

邓宇林, 郭绪磊, 罗明明, 等. 基于扫描电镜和 CT 成像技术的碳酸盐岩溶蚀作用微观结构和变化规律研究[J]. 中国岩溶, 2022, 41(5): 698-707.

DOI: 10.11932/karst20220503

# 基于扫描电镜和 CT 成像技术的碳酸盐岩溶蚀作用 微观结构和变化规律研究

邓宇林<sup>1</sup>, 郭绪磊<sup>2</sup>, 罗明明<sup>2</sup>, 陈祥勇<sup>1</sup>, 况野<sup>1</sup>, 周宏<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 湖北武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074)

**摘 要:** 为研究溶蚀作用下碳酸盐岩孔隙的演变规律及控制作用, 文章选取三峡地区 4 种类型碳酸盐岩开展溶蚀实验。同时结合扫描电镜、CT 成像对实验前后岩石的溶蚀特征及孔隙结构进行测试。结果表明: 溶蚀总发生在低晶格能的矿物处且沿矿物晶体的菱形解理面以及薄弱部位发育, 表现为对矿物和孔隙等结构的选择性溶解; 碳酸盐岩的孔隙度对溶蚀过程影响较小, 岩石的孔径大小是影响碳酸盐岩溶蚀速率的重要因素; 小孔径岩石的溶蚀多在样品表面发育小型溶孔, 大孔径岩石的溶蚀主要发生在孔隙隙壁且有向岩石内部溶蚀的痕迹; 经溶蚀改造, 孔喉半径和连通性均呈现出增长趋势。本研究对碳酸盐岩差异性岩溶作用机理及岩溶发育规律的认识有一定指导意义。

**关键词:** 碳酸盐岩; 溶蚀实验; 溶蚀特征; 孔隙结构; X 射线显微层析

**中图分类号:** P642.25 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4810(2022)05-0698-10 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



## 0 引 言

碳酸盐岩的溶解是岩溶发育的最主要过程, 同时它是影响岩溶地貌演化、岩溶水化学、岩溶水系统发育、岩溶碳汇以及全球碳循环等过程的基础<sup>[1-3]</sup>。而碳酸盐岩的可溶性是溶解的前提, 受成分和结构的共同影响, 岩石可溶性的强弱直接制约着岩溶发育的强度<sup>[4]</sup>。国内外的学者通过室内模拟溶蚀、原位实验以及数值模拟等手段, 探究了碳酸盐岩的溶蚀机理和影响碳酸盐岩岩溶发育的因素。龚自珍等<sup>[5-6]</sup>采集了不同类型的岩石开展实验, 结果发现溶解过程受化学组分和结构的共同控制; 韩宝平等<sup>[7-10]</sup>曾探讨了碳酸盐岩的溶蚀表面特征和微观溶蚀机理。前

人的成果多集中在讨论岩石成分对溶蚀作用的影响, 仅有少数学者考虑了岩石的晶粒大小对其的影响, 但岩石的孔隙结构对岩溶发育的影响机理仍不明确。因此, 本文的研究目的是探究碳酸盐岩孔隙结构对溶蚀过程的影响以及在此过程中孔隙的演变规律。

鄂西多为岩溶山区, 区域内地质条件复杂, 岩溶发育程度高、空间分异性明显, 地下的岩溶发育情况更是难以预测<sup>[11]</sup>。本文以宜昌三峡地区 4 种类型的碳酸盐岩样品作为研究对象, 通过开展室内的静态溶蚀实验、结合扫描电镜以及 CT 扫描测试等实验, 研究不同岩性的碳酸盐岩的溶蚀规律以及岩石孔隙演变规律, 以探究岩溶发育的非均质性成因机制, 为岩溶发育空间分布规律的认识提供一定的帮助。

基金项目: 武汉市多要素城市地质调查示范项目“武汉市地下水系统补充调查与集成研究”(WHDYS-2021-006); 中国地质调查局项目“清江流域水文地质调查”(DD20190824)

第一作者简介: 邓宇林(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶水文地质。E-mail: 348956332@qq.com。

收稿日期: 2021-12-15

## 1 样品采集及实验流程

### 1.1 野外样品的采集

样品采集自宜昌三峡地区九畹溪流域芝茅公路剖面,位于黄陵断穹东南部,地层从震旦系至上寒武系均有出露,剖面露头出露条件较好,剖面采样位置如图 1 所示。本次实验共采集 4 块典型碳酸盐岩样品,分别为震旦系灯影组一中细晶白云岩,寒武系天河板组—鲕状灰岩、细晶灰岩以及覃加庙组—白云质角砾岩。样品均采集自新鲜面,其表面未见溶蚀

和风化痕迹,采集到的岩石用岩样袋包裹带回室内。

### 1.2 样品预处理及溶蚀介质

溶蚀实验开始前,将岩石样品加工成直径为 25 mm,高为 10 mm 的薄片,并将其表面打磨至平整,用去离子水冲洗后置于烘箱内干燥,使用 TP-4101 电子天平对烘干后的样品进行称重记录。

本次实验不考虑水动力条件对碳酸盐岩溶蚀所产生的影响,选择在常温常压下开展室内静态溶蚀实验。为了在较短的时间内得到静态溶蚀条件下碳酸盐岩的溶蚀结果,同时保证实验结果的显著性,本次实验选用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸作为溶蚀介质。

