

灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较

刘再华¹, W. Dreybrodt², 李华举¹

1. 中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004

2. 德国不来梅大学实验物理研究所, 不来梅 28359

摘要: 碳酸盐岩溶解的速率控制过程包括: (1) 岩石表面上的非均相化学反应; (2) 离子从岩石表面通过扩散向溶液中的传输; (3) CO_2 向 H^+ 和 HCO_3^- 的转换。通常是这 3 个过程中的最慢过程决定着碳酸盐岩的溶解速率。然而, 实验和理论分析发现, 在条件相似的情况下, 白云岩的初始溶解速率不仅只有灰岩的 $1/3 \sim 1/60$, 而且灰岩和白云岩的溶解呈现出不同的速率控制机理。如对灰岩而言, 在实验中加入能催化 CO_2 转换反应的生物碳酸酐酶(CA)后, 其溶解速率增加出现在 CO_2 分压 $> 100 \text{ Pa}$ 的区域, 最高可达 10 倍; 而对白云岩, 其溶解速率增加出现在 CO_2 分压 $< 10\,000 \text{ Pa}$ 的区域, 且增加仅 3 倍左右。此外, 虽然 2 类岩石的溶解也均受水动力条件(旋速或流速)的控制, 且主要出现在 CO_2 分压 $< 1\,000 \text{ Pa}$ 的区域, 但灰岩的溶解对水动力条件的变化比白云岩溶解更敏感。这些发现在解释和揭示自然界白云岩和灰岩岩溶发育及其相关资源环境问题的差异方面具有重要意义。

关键词: 速率控制机理; 非均相表面反应; 溶质传输; CO_2 转换反应; 碳酸酐酶; 水动力条件; 灰岩溶解; 白云岩溶解。

中图分类号: P642.25

文章编号: 1000-2383(2006)03-0411-06

收稿日期: 2005-09-06

Comparison of Dissolution Rate-Determining Mechanisms between Limestone and Dolomite

LIU Zai-hua¹, W. Dreybrodt², LI Hua-ju¹

1. Institute of Karst Geology, CAGS, Karst Dynamics Laboratory of MLR, Guilin 541004, China

2. Institute of Experimental Physics, Bremen University, Bremen 28359, Germany

Abstract: The dissolution rate-determining processes of carbonate rocks include: (1) heterogeneous reactions on rock surface; (2) mass transport of ions into solution from rock surface via diffusion; and (3) conversion reaction of CO_2 into H^+ and HCO_3^- . Generally, it is the slowest of these three processes that limits the dissolution rate of carbonate rock. However, it was found from experiments and theoretical analysis that under similar conditions, not only are the initial dissolution rates of dolomite lower by a factor of 3 to 60 than those of limestone, but also there are different dissolution rate-determining mechanisms between limestone and dolomite. For example, under conditions of CO_2 partial pressures (p_{CO_2}) $> 100 \text{ Pa}$, limestone dissolution rates increase remarkably, by a factor of about 10 after the addition of carbonic anhydrase (CA) into the solution, which catalyzes the conversion reaction of CO_2 . For dolomite, the increase of dissolution rate after the addition of CA appears at $p_{\text{CO}_2} < 10\,000 \text{ Pa}$. The enhancement factor of CA on dolomite dissolution rates is much lower (a factor of only about 3). In addition, though dissolution of both limestone and dolomite is also determined by hydrodynamics (rotation speed or flow speed), especially under $p_{\text{CO}_2} < 1\,000 \text{ Pa}$, the dissolution of limestone is more sensitive to hydrodynamic change than the dissolution of dolomite. These findings are of significance in understanding the differences in karstification and relevant problems of resources and environments of dolomite and limestone areas.

Key words: rate-determining mechanisms; heterogeneous surface reaction; mass transport; CO_2 conversion reaction; carbonic anhydrase; hydrodynamics; limestone dissolution; dolomite dissolution.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40372117); 国家重大基础研究前期研究专项(No. 2002CCA05200).

