

# 近平衡状态海水中方解石和文石沉淀速率及动力学研究

陶小晚<sup>1</sup>, 蒲晓强<sup>2</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 广东海洋大学 工程学院, 广东 湛江 524088)

**摘要:** 利用“freedrift”开放反应系统, 研究人工海水中近平衡状态时二氧化碳分压( $p(\text{CO}_2)$ )的变化对方解石、文石沉淀速率及其动力学方程的影响。反应在恒定的温度( $25.0^\circ\text{C}\pm 0.2^\circ\text{C}$ )、 $p(\text{CO}_2)$ 环境下进行, 通过实验得到了不同  $p(\text{CO}_2)$  环境下, 方解石和文石的沉淀速率及动力学方程。研究发现: (1) 晶体类型和碳酸盐碱度相同时,  $p(\text{CO}_2)$  越低沉淀速率越大; 饱和度( $\Omega$ )和  $p(\text{CO}_2)$  相同时, 方解石沉淀速率低于文石, 且  $p(\text{CO}_2)$  越高, 沉淀速率越低。(2) 对于方解石, 当  $p(\text{CO}_2)$  介于  $3\ 050\times 10^{-6}$  和  $3\ 200\times 10^{-6}$  之间,  $1.5<\Omega<3.1$  时, 反应级数  $n=2.4$ ; 当  $p(\text{CO}_2)\approx 130\times 10^{-6}$ ,  $1.2<\Omega<3.0$  时,  $n=2.6$ ; 对于文石, 当  $p(\text{CO}_2)\approx 2\ 300\times 10^{-6}$ ,  $1.1<\Omega<2.0$  时,  $n=3.2$ ; 当  $p(\text{CO}_2)\approx 320\times 10^{-6}$ ,  $1.1<\Omega<1.9$  时,  $n=2.0$ 。本研究结果加深了对不同沉积环境下方解石和文石沉淀机制的理解。此外, 不同方解石饱和度( $\Omega_c$ )条件下方解石和文石沉淀速率的研究为探讨为何现代浅海碳酸盐沉积物以文石为主、而海底沉积物中的自生碳酸钙矿物主要为方解石的现象提供了一种较好的解释方案。

**关键词:** 人工海水; 方解石; 文石; 沉淀; 饱和度; 碳酸盐碱度; 反应级数

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)02-0064-08

在显生宙, 碳酸盐岩约占沉积岩总量的 20%, 世界上 60% 的油气储量与碳酸盐岩储层有关<sup>[1]</sup>, 组成碳酸盐岩的主要矿物是方解石和白云石, 且前者的量明显大于后者。在深海沉积物中, 方解石是含量最高的碳酸盐矿物, 而在现代浅海沉积物中, 文石和方解石是主要的碳酸盐矿物。因此, 模拟方解石、文石的沉淀速率及动力学过程对于理解人类活动排放的  $\text{CO}_2$  对气候的影响、海洋中碳酸盐沉积物生成与溶解、全球碳循环以及碳酸盐成岩作用的定量研究具有重要意义<sup>[2]</sup>。

在过去几十年中, 人们在不同的温、压及溶液成分条件下, 对方解石、文石的沉淀速率及沉淀反应级数进行了大量研究<sup>[3-6]</sup>。由于海水成分复杂, 镁离子<sup>[7-9]</sup>和磷酸盐<sup>[5]</sup>等对方解石和文石沉淀速率造成影响, 因此对海水中方解石和文石沉淀过程的研究多用沉淀速率与饱和度( $\Omega$ )之间的经验关系式来表示<sup>[2]</sup>。目前, 研究中主要存在两个问题: (1) 近平衡-沉淀平衡处, 由于较小的 pH 值误差、微小的温度或二氧化碳分压( $p(\text{CO}_2)$ )的变化都对  $\Omega$  的计算产生较大的影响, 故而一直缺乏可靠的数据; (2) 不同的学者<sup>[3-6,10-12]</sup>利用实测或模拟实验得到的反应级数  $n$  有很大差异。为了解决以上两个问题, 本文利用“freedrift”开放反应系统, 在恒压力( $1\times 10^5\text{Pa}$ )、恒温度

( $25.0^\circ\text{C}\pm 0.2^\circ\text{C}$ )、恒  $p(\text{CO}_2)$  环境下, 研究海水中近平衡-沉淀平衡状态  $p(\text{CO}_2)$  的变化对方解石溶解-沉淀速率及其动力学方程的影响, 以得到不同  $p(\text{CO}_2)$  时方解石溶解-沉淀速率及动力学方程, 并探讨反应级数  $n$  产生差异的原因。

## 1 材料与方方法

### 1.1 实验试剂和仪器

实验试剂有: 人工海水、方解石晶体、文石晶体和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气体。人工海水的配制参照文献<sup>[13]</sup>, 不含  $\text{PO}_4^{3-}$  离子, 以排除其对反应过程的干扰<sup>[5]</sup>, 盐度为 35。方解石采用超纯级方解石(Sigma<sup>®</sup>), 文石用超纯级方解石(Sigma<sup>®</sup>)制成<sup>[11]</sup>。

仪器有: 洗气瓶、聚四氟乙烯材质的分液漏斗状反应器(Nalgene<sup>®</sup>, 容积约 600 mL)、恒温槽(Thermo<sup>®</sup> Haake, 精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )、温度计(精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )、去离子水、过滤器、滤膜( $0.45\mu$ )、电子天平(精度 0.000 1 g)、pH 电极(Orion, 8102BNUWP, 精度 0.001)、pH 计(Mettler<sup>®</sup> 235, 精度 0.1 V)、电位测定仪(万通

