ca}^{2+}$  随时间基本成线性增加,不同转速时,直线斜率不同,反映不同转速时方解石溶解通量差异,从而体现出水动力条件对方解石溶解通量的控制。由图2可知,转速愈大,溶解通量愈大,如3500转/分时的溶解通量约为100转/分时溶解通量的约2.5倍。

据 Levich<sup>[14]</sup>, 扩散边界层(DBL)厚度  $\epsilon$  与旋转角速度  $\omega$  存在以下关系:

$$\epsilon = 1.61(D/\nu)^{1/3}(\nu/\omega)^{1/2} \quad (3)$$

其中  $D$  为分子扩散系数( $20^\circ\text{C}$ 取值  $7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ );  $\nu$  为水的运动粘滞系数。由此,可计算出本实验中不同转速时的扩散边界层厚度,如表1所示。

旋转盘条件时,雷诺数(反映流态)与旋转角速度具有下列关系:

$$R_e = r^2 \omega / \nu \quad (4)$$

其中  $r$  为旋转盘半径。本实验条件下的雷诺数列于表1,  $R_e < 2 \times 10^5$ 。因此,据 Pleskov 等<sup>[15]</sup>,所有实验处于层流状态。

图3进一步给出了温度为  $20^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ca}^{2+} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ mmol/cm}^3$  时,不同  $\text{CO}_2$  分压条件下通过大理岩旋转盘实验确定的方解石溶解通量与转速的关系。实验发现,低  $\text{CO}_2$  分压( $P_{\text{CO}_2} \leq 0.01 \text{ atm}$ )时,方解石溶解通量与转速具有下列关系:

$$F \propto \omega^n \quad (5)$$

其中指数  $n$  称转速控制指数或搅拌指数,取值为  $0.13 \sim 0.25$ 。该值愈大,反映转速对方解石溶解通量的影响愈显著。 $P_{\text{CO}_2} \geq 0.05 \text{ atm}$  时,方解石溶解通量几

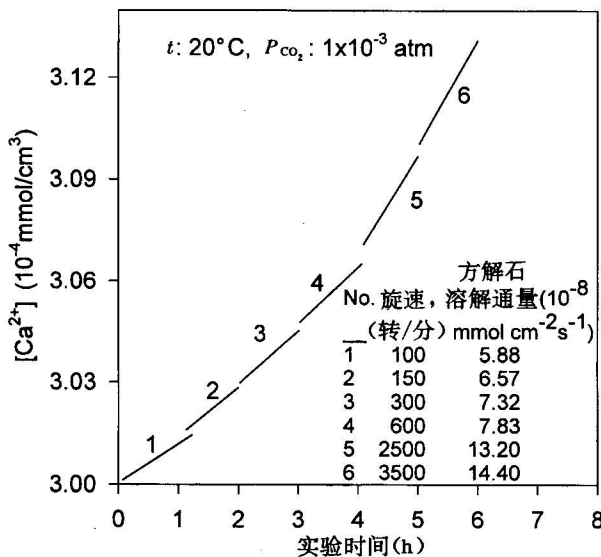


图2 不同转速时溶液  $\text{Ca}^{2+}$  随时间变化的典型实验曲线

Fig. 2  $\text{Ca}^{2+}$ -concentration versus time for a typical experiment

图中直线表示恒定转速时浓度成近似线性增加,直线旁的数字代表图中右下角说明部分相应转速的编号;说明部分还给出了相应的溶解通量

The straight lines show a linear increase of the concentration at constant rotating speeds. The numbers on the line denote rotating rates listed in the inset. The corresponding dissolution fluxes are also given

乎与转速无关,转速控制指数 $<0.1$ 。这些现象说明方解石的溶解过程是复杂的。如果某一物质的溶解仅由传输控制(如石膏溶解情形),则转速控制指数应为 0.5(参看方程(3)、(4))。