作者简介: 刘再华(1963—), 男, 研究员, 博士生导师。1996、1997 年分别毕业于德国不来梅大学和中国地质大学, 并分获自然科学博士学位和工学博士学位, 目前主要从事岩溶作用动力学与环境研究方向。E-mail: zaihua_liu@hotmail.com

0 引言

H^+ 作为碳酸盐岩溶解的侵蚀剂,使得 CO_2 向 H^+ 和 HCO_3^- 的转换成为碳酸盐岩溶解作用的第一步. 该转换反应强烈地依赖于溶液的 pH 值,且在 $pH=7.5$ 左右是最慢的(Kern, 1960; Usdowski, 1982). 岩溶水的 pH 值正好落在这一范围. 在这一区间里, CO_2 转换反应的时间常数约为 10 s. 由此可见,该反应可能是碳酸盐岩溶解速率的控制过程. 然而,在揭示灰岩溶解机理的研究中,很少有人考虑这一控制过程(Dreybrodt, 1988; Dreybrodt and Buhmann, 1991; Dreybrodt *et al.*, 1996; Liu and Dreybrodt, 1997). 而且,在白云岩的溶解中,更没有人考虑 CO_2 慢速转换反应的影响(Liu and Dreybrodt, 2001). 此外,岩石表面上的非均相化学反应(Plummer *et al.*, 1978; Busenburg and Plummer, 1982)和离子从岩石表面通过扩散向溶液中的传输(Dreybrodt and Buhman, 1991)也可能成为碳酸盐岩溶解速率的控制过程. 本文详细阐述了 CO_2 转换反应动力学在灰岩和白云岩溶解中的重要作用,方法是在实验溶液中加入能显著催化 CO_2 转换反应,且在自然界普遍存在的生物高分子催化剂——碳酸酐酶(carbonic anhydrase, 简称 CA, Lindskog *et al.*, 1971; Atkin *et al.*, 1972; Fridlyand and Kaler, 1987)后,监测 2 类岩石溶解速率的变化情况. 为了揭示溶质传输对岩石溶解速率的控制,使用了旋转盘实验装置. 最后,通过比较和 DBL 理论模型分析揭示了灰岩和白云岩溶解速率及其控制机理的差异,这是本文的主要创新点.

1 研究方法

使用旋转盘实验装置(Liu and Dreybrodt, 1997)研究扩散控制和 CO_2 转换反应(通过加入碳酸酐酶催化该反应)对灰岩(取自桂林七星公园上泥盆统融县组,方解石含量 $>99\%$)和白云岩(取自北京郊区前寒武系地层,白云石含量 $>95\%$)溶解的作用.

灰岩和白云岩被制成直径 3 cm、厚 5 mm 的圆盘,该圆盘嵌于旋转盘内旋转(转速控制在 $100 \sim 3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),并用防水硅碳纸打磨,以获得光滑平整的表面. 旋转盘的面积约 7 cm^2 .

为了了解 CO_2 转换反应对岩石溶解通量的影

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_2 慢速转换反应 $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$.

此外,不同配比的 CO_2 - N_2 混合气体被充入蒸馏水,从而得到系统的 CO_2 分压分别为 $30, 10^2, 5 \times 10^2, 10^3, 5 \times 10^3, 10^4, 2 \times 10^4$ 和 10^5 Pa 的反应溶液.

岩石溶解过程通过电导仪测定溶液电导率并由计算机记录其变化来了解. 本次实验中,电导率 γ 与溶液中钙镁浓度之和(TH)存在如下线性关系:

对于灰岩溶解:

$$TH(\text{mmol/L}) = 6.18 \times 10^{-3} \gamma(\mu\text{S/cm}, 25^\circ\text{C}) - 1.38 \times 10^{-2}, \text{相关系数 } r = 0.999.$$

对于白云岩溶解:

$$TH(\text{mmol/L}) = 5.56 \times 10^{-3} \gamma(\mu\text{S/cm}, 25^\circ\text{C}) - 0.01, r = 0.999.$$

因此,由溶液电导率的自动记录可获得溶解过程中 TH 的变化,这样,岩石的溶解速率 R 分别为:

$$R = \left(\frac{V}{A}\right) \left(\frac{d[TH]}{dt}\right), \quad (\text{对灰岩而言})$$

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{A}\right) \left(\frac{d[TH]}{dt}\right), \quad (\text{对白云岩而言})$$

其中, V 为溶液体积, A 为旋转盘表面积,因子 2 表示 1 mol 白云岩溶解产生 2 mol 的硬度.