收稿日期: 2009-06-26; 修回日期: 2010-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(40376038)

作者简介: 陶小晚(1981-), 男, 河北石家庄人, 博士, 研究方向为地球化学, 电话: 010-83597498, E-mail: taoxiaowan@petrochina.com.cn

798MPT Titrino)。

方解石和文石表面积测定采用 Kr-BET<sup>[14]</sup>方法,  $S_{\text{方解石}}=0.76 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{文石}}=0.77 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{晶体}}$ 为晶体的表面积。pH 值测定标准采用三羟甲基氨基甲烷(Tris)和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP), Tris 和 AMP 的配制及 pH 值的测定方法参照 DOE<sup>[15]</sup>, pH 值的计算以 Tris 作为标准。

## 1.2 实验操作过程

首先过滤人工海水, 准确称量后加入反应器中(图 1)。反应器放置在恒温槽内, 以保持温度恒定, 恒温槽控温精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。接着, 称取一定量的  $\text{NaHCO}_3$  粉末(精确到 0.000 1 g), 加入反应器中, 以调节反应液初始饱和度( $\Omega_0$ )。然后, 从反应器底部通入  $p(\text{CO}_2)$  恒定的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的混合气体。混合气体的有效成分为  $\text{CO}_2$ 。混合气体在通入反应器前经过洗气瓶中离子水的湿润。从反应器底部通入的混合气体有两个作用: (1) 保持反应液具有恒定的  $p(\text{CO}_2)$  (溶解过程后期才能真正达到  $p(\text{CO}_2)$  平衡); (2) 起搅拌作用。通入反应液的混合气体压力要较高, 以使文石或方解石晶体粉末和反应液充分混合。在本实验中假定反应液和晶体混合均匀, 每次采样后, 晶体和溶液的质量比不发生改变。

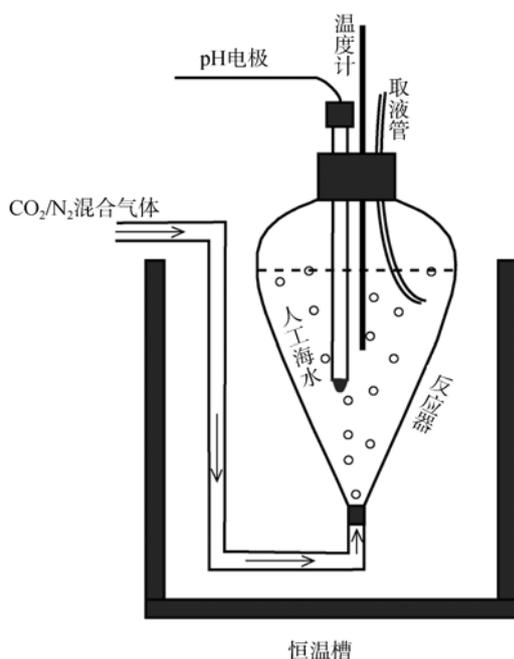


图 1 沉淀反应装置

Fig. 1 Precipitation-reaction equipments

实验在常压下进行, 为了最大程度减少反应液

的蒸发, 在反应器的上口部, 用塑料薄板遮挡。反应器的口部留有插入温度计、电极、取液管等大小合适的孔。温度计的精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , 可以实时监测反应温度。插入取液管是为了避免在取样时打开反应器口部造成反应环境的波动, 以最大限度的维持反应液反应环境(温度、 $p(\text{CO}_2)$ )的恒定。

当溶液和混合气体间达到  $p(\text{CO}_2)$  平衡( $\Delta\text{pH} < 0.002$  单位/h)时, 加入文石或方解石晶体粉末(精确到 0.000 1 g), 每千克人工海水中设计加入晶体粉末的质量为 2.5 g。加入晶体的时刻, 代表实验正式开始, 同时计时。

## 1.3 取样过程

取样过程分为两个步骤: 反应液 pH 值测定和取样。在测定反应液的 pH 值后, 开始取样。反应器口部插有取样管, 以便于注射器抽取样品。为尽量降低器材对样品的影响, 取样前用反应液润洗注射器。取洁净的注射器连接取样管, 先抽取 3~5 mL 反应液, 然后取下注射器, 在注射器上加过滤头。用取出的 3~5 mL 反应液先润洗注射器, 然后将其过滤到样品瓶中, 润洗样品瓶。用润洗后的注射器取 25~30 mL 样品, 过滤到经过润洗的样品瓶中, 密封保存在冰箱中, 用于以后的总碱度( $A_T$ )和  $[\text{Ca}^{2+}]$  的测定。在取样的过程中要避免注射器吸入气泡, 因过滤反应液时需要加压, 而气泡中存在的  $\text{CO}_2$  会在压力增大时加速文石或方解石晶体的溶解, 增加样品的  $A_T$  值, 引入误差。随着溶解过程的进行, 顺序取样。

## 1.4 样品分析测试

利用电位滴定仪(万通 798MPT Titrino)测定样品  $A_T$  以及反应液的初始钙离子浓度( $[\text{Ca}^{2+}]_0$ )<sup>[16]</sup>。  $A_T$  测定单个样品用量约 25 mL, 相对标准偏差低于 0.10%, 即  $\pm 2 \mu\text{mol}/\text{kg}$ ;  $[\text{Ca}^{2+}]$  测定单个样品用量 1 mL, 相对标准偏差低于 0.25%, 即  $\pm 26 \mu\text{mol}/\text{kg}$ , 有时可达到 0.10%, 即  $\pm 10 \mu\text{mol}/\text{kg}$ 。