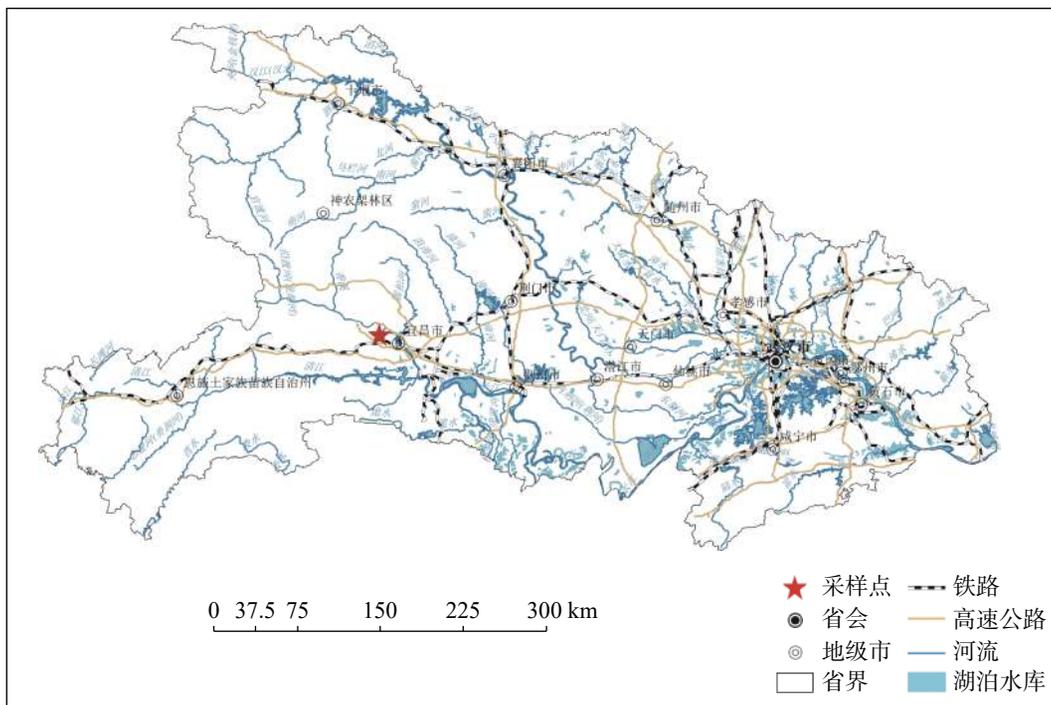


图 1 采样点位置图

Fig. 1 Locations of sampling points

### 1.3 实验流程及测试方法

配置浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸 200 mL,后将碳酸盐岩样品分别置于装有溶蚀介质的烧杯内,在常温常压下反应 24 h。反应结束后将样品取出,用去离子水洗净后,将样品置于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 6 h 并称重记录。

为了较好地表征碳酸盐岩的微观溶蚀特征,量化分析孔隙结构和溶蚀作用间的耦合关系,分别在实验前、实验开始 6 h 时以及反应结束后,使用扫描电镜和工业微米 CT 机,观察岩石样品的表面形貌并对其孔隙结构进行检测分析。其中扫描电镜的型号

为 JSM-7500F,配备有牛津能谱仪,在观察样品表面形貌时可利用其定性分析矿物的化学组分;CT 机的型号为 v | tome | x s240,在此样品尺寸下测试的精度为  $12 \text{ } \mu\text{m}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 碳酸盐岩的微观溶蚀特征

通过对溶蚀反应前后的岩石样品进行扫描电镜观察时发现,虽然不同类型样品的溶蚀特征有着明显差异,但溶蚀总是发生在低晶格能的矿物处,同时

沿着矿物晶体的菱形解理面以及薄弱部位发育。过去学者在研究碳酸盐岩的微观结构特征时也得到相似的结论,其中韩宝平<sup>[12]</sup>认为岩石矿物表面的活化场是水-岩反应的优先选择部位,由于其活化场的特征,溶蚀表现为对岩石微结构以及物质成分的选择性。

### 2.1.1 对矿物成分的选择性溶蚀

白云质角砾岩在溶蚀反应前晶体表面较为平整,在黏土矿物下的空隙处能够看到明显的白云石晶体

(图 2A);反应前局部的黏土矿物较少,露出大量白云石晶粒,晶面光滑、晶间缝隙清晰,未见明显的溶蚀现象(图 2B)。

在经过 6 h 的溶蚀后,白云石晶体表面沿解理处发育溶蚀缝,部分白云石晶体表面出现溶孔,少量的黏土矿物已在溶蚀中被剥落(图 2C);溶蚀反应 24 h 后,白云石晶体表面菱形溶蚀孔洞十分发育,溶孔呈“蜂窝状”,由晶体外部向内逐渐变小,呈层次阶梯状,附着在白云石晶体表面的黏土矿物即将脱落