2 实验结果

2.1 CO_2 转换反应(碳酸酐酶加入)对溶解速率的控制

图 1 表示了转速 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时溶解速率与 CO_2 分压(p_{CO_2})的关系. 可以看出,碳酸酐酶无论对灰岩还是白云岩的溶解速率均有强烈的促进作用. 为了更清楚地看出这一特点,计算了有、无碳酸酐酶加入时的溶解速率之比值,此处称为岩石溶解速率的碳酸酐酶增加倍数(图 2). 由图 2 可见,加入碳酸酐酶后,溶解速率显著增加. 然而,对于灰岩,最大的速率增加倍数主要出现在 CO_2 分压 $>10^2 \text{ Pa}$ 条件下;而对于白云岩,最大的速率增加倍数则主要出现在 CO_2 分压 $<10^4 \text{ Pa}$ 条件下. 而且,在对碳酸酐酶敏感的 CO_2 分压区域内(由图 2 可知,灰岩和白云岩溶解对碳酸酐酶敏感的区域分别为 $p_{CO_2} > 10^2 \text{ Pa}$ 和 $p_{CO_2} < 10^4 \text{ Pa}$),灰岩溶解速率的碳酸酐酶增加倍数远比白云岩大,如对灰岩,增加倍数最大可达 10,而对于白云岩,最大增加倍数仅为 3 左右.

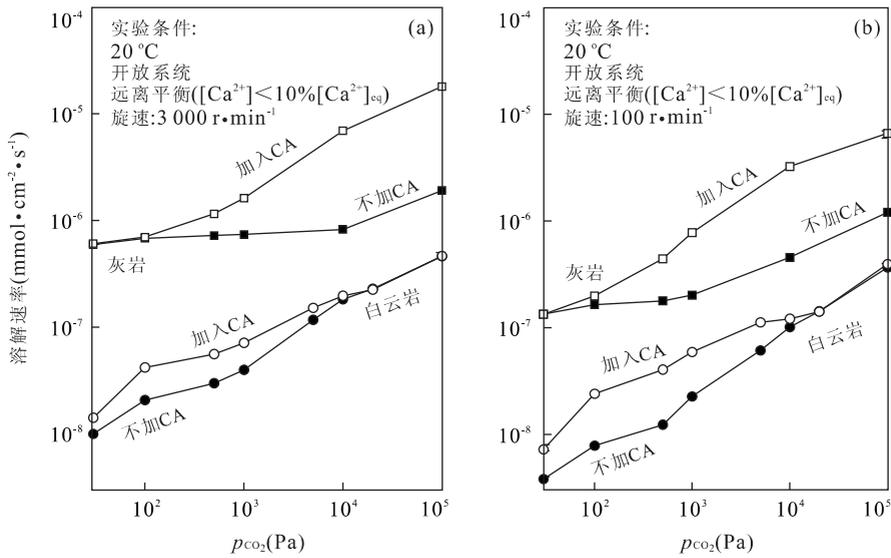


图 1 转速 3 000 r·min⁻¹ (a)和 100 r·min⁻¹ (b)时溶解速率与 CO₂ 分压的关系

Fig. 1 Dissolution rate vs. p_{CO_2} for rotating speeds at 3 000 r·min⁻¹ (a) and 100 r·min⁻¹ (b). Addition of CA increases the dissolution rates mainly at $p_{CO_2} > 100$ Pa for limestone, and $p_{CO_2} < 10\ 000$ Pa for dolomite