## 2 数据的处理

### 2.1 碳酸体系参数的计算

研究海洋碳酸盐体系时要涉及 4 个参数: pH 值,  $A_T$ , 溶解无机碳的浓度(DIC)和  $p(\text{CO}_2)$ , 利用其中两个参数可以计算另外两个参数。本研究测定的参数有 pH 值、 $A_T$  以及  $[\text{Ca}^{2+}]_0$ 。海水碱度可以分为  $A_T$  和碳酸盐碱度( $A_C$ )。  $A_T$  是指 1 000g 样品中, 氢离子接受

体(当温度为 25℃时,离子力强度为 0, 解离常数  $K_{10^{-4.5}}$  的弱酸解离形成的碱)超过氢离子给予体( $K_{10^{-4.5}}$  的酸)的氢离子摩尔当量中和酸的能力<sup>[17]</sup>, 可表示为:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (1)$$

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

$A_T$  和  $A_c$  的单位均为 mmol/kg, “[ ]”代表溶液中某种离子的总浓度,  $[\text{H}^+]_F$  代表自由氢离子浓度, 省略号代表其他种类的酸或碱, 因为量很少, 可以忽略。在开阔海洋中  $\text{NH}_3$  和  $\text{HS}^-$  的浓度很低, 可以被忽略, 但在还原环境的水体中, 则不能忽略其浓度<sup>[17]</sup>。

碳酸盐碱度值( $A_c$ )由  $A_T$  值和 pH 值计算得出, 反应过程中的钙离子浓度( $[\text{Ca}^{2+}]_t$ )由  $A_T$  和  $[\text{Ca}^{2+}]_0$  依据(3)式<sup>[18]</sup>计算得出:

$$[\text{Ca}^{2+}]_t = [\text{Ca}^{2+}]_0 + [A_T, t - A_{T,0}]/2 \quad (3)$$

## 2.2 碳酸盐碱度值随时间变化曲线的模拟

本实验中,  $A_c$  随时间变化曲线的拟合采用 Gehlen 等<sup>[19]</sup>运用的经验方程:

$$A_c(t) = (A_{c,0} - A_{c,\infty})\exp(-\alpha t^\beta) + A_{c,\infty} \quad (4)$$

拟合文石或方解石在沉淀过程中  $A_c$  随时间  $t$  变化的曲线

当  $t=0$  时,  $A_c, t = A_{c,0}$ ; 当  $t \rightarrow \infty$  时,  $A_c, t = A_{c,\infty}$

$\alpha$  和  $\beta$  为自由常数, 它们由最小化方差和 (minimizing the sum of squared residuals (least squares estimation)) 得出。  $A_c$  相对于时间变化的曲线的斜率代表沉淀速率。

碳酸盐的沉淀速率及动力学方程可以表示为:

$$R = dA_c / (2.5S_{\text{晶体}} dt) = k(\Omega - 1)^n \quad (5)$$

公式(5)中“ $2.5S_{\text{晶体}}$ ”表示单位质量人工海水中加入晶体粉末的表面积( $\text{m}^2$ ),  $R$  为沉淀速率( $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ ), 即每分钟每平方米晶体表面积所沉淀的  $A_c$ ,  $\Omega$  为反应液的饱和度,  $\Omega = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{sp}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$  由(3)式得

出,  $[\text{CO}_3^{2-}] = A_c / (10^{(9-pH)} \times 0.8909 + 2)$ , 单位均为 mmol/kg,  $K_{sp}$  为方解石或文石的溶度积常数, 单位为  $\text{mmol}^2/\text{kg}^2$ , 在常压及 25.0℃时, 对于方解石  $K_{sp} = 0.439 \text{ mmol}^2/\text{kg}^2$ , 对于文石  $K_{sp} = 0.665 \text{ mmol}^2/\text{kg}^2$ <sup>[20]</sup>。晶体每年的质量沉淀速率  $R_a$  可表示为:

$$R_a = (R \times 60 \times 24 \times 365 \times 100) / (1000 \times 2) \quad (6)$$

方解石和文石每年的质量沉淀速率  $R_{a \text{ 方解石}}$  和  $R_{a \text{ 文石}}$  可以分别表示为

$$R_{a \text{ 方解石}} = 13832 \times dA_c / dt = k_{a \text{ 方解石}} (\Omega - 1)^n \quad (7)$$

$$R_{a \text{ 文石}} = 13652 \times dA_c / dt = k_{a \text{ 文石}} (\Omega - 1)^n \quad (8)$$

$k_{a \text{ 方解石}}$  和  $k_{a \text{ 文石}}$  分别为方解石和文石的沉淀速率常数( $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ),  $n$  为反应的级数, 沉淀过程的动力学方程可由对数形式表示为:

$$\lg R_a = n \lg(\Omega - 1) + \lg k_a \quad (9)$$

因需对  $A_c$  随时间的变化进行曲线拟合, 故样品点越多拟合效果越好。但由于受到反应容器体积 (~660 mL) 以及每次  $A_T$  检测用量 (~30 mL) 的限制, 样品数保持在 9 ~ 13 个左右。顺序取样, 样品的取样间隔随实验的进行而增长。沉淀实验开始时,  $A_T$  变化相对较快, 取样间隔相对较短, 随着反应向沉淀平衡的接近,  $A_T$  变化也越来越慢, 为了能更好的检测相邻两个样品间  $A_T$  的变化, 取样时间间隔随之增长。