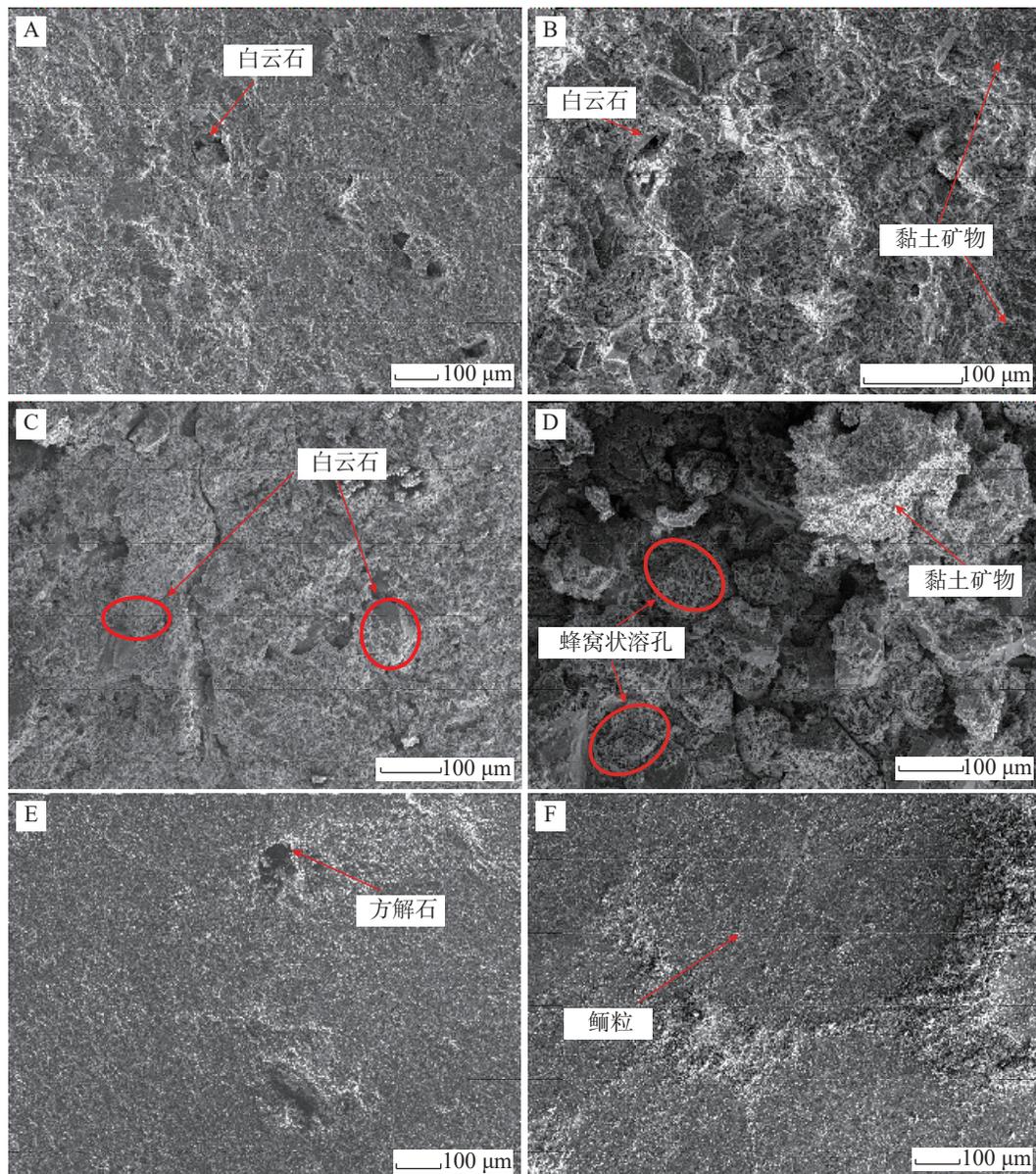


图 2 碳酸盐岩的溶蚀特征

注: A-D. 白云质角砾岩 E-F. 鲕粒灰岩 A-B. 实验前的样品,晶体形状完整,部分黏土矿物附着在白云石晶体上,晶面光滑、晶间缝隙清晰,无明显溶蚀痕迹 C. 溶蚀 6 h 后,白云石晶体上发育有溶缝、溶孔 D. 溶蚀 24 h,白云石晶体沿表面向内部逐层溶解,局部溶蚀强烈位置呈现出“蜂窝状”溶蚀特征 E. 实验前的样品,样品表面较为平整 F. 溶蚀 24 h,鲕粒处发生明显溶蚀并向内凹陷,鲕粒周围的晶粒无晶形。

Fig. 2 Dissolution characteristics of carbonate rocks

(图 2D)。

溶蚀前的鲕粒灰岩表面较为平整,从两处孔隙处可见碳酸盐岩的完整晶面(图 2E),同时晶体表面附着有大量的重结晶颗粒;在溶蚀 24 h 后,样品表面出现清晰的鲕粒结构,溶蚀作用主要发生在鲕粒内部,鲕粒处向内凹陷,局部的表面可见小型的溶蚀晶锥和溶缝,鲕粒结构周围有大量的无晶形颗粒(图 2F)。

经 EDS 能谱仪测试发现鲕粒内部测点主要为钙

质成分,胶结物测点则是成分为 Si、Al、K 的黏土矿物(图 3)。由于鲕粒结构内部的钙质含量要明显高于胶结物中可溶矿物含量,在水-岩作用发生时,溶蚀会优先发生在鲕粒处,鲕粒内部优先溶解并向内凹陷,而胶结物则沿着鲕粒结构边缘突出于岩石表面。因此,碳酸盐岩在溶蚀过程中存在着对矿物成分的选择性溶蚀,即溶蚀作用会优先发生在易溶的矿物组分处。

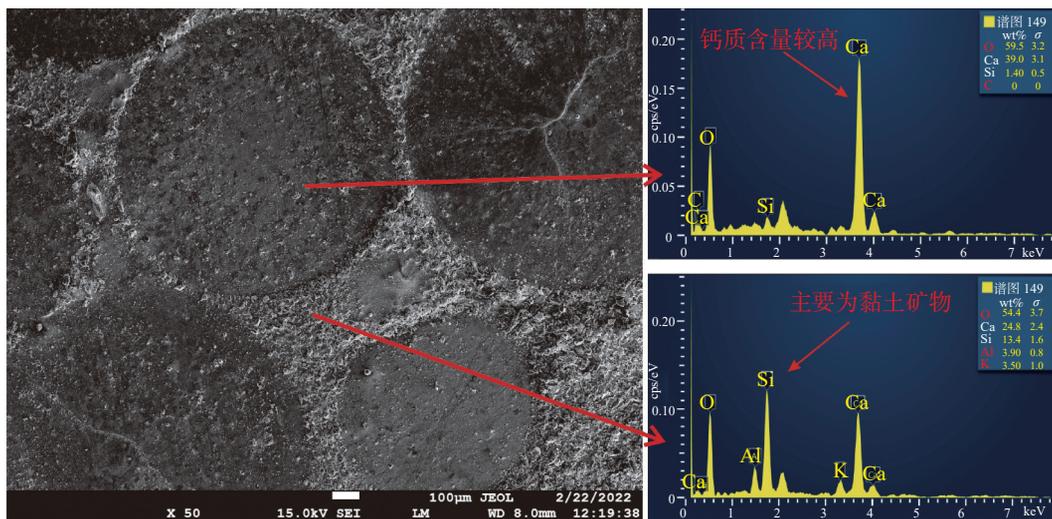


图 3 鲕粒灰岩的溶蚀特征及 EDS 能谱图

Fig. 3 Dissolution characteristics and EDS spectrum of oolitic limestone

### 2.1.2 对岩石结构的选择性溶蚀

岩石对结构的选择性溶蚀表现为溶蚀作用发生在晶格缺陷、解理、晶体的边缘等分子、离子联系力较弱的部位。通过本次对不同碳酸盐岩的微观溶蚀结构的观察发现,溶蚀表现出对岩石的微观结构有着选择性,具体的溶蚀特征如下:

溶蚀作用主要沿着白云石晶体边缘进行,从晶体边缘向内部逐渐溶蚀,发育溶蚀缝、溶孔,表现为从外向内的逐渐离解(图 4A);溶蚀发生在晶体表面的解理处,在此处发育有溶蚀缝,部分白云石表面发育“蜂窝状”溶孔(图 4B);岩石上的孔隙、微裂隙破坏了岩石原有的内部结构,此处为结构弱面,溶蚀介质在此处聚集,此处的溶蚀作用会

高于其他位置,此处方解石晶体沿解理面溶蚀,随着溶蚀的进行,晶体内的联系力减弱,逐渐变成松散的颗粒散乱排列(图 4C, 图 4D)。

从图 2、图 4 的扫描电镜图像中可发现细晶灰岩和鲕粒灰岩样品的溶蚀多发生在岩石表面以及裂隙

处,溶蚀强度较弱;中-细晶白云岩样品中部分矿物晶体被溶蚀成“蜂窝状”,溶蚀较为强烈。在靠近岩石孔隙处的矿物被溶蚀消耗的程度要略强于其他部位,部分孔隙经溶蚀作用改造扩大形成溶孔且孔隙内部矿物晶体表面也发育有溶蚀缝。

碳酸盐岩的溶解过程属于可溶矿物晶体的化学溶解,其本质是在溶蚀介质极性分子电荷和热力学、动力学条件的影响下,矿物晶格中的离子脱离原来位置而向水中转移,并导致其晶格破坏的过程。低晶格能的矿物能与水分子之间形成更大的电位差,使溶蚀作用更易在该矿物晶体处发生<sup>[13]</sup>;晶体内部的缺陷、位错以及解理面处的粒子联系力较弱,此处为选择性溶蚀的优选部位<sup>[14]</sup>。由于碳酸盐岩矿物晶体特性和缺陷,使得溶蚀反应的微观特征表现为对成分和对结构的选择性,同时碳酸盐岩的孔隙大小也影响着溶蚀发育的强度。

### 2.2 溶蚀速率及孔隙度变化

经过 24 h 静水溶蚀后,四块碳酸盐岩样品具体

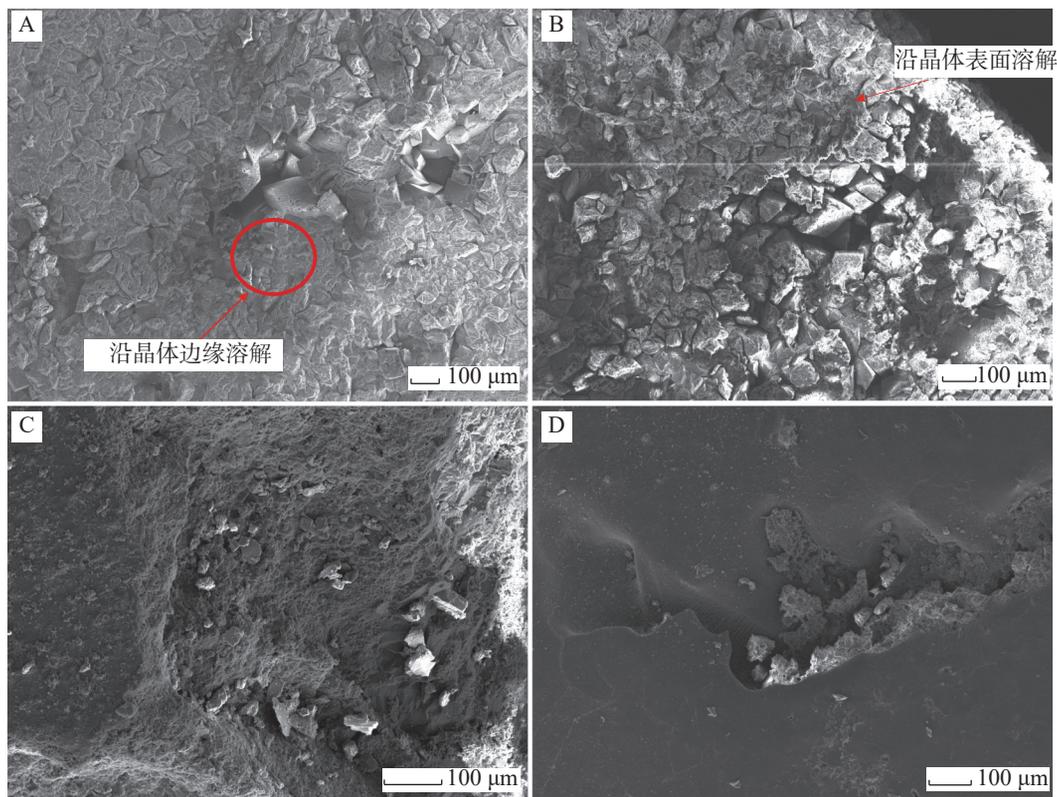


图4 碳酸盐岩的选择性溶蚀特征

注: A-D. 盐酸溶液, 溶蚀 24 h 的岩样 A-B. 中—细晶白云岩, 溶解分别发生在白云石晶体边缘处及白云石晶体表面  
C-D. 试样编号, 细晶灰岩, 溶解分别发生在方解石孔隙边缘及微裂隙处。