Dreybrodt 等<sup>[13]</sup>

在提出的扩散边界层模型(DBL 模型)中指出,溶液中 CO<sub>2</sub> 慢速转换可能成为方解石溶解通量的控制过程,特别是在边界层

厚度较大时。为了证实这一推论,并探索不同 CO<sub>2</sub> 分压条件下转速控制差异的根源,将能显著催化 CO<sub>2</sub> 转换反应的生物高分子催化剂碳酸酐酶(3 mg,分子量 30 万)加入实验溶液进行实验。实验结果如图 4 所示。它给出不同转速条件下加入与未加碳酸酐酶(又称 CA)时方解石溶解通量与 CO<sub>2</sub> 分压关系。可以看到,低 CO<sub>2</sub> 分压( $P_{CO_2} \leq 0.01$  atm)时,碳酸酐酶的加入对方解石溶解通量的增加不明显;但高 CO<sub>2</sub> 分压( $P_{CO_2} > 0.01$  atm)时,碳酸酐酶的加入显著地提高了方解石的溶解通量。实验在温度为 10°C 和 30°C 两种温度时进行,均得到了相似的发现。表 2 列出了不同条件时溶解通量的增加因子。从该表可知,低 CO<sub>2</sub> 分压,CA 对方解石溶解通量几乎

表 1 不同转速时的扩散边界层厚度、雷诺数和流态

Table 1 The diffusion boundary layer thickness, Reynolds number and flow regime at different rotating rates

转速(转/分)	100	150	300	600	2500	3500
$\epsilon$ (cm)	$5.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-4}$
雷诺数	3155	4733	9465	18930	78875	110425
流态	层流	层流	层流	层流	层流	层流

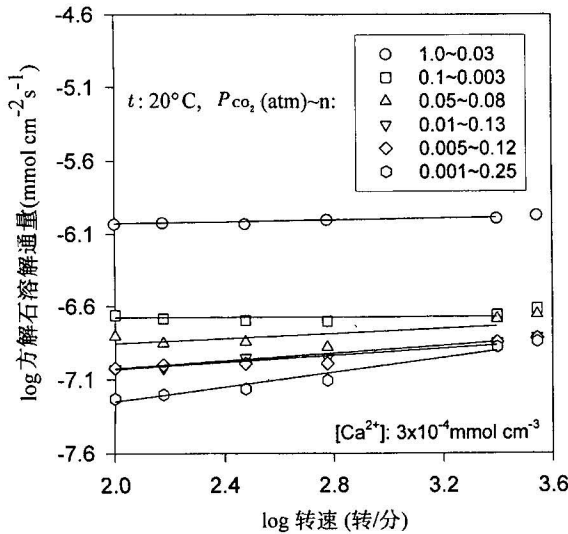


图 3 不同 CO<sub>2</sub> 分压下方解石溶解通量与转速关系

Fig. 3 Log of the experimental dissolution fluxes for various  $P_{CO_2}$  as function of the log

of the rotating rate in rpm

所有关系可近似用直线刻画,因此存在关系式  $F \propto \omega^n$ ;其中不同 CO<sub>2</sub> 分压时的  $n$  值由图右上角说明的第二列给出  
All curves exhibit straight lines. Therefore a relation  $F \propto \omega^n$  is valid. The corresponding values of  $n$  are listed in the last column in the inset