## 3 结果与分析

### 3.1 沉淀实验

方解石和文石的沉淀实验是在 25℃、反应液  $p(\text{CO}_2)$  恒定且  $\Omega$  较低时进行的。表 1 列出了每组实验的  $p(\text{CO}_2)$ 、 $\Omega$  区间及实验用时。

在文石、方解石的沉淀实验中,  $A_c$  随  $\Omega$  的变化见图 2。图中标示出了每组实验所用的晶体类型及  $p(\text{CO}_2)$ , 在每组实验中反应液  $p(\text{CO}_2)$  保持恒定。由于碳酸盐的沉淀是一个放气过程, 实验中  $p(\text{CO}_2)$  能很好地维持平衡, 固  $A_c$  和  $\Omega$  之间存在着良好的线性关系。

表 1 沉淀实验参数表及动力学方程

Tab. 1 Precipitation parameters and kinetic equations

样品号	晶体类型	$p(\text{CO}_2)$ ( $\times 10^{-6}$ )	海水	$\Omega$ 区间	时间 (min)	$\lg R_a = n \lg(\Omega - 1) + \lg k_a$
ID-14	方解石	3 050	八	3.10~2.06	6 515	$\lg R_a = 2.42 \lg(\Omega - 1) - 0.129 8; r^2 = 0.85$
ID-16	方解石	3 200	八	2.22~1.49	24 627	$\lg R_a = 2.42 \lg(\Omega - 1) - 0.129 8; r^2 = 0.85$
ID-17	方解石	130	八	3.02~1.26	18 372	$\lg R_a = 2.64 \lg(\Omega - 1) - 4.205 1; r^2 = 0.98$
ID-25	文石	2 300	九	2.00~1.15	21 685	$\lg R_a = 3.15 \lg(\Omega - 1) - 2.948 5; r^2 = 0.97$
ID-31	文石	320	九	1.89~1.06	19 528	$\lg R_a = 2.01 \lg(\Omega - 1) - 3.184 5; r^2 = 0.90$

注: “八”和“九”分别代表“第八桶人工海水”和“第九桶人工海水”, 两者区别仅在于  $[\text{Ca}^{2+}]_0$  的不同, 第八桶人工海水  $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 9.345 \text{ mmol/kg}$ , 第九桶人工海水  $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 10.454 \text{ mmol/kg}$

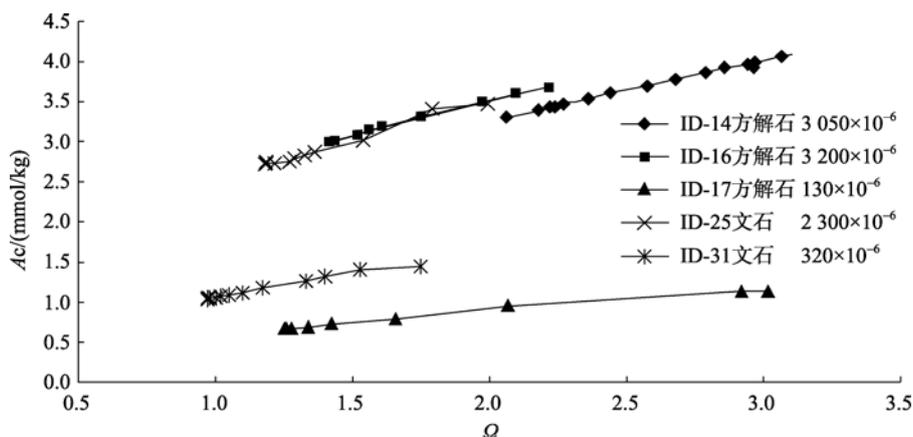


图 2  $p(\text{CO}_2)$ 恒定时, 近沉淀平衡处  $A_c$  随  $\Omega$  的变化

Fig. 2 Variation of  $A_c$  with  $\Omega$  near precipitation equilibrium at constant  $p(\text{CO}_2)$

### 3.2 $p(\text{CO}_2)$ 对 $R_a$ 的影响

$p(\text{CO}_2)$ 对  $R_a$  的影响表现在两个方面: 一是在相同的  $A_c$  条件下,  $p(\text{CO}_2)$ 对  $R_a$  的影响; 二是在相同的  $\Omega$  条件下,  $p(\text{CO}_2)$ 对  $R_a$  的影响。从图 3 可以看出, 在相同的  $A_c$  条件下,  $p(\text{CO}_2)$ 越低, 方解石或文石的沉淀速率越高。依据此认识, 可以分析沉积物早成岩作用中的方解石的胶结速率, 即当沉积物孔隙水  $A_c$  不变时, 孔隙水  $p(\text{CO}_2)$ 越低, 沉淀速率越大; 当沉积物孔隙