对于灰岩,加入 CA 对溶解速率的增加主要发生在 CO₂ 分压 > 100 Pa 条件下,而对白云岩,则出现在 CO₂ 分压 < 10 000 Pa 条件下

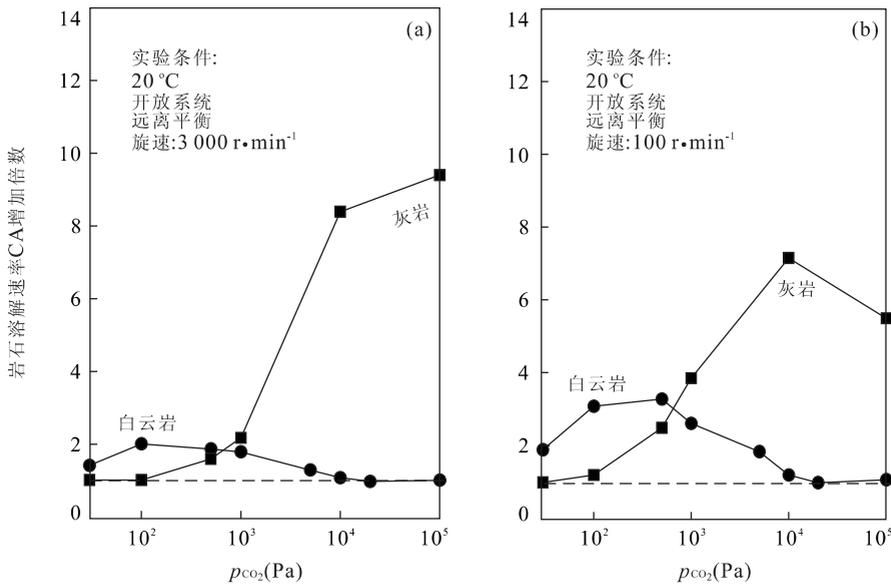


图 2 转速 3 000 r·min⁻¹ (a)和 100 r·min⁻¹ (b)时白云岩和灰岩溶解速率 CA(碳酸酐酶)增加倍数与 CO₂ 分压的关系

Factor of 1 (dashed line) means no influence of CA at all

增加倍数等于 1(虚线)表明 CA 对溶解速率的增加没有影响

此外,由图 1 还可看出,在其他条件相同的情况下,白云岩的溶解速率比灰岩低得多,如转速 3 000 r·min⁻¹、未加 CA 时,与 CO₂ 分压有关,灰岩溶解速率是白云岩的 4~60 倍,CO₂ 分压愈低,两者差异愈大;转速 100 r·min⁻¹、未加 CA 时,灰岩溶解速率是白云岩的 3~25 倍,同样表现出 CO₂ 分

压愈低,两者差异愈大的规律.然而,在全部加入 CA 后,与 CO₂ 分压无关,灰岩溶解速率是白云岩的约 50 倍(转速 3 000 r·min⁻¹)和 16 倍(转速 100 r·min⁻¹).

最后,图 1 同时反映了随 CO₂ 分压增加,碳酸盐岩溶解速率也有规律地增加,如转速 100 r·min⁻¹、

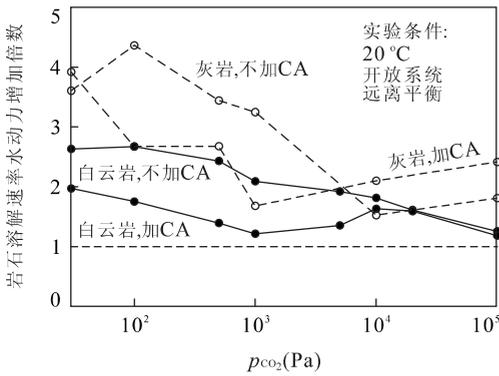


图 3 加或不加 CA 条件下白云岩和灰岩溶解速率水动力增加倍数 ($R_{3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}/R_{100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$) 与 CO_2 分压的关系