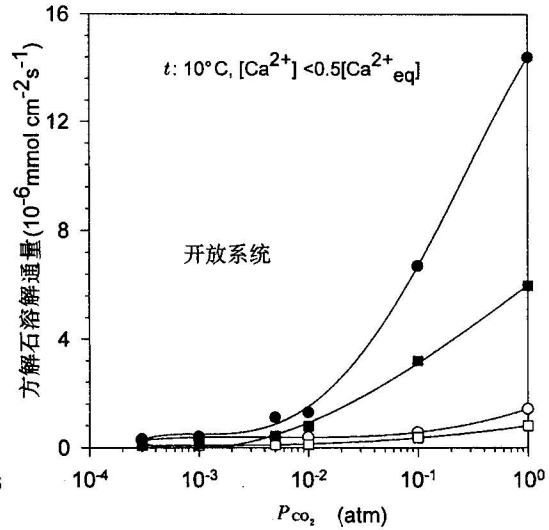


图 4 加入碳酸酐酶后方解石溶解通量增加与 CO<sub>2</sub> 分压的关系

Fig. 4 Dissolution flux versus  $P_{CO_2}$  for rotating

rates at 100 rpm (squares) and 3000 rpm (circles)  
图中空心方块代表未加 CA、转速 100 转/分时的溶解通量;实心方块代表转速 100 转/分、但加入了 CA 于反溶液后的实验结果;空心、实心圆圈分别代表转速 3000 转/分条件未加和加入 3 mg CA 后的实验结果  
The open symbols represent the rates in the solution without CA; the full symbols those with addition of CA (0.1  $\mu$ m)

表 2 不同 CO<sub>2</sub> 分压、不同转速条件下加入碳酸酞酶(CA)后  
方解石溶解通量增加因子

Table 2 Factors of CA enhancement of calcite dissolution fluxes  
at differing P<sub>CO<sub>2</sub></sub> and rotating rates

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)		1	0.1	0.01	0.005	0.001	0.0003
3000 转/分	10°C	10.14	12.18	3.37	2.97	1.12	1.05
	30°C	8.96	7.21	1.77	1.12	1.00	1.00
100 转/分	10°C	7.60	8.84	6.53	3.79	1.79	1.10
	30°C	4.47	6.01	2.75	1.99	1.01	1.02

没有影响,增加因子接近 1。然而,高 CO<sub>2</sub> 分压(P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 atm),增加因子达 10 以上。这些结果说明不同 CO<sub>2</sub> 分压时的溶解机理不同。其重要意义在于正确理解自然界(常是低 CO<sub>2</sub> 分压条件)方解石的溶解动力学机制,是不能像以往研究那样<sup>[16]</sup>仅依赖高 CO<sub>2</sub> 分压条件时的实验结果。

### 3 实验结果的解释

在方解石溶解-沉积研究中,Dreybrodt 等<sup>[13]</sup>的 DBL 理论模型是目前综合性最强、且考虑固-液界面间扩散边界层影响。因此,它可用于本实验结果分析。以下先对其进行简要描述。

图 5 为 DBL 理论模型的概念模型。在该模型中,溶液被分成两个区域,即方解石表面附近的扩散边界层(DBL,厚度  $\epsilon$ )区域和其临近的均匀溶液区(厚度  $\delta$ )。且假定均匀溶液区完全混合,因此不存在浓度梯度。这一假定可以通过将均匀溶液区的涡流扩散系数提高到扩散边界层内分子扩散系数的 10<sup>4</sup> 至 10<sup>6</sup> 倍加以实现。方解石表面钙离子通量  $F$  由 PWP 方程给出。根据质量作用定律, $F$  必须等于溶液中 CO<sub>2</sub> 转换通量,即:

$$F = F_{\text{CO}_2} = \int_{-\delta}^{\epsilon} R_{\text{CO}_2}(z) dz \quad (6)$$

其中  $R_{\text{CO}_2}$  为 CO<sub>2</sub> 浓度随时间的变化,该变化起因于下列两个基元化学反应:

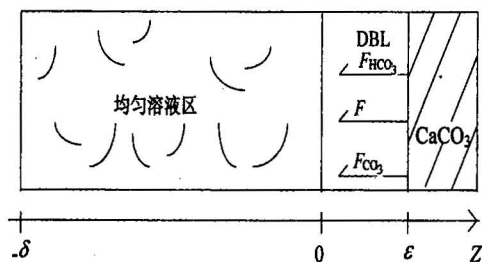
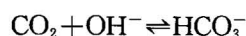


图 5 DBL 理论概念模型

Fig. 5 The geometry of the DBL-model

DBL 区间坐标自  $Z=0$  至  $Z=\epsilon$ , 均匀溶液区自  $Z=0$  至  $Z=-\delta$ ; DBL 内箭头指示离开矿物表面的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  通量, 其中  $F$  由  $Z=\epsilon$  处组成活度代入 PWP 方程 1 给出