水  $p(\text{CO}_2)$ 不变时, 孔隙水  $A_c$  越高沉淀速率越大。Mucci<sup>[21]</sup>研究了海底沉积物上部 35 cm 碳酸盐的溶解和沉淀作用, 认为在沉积物表层的 2 cm, 由于沉积物中有机质受孔隙水中所溶解  $\text{O}_2$  的氧化, 造成  $p(\text{CO}_2)$ 升高, 导致碳酸钙的溶解。随着深度的加大,  $\text{O}_2$  消耗殆尽, 孔隙水由氧化环境变为硫酸盐还原环境, 造成孔隙水  $A_c$  增大, 发生碳酸盐的沉淀, 且硫酸盐还原产生的  $A_c$  速率越快, 碳酸盐的沉淀速率也就越快。

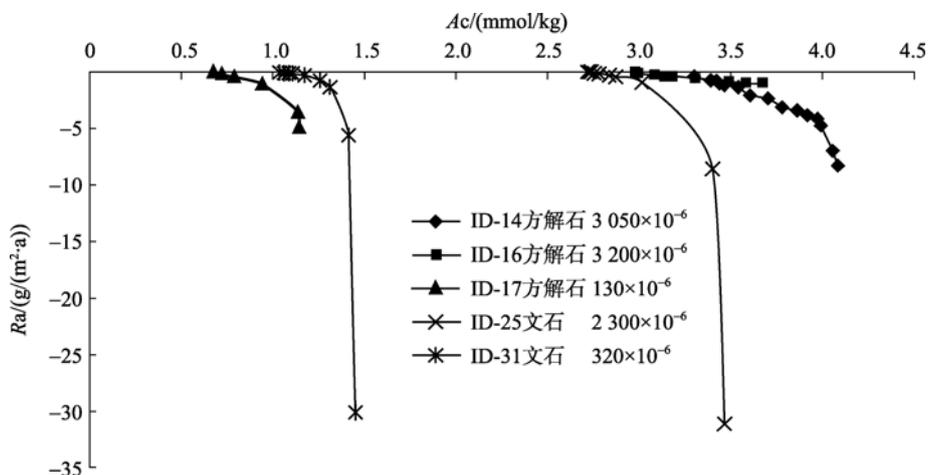


图 3  $p(\text{CO}_2)$ 恒定时, 近沉淀平衡处  $R_a$  随  $A_c$  的变化

Fig. 3 Variation of  $R_a$  with  $A_c$  near precipitation equilibrium at constant  $p(\text{CO}_2)$

本文利用“free drift”系统在不同  $p(\text{CO}_2)$ 环境下进行了三组方解石的沉淀实验(ID-14, ID-16 和 ID-17)(图 4),  $\Omega$  相同时,  $R_a$  非常相近。Lopez<sup>[3]</sup>、Zhong<sup>[4]</sup>和 Mucci<sup>[5]</sup>利用“constant addition”系统在不同  $p(\text{CO}_2)$ 环境下得到的沉淀数据(Zhong<sup>[4]</sup>和 Mucci<sup>[5]</sup>的沉淀速率是

根据其沉淀动力学方程计算得出)和本实验得到的数据具有较好的吻合性(表 2), 即验证了“free drift”系统的可靠性, 同时说明了在  $130 \times 10^{-6} < p(\text{CO}_2) < 3.200 \times 10^{-6}$ 、 $1 < \Omega < 3$  范围内,  $\Omega$  一定时,  $R_a$  相同或相近。Lebrón<sup>[12]</sup>在  $p(\text{CO}_2)$  分别为  $350 \times 10^{-6}$ 、 $5.000 \times 10^{-6}$ ,

10 000×10<sup>-6</sup>, Ω 为 2~10 的范围为进行了沉淀实验。依据其实验数据, 当 Ω>4 时, 在相同的 Ω 条件下方解石

的 R<sub>a</sub> 随 p(CO<sub>2</sub>) 的升高而增大, 但在 1<Ω<3 范围内, Ω 一定时, 并不能显示出 p(CO<sub>2</sub>) 的变化对 R<sub>a</sub> 的影响。

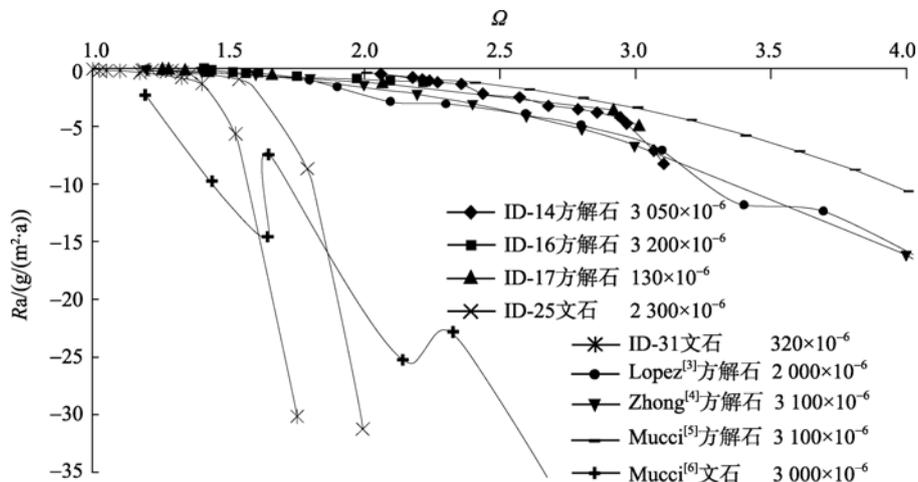


图 4 25°C、p(CO<sub>2</sub>)恒定时, 近沉淀平衡处 R<sub>a</sub> 和 Ω 关系图

Fig. 4 Relationship between R<sub>a</sub> and Ω near precipitation equilibrium at constant p(CO<sub>2</sub>) at 25°C