Fig. 3 Factor of hydrodynamic enhancement ($R_{3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}/R_{100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$) as a function of p_{CO_2} under the condition with or without addition of carbonic anhydrase. Factor of 1 (dashed line) means no influence of hydrodynamics at all

增加倍数等于 1 表明流速对溶解速率的增加没有影响

未加 CA 时,灰岩的溶解速率由 $p_{\text{CO}_2} = 30\text{ Pa}$ 时的 $1.4 \times 10^{-7}\text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (或约 1.6 mm/a) 增加到 $p_{\text{CO}_2} = 100\,000\text{ Pa}$ 时的 $1.2 \times 10^{-6}\text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (或约 14 mm/a); 相应地,白云岩的溶解速率由 $4.5 \times 10^{-9}\text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (或约 0.05 mm/a) 增加到 $4 \times 10^{-7}\text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (或约 4.7 mm/a)。

2.2 溶质传输(流速)对碳酸盐岩溶解速率的控制

图 3 表示了白云岩和灰岩溶解速率水动力增加倍数 ($R_{3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}/R_{100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$) 与 CO_2 分压的关系,其中 $R_{3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 、 $R_{100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 分别为流速 $3\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $100\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的碳酸盐岩溶解速率。 $R_{3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}}/R_{100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}} = 1$ 表示水动力条件的变化对溶解速率无影响。由图可见,无论是灰岩还是白云岩,它们的溶解速率水动力增加倍数都有随 CO_2 分压降低而增加的趋势。即低 CO_2 分压时溶质传输对溶解速率的控制更重要。此外,灰岩溶解与白云岩溶解相比,前者对水动力条件的变化更敏感,反映在其速率水动力增加倍数更高。此外,图 3 显示,在 $p_{\text{CO}_2} < 10\,000\text{ Pa}$ 条件下,加入 CA 后,碳酸盐岩溶解速率水动力增加倍数明显降低。

3 实验结果的分析解释

Dreybrodt and Buhmann(1991)在他们的扩散

边界层(DBL)模型中考虑了以下 3 个速率控制过程对碳酸盐岩溶解速率的共同控制:(1)碳酸盐岩表面化学反应,其动力学可由 PWP 方程(对灰岩而言,Plummer *et al.*, 1978)或 BP 方程(对白云岩而言,Busenbarg and Plummer, 1982)表述;(2)液相中 CO_2 的慢速转换反应 $\text{CO}_2(\text{eq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 (= \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-)$,该反应动力学已由 Kern(1960)和 Usdowski(1982)进行了研究;(3)分子扩散引起的质量传输。

在该模型中,溶液被分成 2 个区域,即岩石表面附近的扩散边界层(DBL,厚度 ϵ)区域和其临近的均匀溶液区(厚度 δ)。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 10^4 至 10^6 倍加以实现(Dreybrodt and Buhmann, 1991)。岩石表面的钙或钙和镁离子通量 F 分别由 PWP 方程或 BP 方程给出。根据质量作用定律, F 必须等于溶液中 CO_2 转换的通量。

基于与实验条件相同的参数,利用 DBL 模型计算了理论溶解速率。结果表明,理论计算值与实验观测值相当吻合(Liu and Dreybrodt, 1997; Liu and Dreybrodt, 2001)。这样,模型计算的其他参数可用于对实验结果作进一步的解释。图 4a 和图 4b 分别是白云岩和灰岩溶解时 DBL 内比率 $[\text{CO}_2(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的变化情况。其中 f_{CO_2} 是加入 CA 后 CO_2 转换反应速率增加的倍数。理论上,若 CO_2 转换足够快(经计算,对于 $p_{\text{CO}_2} = 10\,000\text{ Pa}$ 和 100 Pa 而言, f_{CO_2} 分别为 30 和 250 时,即为足够快),即 CO_2 转换是非速率控制过程,则比值 $[\text{CO}_2(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时应等于平衡值 400 左右(Dreybrodt, 1988)。该值愈大,说明 CO_2 转换愈慢,从而对岩石溶解速率的控制愈显著。所以,由图 4 可以推断加入碳酸酐酶后,对于灰岩而言,溶解速率的增加主要是在高 CO_2 分压条件下(图 4b 曲线 1 对曲线 4);而对于白云岩,则溶解速率的增加主要发生在低 CO_2 分压条件下(图 4a 曲线 1 对曲线 3),两者正好相反。这一推断与前面所述实验结果是完全一致的(图 1,2)。