The DBL extends from  $Z=0$  to  $Z=\epsilon$ . The well mixed core extends from  $Z=0$  to  $Z=-\delta$ . The arrows denote fluxes of  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  from the mineral surface. Note that  $F$  is given by the PWP-eqn. (eqn. 1) employing the activities of the species at  $Z=\epsilon$

用上述条件,对质量传输方程进行数值求解<sup>[13]</sup>。

图 6 给出了本实验条件下方解石溶解通量与扩散边界层厚度关系理论曲线,为了拟合,实验资料被除以因子 2,并在图中以数据点表示。这里因子 2 可能与下列因素有关:

(1) 尽管旋转盘表面经过打磨显得光滑,但实际上表面粗糙不平,特别是溶解开始后。因此,溶解有效表面积大于实际旋转盘几何表面积,这样,用几何表面积计算方解石溶解通量较实际偏大。

(2) PWP 方程中的速率常数可能与所使用的天然材料有关。这些速率常数增加两倍可使溶解通量也增加两倍<sup>[13]</sup>。Compton 等<sup>[17]</sup>观察到同一量级的速率常数,发现表面粗糙度对速率常数  $K_3$  有重要影响。如用 4  $\mu$  颗粒(类似本次实验)的冰洲石实验时,他们得出  $K_3 = 2 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ , 该值是 PWP 方程中使用常数的 2 倍。

由此可见,为了拟合理论曲线,实验资料被 2 除是合理的。图 6 表明理论和实验具有良好的一致性。同时,模型预测清楚地显示出,只是在低 CO<sub>2</sub> 分压条件下,方解石溶解通量才显著地依赖于扩散边界层厚度。而  $P_{\text{CO}_2} \geq 0.05$  atm 且  $\epsilon > 5 \times 10^{-4}$  cm 时,方解石溶解通量与扩散边界层厚度几乎无关。

为了阐明这一现象的机理,应用 DBL 理论模型对扩散边界层内的各主要组成浓度的分布进行了计算。作为低 CO<sub>2</sub> 分压条件下的一个例子,图 7(a)给出了  $P_{\text{CO}_2} = 0.001$  atm、 $\epsilon = 5 \times 10^{-3}$  cm(相应于转速 100 转/分)时扩散边界层内 H<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和  $P_{\text{CO}_2}$  剖面。由这些剖面可以看出,H<sup>+</sup> 和 CO<sub>2</sub> 自均匀溶液区向方解石表面运移,而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则反之,即自方解石表面经由扩散边界层向均匀溶液区扩散。这些组分的扩散通量可由费克第一定律表述为:

$$F = -D(\partial c / \partial z) \quad (7)$$

其中  $c$  为相应组分浓度, $D$  为分子扩散系数。因此,扩散通量可由组成分布曲线斜率乘以

分子扩散系数获得。斜率空间变化反映通量改变,这必然伴随包含该组分化学反应的发生。在方解石表面,由于溶解作用,存在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 向均匀溶液区的通量。为了使方解石饱和指数足够低,以使溶解得以继续,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 必须与 H<sup>+</sup> 反应形成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。由图 7 可知,自方解石表面至均匀溶液区,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 通量略增加,这一方面是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与来自均匀溶液区的 H<sup>+</sup> 反应生成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 另一方面,近方解石表面,来自均匀溶液区的 CO<sub>2</sub> 水化产生的 H<sup>+</sup> 被 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 消耗产生 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。尽管如此,仍有相当大的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 通量进入均匀溶液区,绝大部分来自方解石表面的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是在均匀溶液区完成向 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的转化。因此,绝大部分的 CO<sub>2</sub> 转换也必然是发生在均匀溶液区,以提供 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 向 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 转化所需的 H<sup>+</sup>。