表 2 25°C 时海水中方解石和文石沉淀实验参数表

Tab. 2 Precipitation experiment parameters for calcite and aragonite in seawater at 25°C

作者	晶体类型	Ω	p(CO <sub>2</sub> ) (×10 <sup>-6</sup> )	n	lg(k) (g/(m <sup>2</sup> ·a))	r <sup>2</sup>
本文	方解石	1.26~3.02	130	2.64	-4.20	0.98
本文	方解石	1.49~3.10	3 050~3 200	2.42	-0.13	0.85
Lopez <sup>[3]</sup>	方解石	1.80~6.00	2 000	1.84	0.27	0.94
Zhong and Mucci <sup>[4]</sup>	方解石	1.20~8.00	3 100	2.22	0.15	0.99
Mucci <sup>[5]</sup>	方解石	2.00~14.00	3 100	2.83	-0.32	0.99
本文	文石	1.06~1.89	320	2.01	-3.20	0.90
本文	文石	1.15~2.00	2 300	3.15	-2.90	0.97
Mucci <sup>[6]</sup>	文石	1.19~3.77	3 000	1.6	1.31	0.94

对于文石, 本实验得到的数据显示, 当 Ω 相同时, p(CO<sub>2</sub>) 越小 R<sub>a</sub> 越大。Ω<2 时, 本实验得到的数据与 Mucci<sup>[6]</sup> 在 p(CO<sub>2</sub>)=3 100×10<sup>-6</sup> 环境下得到的文石的 R<sub>a</sub> 存在交叉现象, 因此 p(CO<sub>2</sub>) 变化对文石 R<sub>a</sub> 的影响还需进一步研究。但是, 当 Ω 相同时, 文石的 R<sub>a</sub> 要高于方解石这一趋势很明显。

把文石沉淀过程中的 Ω 换算成相对于方解石的饱和度(Ω<sub>c</sub>)(图 5), 从图 5 中可以看出, 当 Ω<sub>c</sub>>2.5 时, R<sub>a 文石</sub>> R<sub>a 方解石</sub>, 当 1<Ω<sub>c</sub><2.5 时, R<sub>a 文石</sub>< R<sub>a 方解石</sub>。这也许能够解释, 为何现代浅海(Ω<sub>c</sub> 约为 5~6)碳酸盐沉积物以文石为主, 而海底沉积物中的自生碳酸钙矿物主要为方解石(海底表层沉积物孔隙水 1<Ω<sub>c</sub><2.5 Mucci<sup>[21]</sup>), 但此设想还需进一步求证。

### 3.3 沉淀动力学方程

根据公式(8)做 R<sub>a</sub> 和 Ω-1 之间对数关系图(图 6)

得到的沉淀动力学方程见表 1。其中, ID-14 和 ID-16 均是方解石的沉淀实验, 且 p(CO<sub>2</sub>) 非常相近, (p(CO<sub>2</sub>)<sub>ID-14</sub>=3 050×10<sup>-6</sup>, p(CO<sub>2</sub>)<sub>ID-16</sub>=3 200×10<sup>-6</sup>), 故把这两组实验数据作为一组进行处理。本实验利用“free drift”得到的方解石沉淀反应级数为 2.4~2.6, 这与 Zhong<sup>[4]</sup>和 Mucci<sup>[5]</sup>利用“constant addition”系统在相同温度条件下得到的反应级数类似, 且可以看出在 1<Ω<3 范围内, p(CO<sub>2</sub>) 的变化(130×10<sup>-6</sup>~3 200×10<sup>-6</sup>)对方解石沉淀反应级数影响不明显。而文石在 p(CO<sub>2</sub>) 分别为 2 300×10<sup>-6</sup> 和 320×10<sup>-6</sup> 的环境下的沉淀反应级数分别为 3.2 和 2.0, 这与 Mucci<sup>[6]</sup>得到的反应级数 1.6 有一定的差别(表 2)。

## 4 结语

本文较系统地研究了不同 p(CO<sub>2</sub>) 环境下, 近沉淀平衡状态时人工海水中文石和方解石的沉淀动力

学过程, 得到了不同  $p(\text{CO}_2)$  环境下, 方解石和文石的  $R_a$  及动力学方程。由方解石和文石的沉淀数据可知: (1) 晶体类型、 $A_c$  都相同时,  $p(\text{CO}_2)$  越低  $R_a$  越大; (2) 近沉淀平衡时, 如果  $\Omega$  恒定,  $p(\text{CO}_2)$  的变化对方解石的  $R_a$  无明显的影响; (3)  $1 < \Omega_c < 2.5$  时,  $R_{a \text{ 文石}} < R_{a \text{ 方解石}}$ ;

$\Omega_c > 2.5$  时,  $R_{a \text{ 文石}} > R_{a \text{ 方解石}}$ ; (4) 对于方解石, 当  $p(\text{CO}_2)$  介于  $3.050 \times 10^{-6} \sim 3.200 \times 10^{-6}$  之间, 且  $1.5 < \Omega < 3.1$  时,  $n=2.4$ ; 当  $p(\text{CO}_2) \approx 130 \times 10^{-6}$ , 且  $1.2 < \Omega < 3.0$  时,  $n=2.6$ 。对于文石, 当  $p(\text{CO}_2) \approx 2.300 \times 10^{-6}$ ,  $1.1 < \Omega < 2.0$  时,  $n=3.2$ ; 当  $p(\text{CO}_2) \approx 320 \times 10^{-6}$ ,  $1.1 < \Omega < 1.9$  时,  $n=2.0$ 。