Fig. 4 Selective dissolution characteristics of carbonate rocks

的溶蚀实验测试指标及试验结果如表1所示。其中比溶蚀率是指在实验设置时间内岩石因溶蚀作用所损失质量的速率与四块样品平均损失质量速率之间的比值。

结果表明, 白云质角砾岩溶蚀速率最大, 中—细晶白云岩溶蚀速率次之, 细晶灰岩最小, 与前人实验得到的灰岩的溶蚀速率要高于白云岩的结论有所出入。白云质角砾岩的比溶蚀速率最高是因为在溶蚀过程中部分可溶矿物的溶解, 导致泥质胶结物的失稳而脱落, 反应结束后溶液中可见大量泥质成分; 而中—细晶白云岩样品表面的孔隙极其发育, 虽然样

品本身的孔隙度不高, 但该岩石表面的孔径较大、孔隙十分发育, 使溶蚀介质能从岩石表面的孔隙进入到内部, 增加了“水-岩”反应面积进而导致溶蚀速率要高于其他样品。

由于白云质角砾岩含有大量泥质不溶成分, 虽其孔隙度较高, 但孔隙主要集中在泥质胶结物中, 在实验过程中可溶矿物的溶解并不明显。因此, 在实验设置中仅对该样品进行了扫描电镜的定性表征, 并未对其孔隙结构进行测试分析。

### 2.3 溶蚀前后样品的孔隙形态特征

将通过 CT 扫描得到的岩石二维灰度图像, 使用

表1 样品信息及实验结果

Table 1 Sample information and experimental results

编号	岩性	层位	矿物组成/%			孔隙度/%		比溶蚀率
			方解石	白云石	其他	溶蚀前	溶蚀后	
A1	鲕粒灰岩	$C_1t$	85.04	1.88	13.07	2.77	3.47	0.95
A2	细晶灰岩	$C_1t$	87.04	11.23	1.73	2.55	2.76	0.86
A3	中-细晶白云岩	$Z_2dn^3$	27.66	70.12	2.22	1.97	2.16	1.03
A4	白云质角砾岩	$C_2q$	10.59	27.27	62.14			1.16

中值滤波法去除掉图像中的系统噪声。后选取合适的灰度值对图像进行阈值分割,划分出孔隙与颗粒基质,标记每个分离出的孔隙,分别统计每个孔隙中体素的数量、利用最大外接球和最小内接球等方法

计算其孔隙参数,包括孔径、孔喉、坐标以及孔隙体积等。最终,将处理后的图像使用 Avizo 软件进行三维展示可以得到岩石的孔隙相特征图。三种结构类型的碳酸盐岩在溶蚀前后的孔隙相特征如图 5 所示。