至于灰岩和白云岩,它们的溶解速率水动力增加倍数都有随 CO_2 分压降低而增加的趋势,据相关研究(Liu and Dreybrodt, 1997; Liu and Dreybrodt, 2001)认为,在这种情况下,是扩散边界层内的分子扩散起着控制作用,结果表现出溶解通量取决于扩散边界层厚度,即流速或流速,且 CO_2 分压

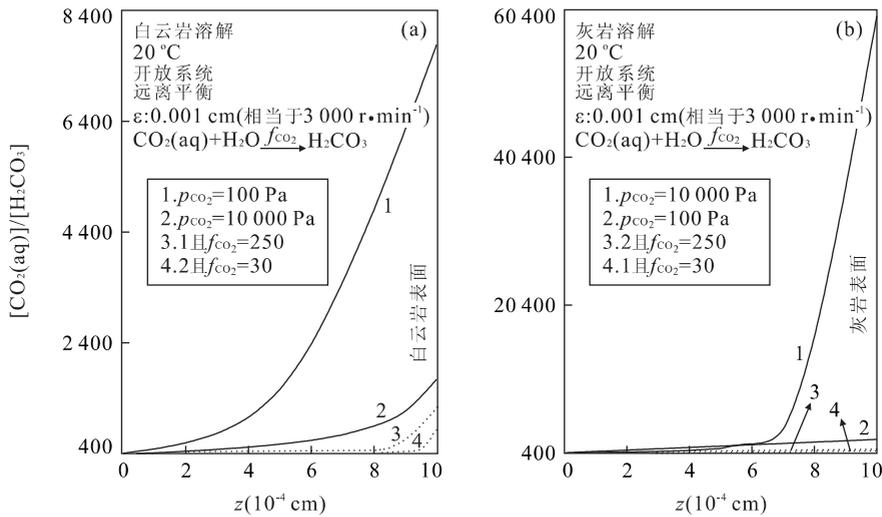


图 4 白云岩(a)和灰岩(b)溶解时 $[CO_2(aq)]/[H_2CO_3]$ 比率在扩散边界层内的变化

Fig. 4 $[CO_2(aq)]/[H_2CO_3]$ in the diffusion boundary layer as a function of distance to the bulk solution when dolomite (a) and limestone (b) dissolution happens. Here, f_{CO_2} is the factor of rate increase of the CO_2 conversion due to the addition of CA
 f_{CO_2} 为加入 CA 后 CO_2 转换因子, 即 CO_2 转换反应速率增加的倍数

愈低, 此种控制作用愈明显. 此外, 由上述可知, 低 CO_2 分压时白云岩溶解还存在 CO_2 慢速转换的控制, 所以其对水动力条件的变化不如灰岩溶解敏感.

4 结论和讨论

实验和理论分析发现, 在条件相似的情况下, 白云岩的初始溶解速率不仅只有灰岩的 $1/3 \sim 1/60$, 而且灰岩和白云岩的溶解呈现出不同的速率控制机理. 如对灰岩而言, 在实验中加入能催化 CO_2 转换反应的生物碳酸酐酶(CA)后, 其溶解速率增加出现在 CO_2 分压 >100 Pa 的区域, 最高可达 10 倍; 而对白云岩, 其溶解速率增加出现在 CO_2 分压 <10000 Pa 的区域, 且增加仅 3 倍左右. 此外, 虽然 2 类岩石的溶解均受水动力条件(流速或速率)的控制, 且主要出现在 CO_2 分压 <1000 Pa 的区域, 但灰岩的溶解对水动力条件的变化比白云岩溶解更敏感. 这些差异进一步表明白云岩的溶解特征是由于其具有更复杂的表面反应控制机理.