然而,当扩散边界层的厚度超过某一临界值时,情况将发生改变。如果扩散边界层足够厚,那么上述组成经过扩散边界层的时间将会很长,以致于某些化学反应只能在边界层内进行。为此,分别计算了不同扩散边界层厚度时均匀溶液区和扩散边界层内的 CO<sub>2</sub> 转换通量,结果如图 8(a)所示。可见,低 CO<sub>2</sub> 分压时,大约在临界值  $\epsilon = 0.013$  cm 时均匀溶液区和扩散边界层内的 CO<sub>2</sub> 转换通量相当。当扩散边界层厚度小于该临界值时(如该实验),均匀溶液区的 CO<sub>2</sub> 转换通量超过扩散边界层。均匀溶液区的 CO<sub>2</sub> 转换通量可由下式给出:

$$F_{\text{CO}_2} = \delta \frac{d\text{CO}_2}{dt} \quad (8)$$

如果均匀溶液区厚度  $\delta$  足够大,只需少量 CO<sub>2</sub> 转换即可满足条件  $F_{\text{CO}_2} = F$ 。因此,CO<sub>2</sub> 转换为非速率控制因素。在这种情况下,是扩散边界层内的分子扩散起控制作用,结果表现出方

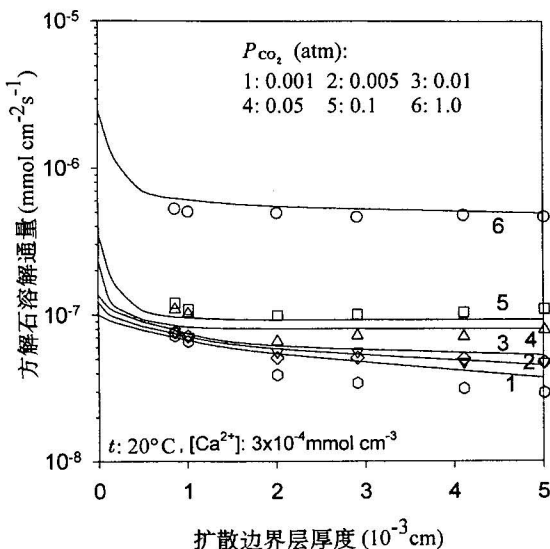


图 6 不同 CO<sub>2</sub> 分压条件下方解石溶解通量与扩散边界层厚度的关系

Fig. 6 Dissolution flux versus the DBL-thickness  $\epsilon$  for various  $P_{\text{CO}_2}$

图中符号代表实验结果(已被 2 除,原因见正文),曲线为 DBL 理论计算曲线

The symbols represent the experimental points from Fig. 4 divided by two (see text). The full lines are obtained from the DBL-theory

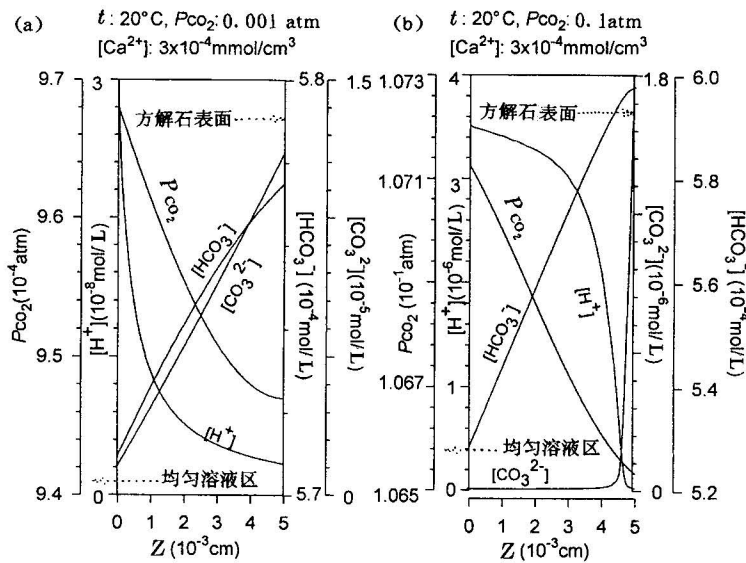


图7 (a)  $P_{CO_2} = 0.001$  atm 和 (b)  $P_{CO_2} = 0.1$  atm 时扩散边界层内  $P_{CO_2}$ ,  $H^+$ ,  $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  剖面 ( $\epsilon = 5 \times 10^{-3}$  cm)