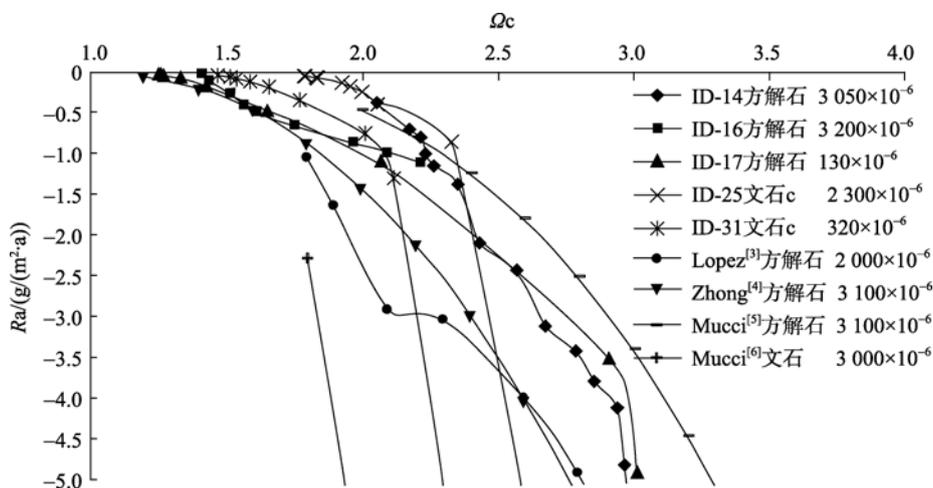


图 5 25℃、 $p(\text{CO}_2)$  恒定时, 近沉淀平衡处  $R_a$  和方解石饱和度  $\Omega_c$  关系图

Fig. 5 Relationship between  $R_a$  and  $\Omega$  near precipitation equilibrium at constant  $p(\text{CO}_2)$  at 25℃

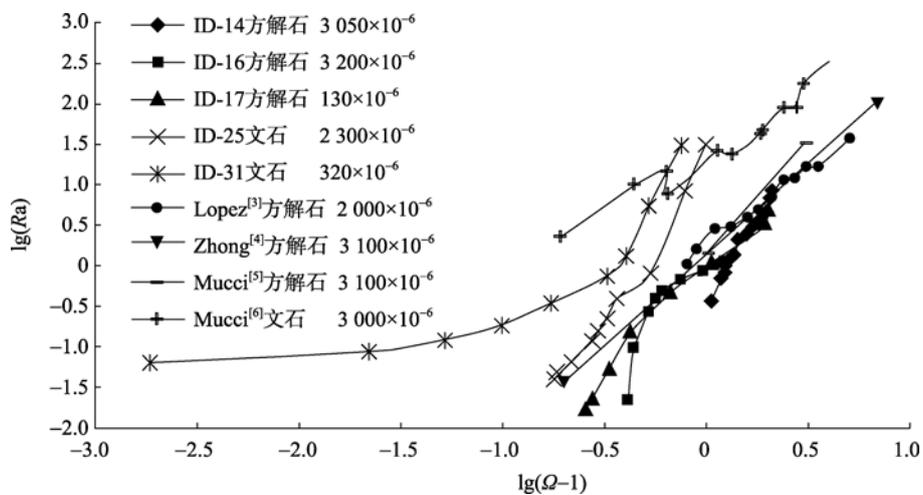


图 6  $p(\text{CO}_2)$  恒定时, 近沉淀平衡处  $R_a$  和  $\Omega-1$  对数关系图

Fig. 6 Logarithmic relationship between  $\Omega-1$  and  $R_a$  near precipitation equilibrium at constant  $p(\text{CO}_2)$

参考文献:

[1] Körtzinger A, Mintrop L, Wallace D W R, et al. The international at-sea intercomparison of  $f\text{CO}_2$  systems during the R/V Meteor cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean [J]. Marine Chemistry, 2000, 72(2-4): 171-192.  
 [2] Sabine C L, Feely R A, Gruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic  $\text{CO}_2$  [J]. Science, 2004, 305(5682): 367-371.

[3] Lopez O, Zuddas P, Faivre D. The influence of temperature and seawater composition on calcite crystal growth mechanisms and kinetics: Implications for Mg incorporation in calcite lattice [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(2): 337-347.  
 [4] Zhong Shaojun, Mucci A. Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetic expression [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(7): 1 409-1 417.