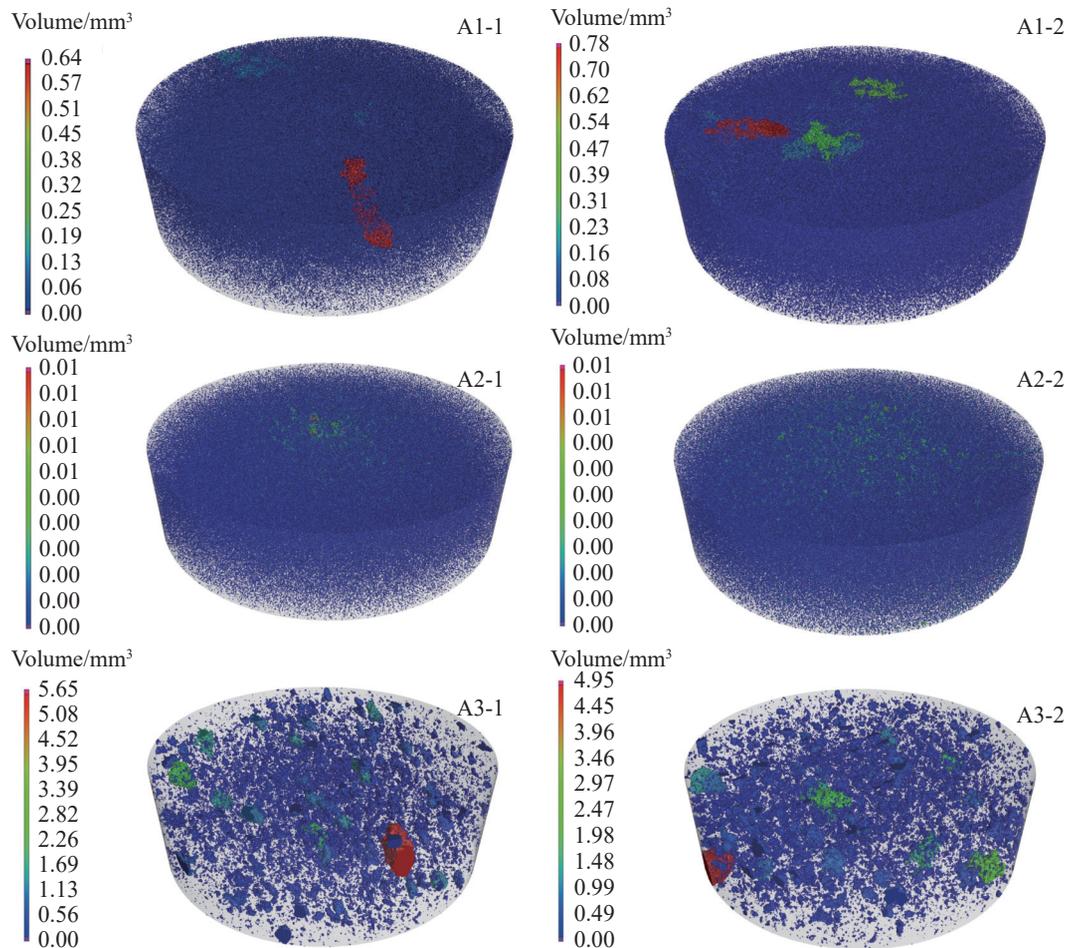


图 5 样品溶蚀前后孔隙相形态图

注: A1-1、A2-1、A3-1 分别表示溶蚀反应前鲕粒灰岩、细晶灰岩和中—细晶白云岩的孔隙相

A1-2、A2-2、A3-2 分别表示溶蚀 24 h 后鲕粒灰岩、细晶灰岩和中—细晶白云岩的孔隙相

Fig. 5 Morphology of the pore phase before and after the sample dissolution

(1) 鲕粒灰岩在溶蚀反应前存在一体积为  $0.64 \text{ mm}^3$  的大孔隙、两处  $0.13\sim 0.19 \text{ mm}^3$  的孔隙以及诸多体积小于  $0.06 \text{ mm}^3$  的小孔隙,其中大孔隙延伸至岩石内部呈条状(图 5A1-1);溶蚀反应后,原先较大孔隙与周围的小孔隙溶蚀连通形成体积更大的孔隙,其体积均有不同程度的增加,其中大孔隙的体积溶蚀扩大至  $0.78 \text{ mm}^3$ ,另两处孔隙体积溶蚀扩大至  $0.36\sim 0.47 \text{ mm}^3$ ,岩石内部的孔隙形态变化不明显,表明该样品的溶蚀主要发生在岩石的表面的鲕粒结构内部,受成分控制原先鲕粒间胶结物中小孔隙的体积无明显变化(图 5A1-2)。

(2) 细晶灰岩在溶蚀前岩石表面以及内部含有大量的细小孔隙,孔隙体积均在  $0.01 \text{ mm}^3$  以下,仅有少数略大的孔隙集中在样品表面的中心处(图 5A2-1);溶蚀后,样品表面出现了大量的溶孔,部分孔隙经溶蚀扩展与其他小孔隙相连,呈团状、呈线状,但孔隙体积仍集中在  $0.01 \text{ mm}^3$  以下且都集中在样品的表面,溶蚀对样品孔隙结构的改造较为均匀。其原因在于该岩石的成分和结构较为均一,溶蚀作用的发生也表现的较为均匀(图 5A2-2)。

(3) 溶蚀前中—细晶白云岩样品表面有大量孔隙且体积较大,孔隙的体积多集中在  $1.13\sim 1.69 \text{ mm}^3$ ,

有少数大孔隙体积分布在  $2.26\sim 5.65\text{ mm}^3$  之间(图 5A3-1);经溶蚀改造,虽样品的整体尺寸被溶蚀缩小,但可见岩石内部的许多孔隙经溶蚀改造,孔隙体积增大、连通性变好。溶蚀前孔隙多呈颗粒状,经溶蚀后颗粒状小孔隙与其他孔隙连通后,其形态多呈絮状。A3 样品中原先最大的孔隙,在溶蚀反应后体积变小,其原因是岩石的孔隙为优先溶蚀的部位溶蚀、且溶蚀作用较为强烈,原先孔隙边缘处的白云石向内溶蚀收缩进而导致该孔的整孔的体积变小。该样品经溶蚀后虽最大孔隙的体积减少,但体积为  $0.99\sim 3.46\text{ mm}^3$  的孔隙的占比明显增大,与前两组灰岩样品不同的是该样品内部可见明显的溶蚀痕迹,可见岩石内部孔隙的连通性明显改善(图 5A3-2)。

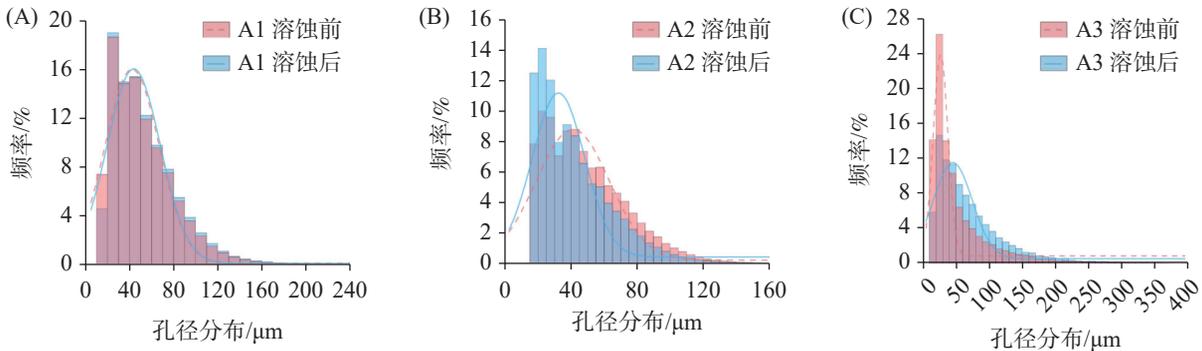


图 6 溶蚀前后碳酸盐岩孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curve of carbonate rocks before and after dissolution

## 2.5 孔隙的变化特征

鲕粒灰岩及细晶灰岩样品由于其孔径主要集中在  $18\sim 80\text{ }\mu\text{m}$  且较为分散,在溶蚀反应后细小的孔隙进一步增加,仅有少量的孔隙经溶蚀扩大,但在实验检测设置的分辨率( $13\text{ }\mu\text{m}$ )下未能检测出喉道,仅在中—细晶白云岩中测试到了相关数据。

从图 7 可知,中—细晶白云岩溶蚀前后喉道半径均呈正偏态,但溶蚀后样品的喉道半径分布略微的向负偏移,表明溶蚀后该样品的喉道的尺寸整体上有所增加。同样,喉道长度的分布也呈现出曲线右移的趋势。该结果表明,中—细晶白云岩在溶蚀后岩石的喉道半径、长度均有所增加,孔隙间的连通性变好。

从溶蚀前后三块样品的孔隙相形态、孔径分布以及喉道的变化特征可以发现: A1、A2 样品孔径较小、主要集中在  $18\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ , 而 A3 样品表面孔隙较为发育且孔径较大,约有 20% 的孔径大于  $100\text{ }\mu\text{m}$ ; 经