Fig. 7 Profiles of  $P_{CO_2}$ ,  $H^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  across the diffusion boundary

layer for  $\epsilon = 5 \times 10^{-3}$  cm at (a)  $P_{CO_2} = 0.001$  atm, (b)  $P_{CO_2} = 0.1$  atm

$10^{-3}$  cm 狭窄范围内,  $CO_3^{2-}$  自方解石表面向均匀溶液区由高通量降为近零通量,  $H^+$  自均匀溶液区向方解石表面由高通量降近零通量, 说明发生反应:  $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$ , 导致  $HCO_3^-$  在此范围内自方解石表面向均匀溶液区通量升高。近方解石表面  $H^+$  通量近似为零, 该处  $CO_2$  向  $H^+$  和  $HCO_3^-$  慢速转换 (反映在  $P_{CO_2}$  通量降低) 成为方解石溶解制约因素。近均匀溶液区  $CO_3^{2-}$  零通量说明  $CO_3^{2-}$  向  $HCO_3^-$  转换为零, 反映在该区域内  $HCO_3^-$  通量为常数。

为进一步阐明高  $CO_2$  分压条件  $CO_2$  转换控制的原因, 图 8(b) 绘制  $P_{CO_2} = 0.1$  atm 时均匀溶液区和扩散边界层内  $CO_2$  转换通量与扩散边界层厚度关系曲线。与低  $CO_2$  分压 (图 8a) 不同的是, 高  $CO_2$  分压时,  $CO_2$  转换控制与水动力控制发生转换临界扩散边界层厚度约为  $8 \times 10^{-4}$  cm, 后者比前者小一个数量级。对于高  $CO_2$  分压,  $\epsilon < 8 \times 10^{-4}$  cm, 方解石溶解速率以水动力控制为主; 而  $\epsilon > 8 \times 10^{-4}$  cm, 主要为扩散边界层内  $CO_2$  转换控制。在后一条件, 碳酸酐酶加入将能增加方解石溶解通量, 这样图 4 反映的实验现象得到了理论上的解释。

## 4 结论

用旋转盘实验装置测得自然界大量存在的低  $CO_2$  分压环境和自然界不常遇到的高  $CO_2$  分压环境中方解石溶解通量。实验目的在于揭示固-液界面间扩散边界层对方解石溶解通量控制的作用。结果说明, 扩散边界层能显著降低方解石的溶解通量, 实验中表现为流速愈慢, 扩散边界层愈厚, 溶解通量愈小。而且, 还发现至今未被许多研究者考虑的慢速  $CO_2$  转换反应  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$  在方解石溶解通量的控制方面具重要作用。实验发现两个区域:

(1)  $P_{CO_2} < 0.01$  atm, 且  $\epsilon < 0.01$  cm 时,  $CO_3^{2-}$  自固相通过扩散边界层进入均匀溶液区,  $CO_3^{2-}$  向  $HCO_3^-$  的转化主要在均匀溶液区进行, 即均匀溶液区中的  $CO_2$  转换提供的  $H^+$  促成了这一转化。在这一区域内,  $CO_2$  转换的影响体现在方解石溶解通量依赖于均匀溶液区的厚度。

解石溶解通量取决于扩散边界层厚度 (流速或流速)。这也解释了为什么低  $CO_2$  分压实验中 (扩散边界层厚度小于临界值), 在加入能显著催化  $CO_2$  转换反应的碳酸酐酶后方解石溶解通量没有显著增加的原因。笔者将这一水动力条件下方解石溶解反应称为扩散边界层内传输控制型反应。