上述发现在解释和揭示自然界白云岩和灰岩岩溶发育及其相关资源环境问题的差异方面具有重要意义.

首先, 尽管碳酸酐酶(CA)对碳酸盐岩溶解速率的显著催化作用是室内实验获得的结果, 但其对自然界的碳酸盐岩溶解具有重要的启示意义, 因为碳

酸酐酶在自然界普遍存在, 如在动物、植物和某些细菌中都有发现(Lindskog, 1971). 因此, 实验结果表明, 化学风化(包括碳酸盐岩溶解和硅酸盐风化)作用在大气 CO_2 沉降和全球碳循环里的所谓丢失的汇(Shindler, 1999)中的重要性需要重新评价. 无疑, 已往的研究(Kump *et al.*, 2000)由于未认识到 CA 在风化中的催化作用, 因此低估了风化作用的速率, 同样也低估了风化作用对大气 CO_2 沉降的贡献. 另一方面, 这次发现也表明了研究自然界不同水体中 CA 分布及其活度和 CA 在自然界风化中的作用的必要性.

其次, 白云岩溶解速率远远低于石灰岩溶解速率解释了自然界白云岩岩溶发育强度弱于石灰岩岩溶发育强度的现象. 而白云岩溶解更复杂的表面控制机理和灰岩溶解更显著的 CO_2 转换控制和溶质传输控制机理则说明灰岩的溶解将主要以受流速和碳酸酐酶控制的差异性溶蚀为主, 但白云岩以受表面控制的均匀溶蚀为主, 因而白云岩岩溶发育和含水性更均匀.

References

Atkin, C. A., Patterson, B. D., Graham, D., 1972. Plant carbonic anhydrase: I. Distribution of types among species. *Plant. Physiol.*, 50:214-217.
 Busenberg, E., Plummer, L. N., 1982. The kinetics of dissolution of dolomite in CO_2 - H_2O systems at 1.5 to 65 °C

- and 0 to 1 atm p_{CO_2} . *Am. J. Sci.*, 282:45—78.
- Dreybrodt, W., 1988. Processes in karst systems (series in physical environment). Springer-Verlag, Heidelberg, 140—182.
- Dreybrodt, W., Buhmann, D., 1991. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem. Geol.*, 90:107—122.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Liu, Z., et al., 1996. The kinetics of the 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:3375—3381.
- Fridlyand, L. E., Kaler, V. L., 1987. Possible CO_2 concentrating mechanism in chloroplasts of C_3 plants; Role of carbonic anhydrase. *Gen. Physiol. Biophys.*, (6): 617—636.
- Kern, M. D., 1960. The hydration of carbon dioxide. *J. Chem. Educ.*, 37:14—23.
- Kump, L. R., Brantley, S. L., Arthur, M. A., 2000. Chemical weathering, atmospheric CO_2 , and climate. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 28:611—617.
- Lindskog, S., Henderson, L., Kannan, K., et al., 1971. Carbonic anhydrase. In: Boyer, P., ed., *The enzymes*, V. Academic Press, New York, 587—665.
- Liu, Z. H., Dreybrodt, W., 1997. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions in turbulent flow; The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:2879—2889.
- Liu, Z. H., Dreybrodt, W., 2001. Kinetics and rate-limiting mechanisms of dolomite dissolution at various CO_2 partial pressures. *Science in China (Series B)*, 44(5): 500—509.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., Parkhurst, D. L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5—60 °C and 0.0—1.0 atm CO_2 . *Am. J. Sci.*, 278: 179—216.
- Schindler, D. W., 1999. Carbon cycling; The mysterious missing sink. *Nature*, 398:105—107.
- Uzdowski, E., 1982. Reactions and equilibria in the systems $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$: A review. *Neues Jahrb Mineral Abh.*, 144:148—171.