## 2.4 溶蚀前后样品的孔径分布特征

从图 6 岩石样品溶蚀前后的孔径分布可以发现,经过溶蚀改造鲕粒灰岩、中细晶白云岩样品的孔径分布曲线整体向右偏移,较大孔径的分布频率有所提升,结果表明这两个样品中本身较大的孔隙经溶蚀过程孔隙体积进一步增大。与 A1、A3 不同的是, A2 样品—细晶灰岩由于本身孔隙多集中在  $15\sim 60\text{ }\mu\text{m}$  之间、孔隙半径偏小,导致溶蚀基本发生在样品的表面,无法向岩石内部进行。同时,由于细晶灰岩成分单一、表面没有特殊的微结构,受溶蚀改造样品表面生成诸多小型溶孔,且溶孔的半径多集中在  $15\sim 40\text{ }\mu\text{m}$  之间,因此该样品溶蚀后孔径分布的曲线向左偏移。

过溶蚀反应, A3 样品孔径在  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上的孔隙的占比明显增加, A1、A2 中孔径增加的区域主要集中在  $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ , 同时有且仅有 A3 样品的溶蚀作用有向岩石内部发生的痕迹。

John W 等<sup>[15]</sup>曾指出固液界面间的停滞边界层可以控制溶蚀反应的速率,在本次实验中,部分样品由于孔径较小、孔隙内部因为停滞边界层的存在,导致溶液交换较为缓慢、孔隙内部的溶液形成局部的饱和,造成溶蚀反应很难进一步的发展;相反,孔径较大的孔隙内部水流条件相对较好,受停滞边界层的影响较小,溶蚀速率相对更高。因此,岩石孔径的大小控制了溶蚀介质的运移范围,进而影响“水-岩”反应发生的部位和强度。岩石的孔径的分布也控制了溶蚀过程中溶孔的发育和溶隙的演变部位。

综合溶蚀实验结果和孔隙相发现, A3 样品虽是中—细晶白云岩,但其溶蚀速率要高于 A2 样品微晶灰岩和 A1 样品鲕粒灰岩,同时该样品的孔隙率

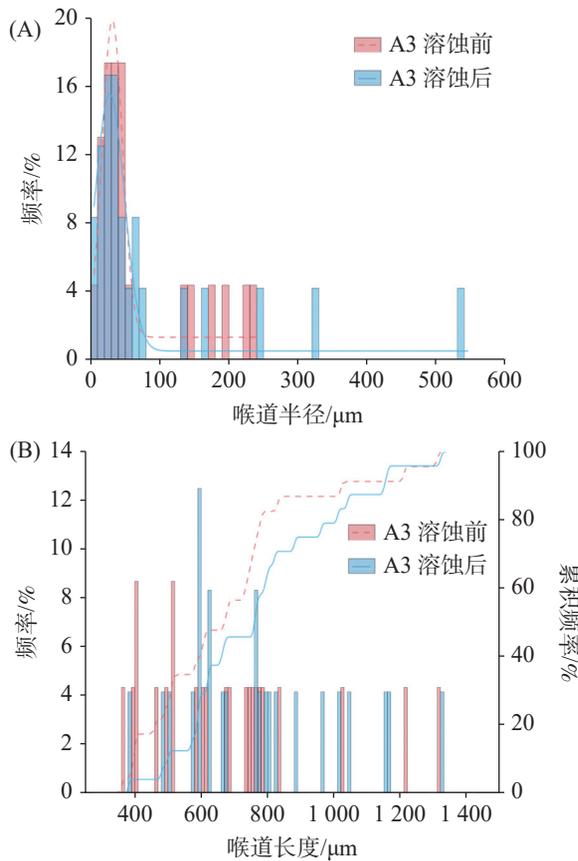


图 7 A3 样品溶蚀前后的喉道特征图

Fig. 7 Throat characteristic map of A3 sample before and after dissolution

是四块岩石中最低的,表明岩石的孔隙度对溶蚀作用的影响较小。由于中国特殊的地质背景条件,碳酸盐岩受到后期的压实作用使得岩石的原生孔隙被破坏、变得致密,导致各时代的灰岩以及白云岩的孔隙度都在 2%~4% 之间<sup>[16]</sup>,笔者推测在较低孔隙度的情况下,孔隙度对岩溶发育的影响远不及化学组分和孔径分布对溶蚀过程的影响,因此,过去研究学者针对岩石孔隙度对溶蚀作用的影响的结论并不统一。

### 3 结论

本文选取宜昌三峡地区 4 种类型的碳酸盐岩样品作为研究对象,在室内静态溶蚀实验的基础上,结合扫描电镜以及 CT 成像手段对溶蚀反应前后的溶蚀特征以及孔隙结构进行测试,得到以下结论:

(1)碳酸盐岩的溶蚀总发生在低晶格能的可溶矿物处且沿矿物晶体的菱形解理面以及薄弱部位发育,表现为对易溶矿物和孔隙等结构的选择性溶解。

溶蚀作用会优先溶解易溶的矿物,不溶的组分或脱落或突出于岩石表面;受白云石晶体表面菱形解理的控制,溶蚀后白云石晶体呈“蜂窝状”;晶格缺陷、解理以及晶体边缘等离子、分子联系力较薄弱的部位是溶蚀优先发生的位置,岩石孔隙处的溶蚀强度要略高于其他部位;

(2)碳酸盐岩的孔径大小控制了岩石溶蚀过程中溶孔的发育以及溶隙的演化。小孔径(40~60 μm)岩石的溶蚀主要发生在样品表面且多发育小型溶孔,大孔径(>80 μm)岩石的溶蚀主要发生在孔隙隙壁且有向岩石内部溶蚀的迹象;经溶蚀改造,岩石孔隙半径和连通性均呈现出一定程度的增长;