高  $CO_2$  分压, 扩散边界层厚度  $> 8 \times 10^{-4}$  cm, 情况完全不同。图 7(b) 显示  $P_{CO_2} = 0.1$  atm,  $\epsilon = 5 \times 10^{-3}$  cm 扩散边界层内有关组成浓度分布。与低  $CO_2$  分压不同的是, 近方解石表面约  $1 \times$

由于实验时的均匀溶液区厚度足够大,因此其中 CO<sub>2</sub> 转换为非通量控制因素,从而使得扩散边界层内的质量传输成为通量控制因素。反映在实验中即为低 CO<sub>2</sub> 分压时,流速愈快,扩散边界层愈薄,方解石溶解通量愈大;而加入能显著催化 CO<sub>2</sub> 转换反应的生物高分子催化剂(碳酸酐酶)后方解石溶解通量并未有显著提高。

(2)  $P_{CO_2} \geq 0.05$  atm, 且  $\epsilon > 8 \times 10^{-4}$  cm 时, CO<sub>2</sub> 转换主要发生在方解石表面附近的狭窄的扩散边界层内,来自固相的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 几乎在此范围内全部与 CO<sub>2</sub> 转换产生的 H<sup>+</sup> 反应生成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 而不及通过扩散边界层进入均匀溶液区。在这种情况下,扩散边界层内的慢速 CO<sub>2</sub> 转换是通量的控制过程,因此方解石溶解通量几乎不依赖于

扩散边界层的厚度,这已由在高 CO<sub>2</sub> 分压实验中加入能显著催化 CO<sub>2</sub> 转换反应的生物高分子催化剂碳酸酐酶后,方解石溶解通量的迅速增加及方解石溶解通量与流速几乎无关得到证实。

第一笔者在德国期间得到德国不来梅大学和不来梅 Constantia 基金会的经济支持;岩溶地质研究所袁道先院士对该项工作给予了很大的关心和帮助,特此一并致谢。

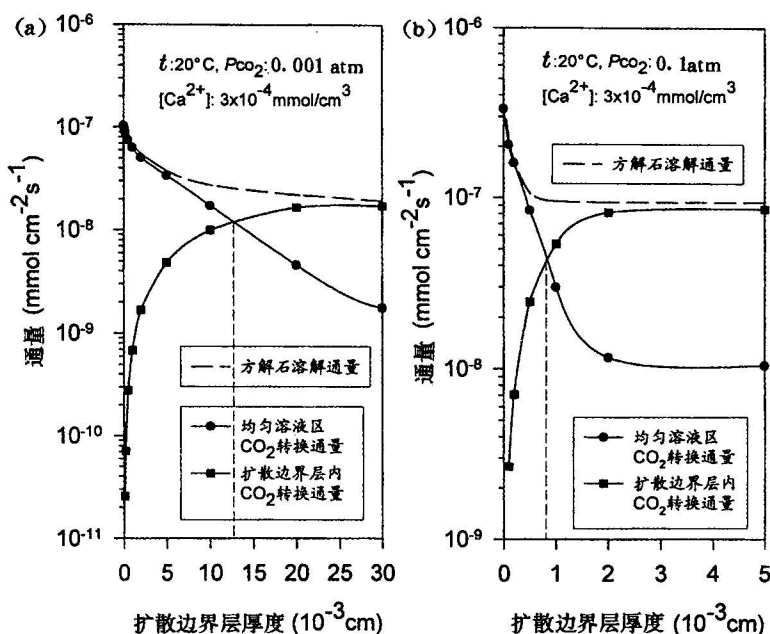


图 8 (a)  $P_{CO_2} = 0.001$  atm 和 (b)  $P_{CO_2} = 0.1$  atm 时方解石溶解通量 (虚线)、均匀溶液区 (●)/扩散边界层区 (■) CO<sub>2</sub> 转换通量与扩散边界层厚度的关系

Fig. 8 Calcite dissolution flux (dashed curve) and CO<sub>2</sub> conversion fluxes in the bulk (●) and in the layer (■) as a function of  $\epsilon$  at (a)  $P_{CO_2} = 0.001$  atm and (b)  $P_{CO_2} = 0.1$  atm