- [5] Mucci A. Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(10): 2 255-2 265.
- [6] Mucci A, Canuel R, Zhong Shaojun. The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25°C[J]. *Chemical Geology*, 1989, 74(3-4): 309-320.
- [7] Kralj D, Vdovi N. The influence of some naturally occurring minerals on the precipitation of calcium carbonate polymorphs [J]. *Water Research*, 2000, 34(1): 179-184.
- [8] Lin Yipin, Singer P C. Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(18): 4 495-4 504.
- [9] Morse J W. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1983, 11(1): 227-264.
- [10] Plummer L N, Parkhurst D L, Wigley T M L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation [A]. Jenne E A. *Chemical modeling in aqueous systems*, American Chemical Society Symposium Series 93 [C]. Washington D C: Oxford University Press, 1979. 537-573.
- [11] Wray J L, Daniels S F. Precipitation of calcite and aragonite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(9): 2 031-2 034.
- [12] Lebrón I, Suárez D L. Kinetics and mechanisms of precipitation of calcite as affected by  $p\text{CO}_2$  and organic ligands at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 405-416.
- [13] Kester D R, Duedall I W, Connors D N, et al. Preparation of artificial seawater [J]. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12(1): 176-179.
- [14] de Kanel J, Morse J W. A simple technique for surface area determination [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1979, 12(4): 272-273.
- [15] DOE. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater (version 2) [R]. Oak Ridge, Tennessee: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, 1994.
- [16] Tao Xiaowan, PU Xiaoqiang, NI Yunyan, et al. Determination of total alkalinity and calcium concentration of seawater rapidly and automatically with small-amount samples [EB/OL]. 2009-07-14. [http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs\\_all.jsp?arnumber=5162628](http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=5162628)
- [17] Dickson A G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data [J]. *Deep-Sea Research I*, 1981, 28(6): 609-623.
- [18] Dickson A G, Afghan J D, Anderson G C. Reference materials for oceanic  $\text{CO}_2$  analysis: a method for the certification of total alkalinity [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 80(2-3): 185-197.
- [19] Gehlen M, Bassinot F C, Chou L, et al. Reassessing the dissolution of marine carbonates: II. Reaction kinetics [J]. *Deep-Sea Research I*, 2005, 52(8): 1 461-1 476.
- [20] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in  $\text{CO}_2$ -water systems at 5 degrees 60 degrees and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$  [J]. *American Journal of Science*, 1978, 278: 179-216.
- [21] Mucci A, Sundby B, Gehlen M, et al. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study [J]. *Deep-Sea Research II*, 2000, 47(3-4): 733-760.

## Precipitation rates and kinetics of calcite and aragonite in seawater near equilibrium

TAO Xiao-wan<sup>1</sup>, PU Xiao-qiang<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Petro China, Beijing, 100083, China; 2. Engineering College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Received: Jun., 26, 2009

**Key words:** artificial seawater; calcite; aragonite; precipitation; saturation state; carbonate alkalinity; reaction order

**Abstract:** The influence of carbon dioxide partial pressure ( $p(\text{CO}_2)$ ) in seawater on the precipitation rates and kinetics of calcite and aragonite was studied using “freedrift” open reaction system at constant temperature ( $25.0^\circ\text{C}\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) and  $p(\text{CO}_2)$ . The precipitation rates were measured under different  $p(\text{CO}_2)$ . We found that: (1) the precipitation rate of aragonite was higher than that of calcite, and the lower the  $p(\text{CO}_2)$  was, the higher the precipitation rate was at the same saturation state ( $\Omega$ ) and constant  $p(\text{CO}_2)$ ; (2) as for calcite, the reaction order was 2.4 when  $p(\text{CO}_2)$  was fluctuating between  $3.050\times 10^{-6}$ ~ $3.200\times 10^{-6}$  and  $1.5<\Omega<3.1$ , and was 2.6 when  $p(\text{CO}_2)\approx 130\times 10^{-6}$  and  $1.2<\Omega<3.0$ ; as for aragonite, the reaction order was 3.2 when  $p(\text{CO}_2)\approx 2.300\times 10^{-6}$  and  $1.1<\Omega<2.0$ , and was 2.0 when  $p(\text{CO}_2)\approx 320\times 10^{-6}$  and  $1.1<\Omega<1.9$ . Results of this study have deepened the understanding of the precipitation mechanisms of calcite and aragonite under different sedimentary conditions. In addition, the different precipitation rates of calcite and aragonite under different calcite saturation ( $\Omega_c$ ) provide an explanation of why aragonite dominates the carbonate sediments in modern shallow sea while the main authigenic carbonate mineral in marine sediments is calcite.

(本文编辑: 刘珊珊)

(上接第 64 页)

## Isolation of antibacterial fungus from sediment of Nanji Island and properties of its metabolites

LI Shu-ping<sup>1</sup>, LIU Hui-hui<sup>1</sup>, LÜ Feng-lin<sup>1</sup>, LI Jin-song<sup>2</sup>, LIU Jia-ming<sup>1</sup>, ZHAO Shu-jiang<sup>1</sup>

(1. Wenzhou Medical College, School of Environmental Science and Public Health, Wenzhou 325035, China; 2. Wenzhou Medical College, School of Life Science, Wenzhou 325035, China)

Received: Feb., 23, 2010

**Key words:** Nanji Island; marine sediment; marine fungi; antibacterial activity; physical and Chemical properties

**Abstract:** From fifteen sediment samples collected from the Nanjidao sea area, 78 marine fungal strains were isolated and evaluated against seven types of pathogenic vibrio from mariculture organisms. The antibacterial screening showed that nineteen strains could inhibit at least one pathogenic vibrio, and nine of these produced antibacterial metabolites, which had activity against one or several types of pathogenic vibrio. The strain NJ0104 with wide antimicrobial spectrum had the strongest activity against *Vibrio parahaemolyticus*. A preliminary study of antibacterial metabolites produced by NJ0104 demonstrated that they had preferable thermal stability at  $80^\circ\text{C}$ , ultraviolet stability within forty minutes and pH stability at 4.0~7.0, and antibacterial substances could be well dissolved in butanol. The active ingredients and antibacterial mechanism of NJ0104 were worth further intensive study.

(本文编辑: 梁德海)