## 参 考 文 献

- Berner R A. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton, Princeton University Press, 1980.
- Ford D C, Williams P W. Karst Geomorphology and Hydrology. London: Unwin Hyman, 1989.
- Liu Z H, Svensson U, Dreybrodt W, Yuan D X, Buhmann D. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 3087~3097.
- 袁道先. 碳循环与全球岩溶. 第四纪科学, 1993, (1): 1~6.
- Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5~60°C and 0.0~1.0 atm CO<sub>2</sub>. Am. J. Sci., 1978, 278: 179~216.
- Plummer L N, Parkhurst D L, Wigley T M L. Critical review of calcite dissolution and precipitation. In: Jenne E A (ed.), Chemically modelling in Aqueous Systems. Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1979, 93: 537~573.
- Kern M D. The hydration of carbon dioxide. J. Chem. Educ., 1960, 37: 14~23.
- Uzdowski E. Reactions and equilibria in the systems CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. A review. Neues Jahrb Mineral Abh.,



- 1982, 144: 148~171.
- 9 Wallin M, Bjerle I. A mass transfer model for limestone dissolution from a rotating cylinder. *Chem. Eng. Sci.*, 1989, 44: 61~67.
  - 10 Buhmann D, Dreybrodt W. The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas, 1. Open system. *Chem. Geol.*, 1985a, 48: 189~211.
  - 11 Buhmann D, Dreybrodt W. The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas, 2. Closed system. *Chem. Geol.*, 1985b, 53: 109~124.
  - 12 Dreybrodt W, Lauckner J, Liu Z H, Svensson U, Buhmann D. The kinetics of reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 3375~3381.
  - 13 Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem. Geol.*, 1991, 90: 107~122.
  - 14 Levich V G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, M. J., 1962.
  - 15 Pleskov Y V, Filinovskii V Y. *The Rotating Disc Electrode*. New York: Consultants Bureau, 1976.
  - 16 Herman J S. The dissolution kinetics of calcite, dolomite and dolomite rocks in carbon dioxide water system. PH. D. Thesis. Pennsylvania State University, 1982.
  - 17 Compton R G, Daly P J, House W A. The dissolution of Iceland spar crystals; the effect of surface morphology. *Jour. Colloid Interface Sci.*, 1985, 113: 12~20.

## Dissolution Kinetics of Calcite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Solutions in Turbulent Flow: The Role of the Diffusion Boundary Layer and the Slow Reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Liu Zaihua

(Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi, 541004, China)

Wolfgang Dreybrodt

(University of Bremen, Germany)

### Abstract

By making use of the rotating disc apparatus and macromolecular biocatalyst, the authors have studied the kinetics of calcite dissolution in  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  solutions with turbulent motion. It was found that calcite dissolution was controlled not only by the diffusion boundary layer (DBL) at the solid-solution interface, but also by the slow  $\text{CO}_2$  conversion reaction ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ) in the layer. At high  $P_{\text{CO}_2}$  ( $P_{\text{CO}_2} > 0.01 \text{ atm}$ ), however, conversion of  $\text{CO}_2$  occurs mainly in the DBL and therefore becomes rate-limiting. On the other hand, the diffusion boundary layer controls the kinetics of calcite dissolution at low  $P_{\text{CO}_2}$  ( $P_{\text{CO}_2} < 0.01 \text{ atm}$ ). These findings are explained by use of the DBL model successfully.

**Key words:**  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system; calcite dissolution kinetics; diffusion boundary layer;  $\text{CO}_2$  conversion

### 作者简介

刘再华,男,1963年6月生。1996年毕业于德国不来梅大学物理系,获自然科学博士学位。现为地质矿产部岩溶地质研究所副研究员,主要从事岩溶动力学、水文地球化学、环境同位素及全球碳循环等方面的研究。通讯地址:541004,广西桂林七星路40号岩溶地质研究所;E-mail: zliu@mailbox.gxnu.edu.cn.