(3)碳酸盐岩的溶蚀过程受化学成分和孔隙结构的共同影响,孔径分布是影响碳酸盐岩溶蚀速率的关键因素,受孔隙度的影响较小。白云质角砾岩溶蚀速率最快,表面孔径较大的中—细晶白云岩溶蚀速率次之,细晶灰岩最慢。较小孔径的样品受停滞边界层的影响较大,溶蚀介质容易在孔隙内部形成局部的饱和状态;较大孔径的样品在溶蚀过程中“水—岩”反应能扩展到岩石内部,受停滞边界层的影响较小、水流条件要好于小孔径的样品,因此溶蚀速率更高。

### 参考文献

- [1] 张之淦. 岩溶发生学: 理论探索 [M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 2006.  
ZHANG Zhigan. Origin of karst: Theoretical works on karst [M]. Guilin: Guangxi Normal University Press, 2006.
- [2] Mingming Luo, Hong Zhou, Yongping Liang, Zhihua Chen, Rubing Chen, Xinlong Li, Jakada Hamza. Horizontal and vertical zoning of carbonate dissolution in China [J]. *Geomorphology*, 2018(322): 66-75.
- [3] 袁道先. 碳循环与全球岩溶 [J]. *第四纪研究*, 1993(1): 1-6.  
YUAN Daoxian. Carbon cycle and global karst [J]. *Quaternary sciences*, 1993(1): 1-6.
- [4] 韩庆之, 梁杏, 曾克峰, 张佑廷, 杨建宏. 碳酸盐岩可溶性室内研究 [J]. *地质科技情报*, 1998(S2): 102-106.  
HAN Qingzhi, LIANG Xing, ZENG Kefeng, ZHANG Youting, YANG Jianhong. Study on solubility of carbonate in door [J]. *Geological Science and Technology Information*, 1998(S2): 102-106.
- [5] 龚自珍, 李兆林. 峰峰地区碳酸盐岩溶蚀机理和岩溶发育特征 [J]. *中国岩溶*, 1992(3): 250-260.  
GONG Zizhen, LI Zhaolin. The dissolution mechanism and karst feature of carbonate rocks in Fengfeng region [J]. *Carsologica Sinica*, 1992, 11(3): 250-260.

- [6] 翁金桃. 方解石和白云石的差异溶蚀作用[J]. 中国岩溶, 1984, 3(1): 29-38.  
WENG Jintao. The differential corrosion of calcites and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 1984, 3(1): 29-38.
- [7] 韩宝平. 喀斯特微观溶蚀机理研究[J]. 中国岩溶, 1993, 12(2): 97-102.  
HAN Baoping. Study on micro-corrosion mechanism of karst[J]. *Carsologica Sinica*, 1993, 12(2): 97-102.
- [8] 朱文慧, 曲希玉, 邱隆伟, 陈勇, 龚发雄, 吴思萱. 盐酸及乙酸介质中的碳酸盐岩溶蚀表面特征及机理: 以南堡凹陷为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(3): 619-625.  
ZHU Wenhui, QU Xiyu, QIU Longwei, CHEN Yong, GONG Faxiong, WU Sixuan. Characteristics and erosion mechanism of carbonate in acetic acid and hydrochloride solutions, An example from the Nanpu depression[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(3): 619-625.
- [9] 余敏, 朱吟, 沈安江, 郑兴平, 贺训云. 塔中北斜坡鹰山组碳酸盐岩溶蚀的模拟实验研究[J]. *中国岩溶*, 2012, 31(3): 234-239.  
SHE Min, ZHU Yin, SHEN Anjiang, ZHENG Xingping, HE Xunyun. Simulation experiment for the dissolution of carbonate rocks of the Yingshan formation on the northern slope of Tazhong uplift[J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(3): 234-239.
- [10] PENG Jun, WANG Xuelong, HAN Haodong, YIN Shen, XIA Qingsong, LI Bin. Simulation for the dissolution mechanism of Cambrian carbonate rocks in Tarim Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(3): 431-441.
- [11] 郭绪磊. 基于SAC改进模型的岩溶流域降水: 径流过程模拟研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.  
GUO Xulei. A case study on the simulation of precipitation and runoff process in karst basin based on modified SAC model[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019.
- [12] 韩宝平. 微观喀斯特作用机理研究[M]. 北京: 地质出版社, 1998.  
HAN Baoping. Study on micro karst mechanism[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998.
- [13] 刘琦, 卢耀如, 张凤娥, 齐继祥, 张胜. 温度与动水压力作用下灰岩微观溶蚀的定性分析[J]. *岩土力学*, 2010, 31(S2): 149-154.  
LIU Qi, LU Yaoru, ZHANG Feng'e, QI Jixiang, ZHANG Sheng. Qualitative analysis of microcorrosion of limestone induced by temperature and hydrodynamic pressure[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2010, 31(S2): 149-154.
- [14] 聂继红, 韩宝平, 高澜. 碳酸盐矿物的微观喀斯特研究[J]. *分析测试技术与仪器*, 1995(2): 33-37.  
NIE Jihong, HAN Baoping, GAO Lan. Study on micro-mechanism karst of carbonate minerals[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 1995(2): 33-37.
- [15] John W. Morse, Rolf S. Arvidson. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals[J]. *Earth-Science Review*, 2002, 58: 51-84.
- [16] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 北京: 地质出版社, 2002.  
YUAN Daoxian. Karst dynamic system of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002.

## Study on the microstructure and variation law of carbonate rock dissolution based on scanning electron microscopy and CT imaging technology

DENG Yulin<sup>1</sup>, GUO Xulei<sup>2</sup>, LUO Mingming<sup>2</sup>, CHEN Xiangyong<sup>1</sup>, KUANG Ye<sup>1</sup>, ZHOU Hong<sup>1</sup>

(1. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract** The dissolution of carbonate rocks is the most important process of karst development, and it is also the basis for the processes affecting karst geomorphological evolution, hydrochemistry of karst water, karst water system development, karst carbon sinks and global carbon cycle. Scholars have explored the dissolution mechanism of carbonate rocks and the factors that affect the development of carbonate karst through indoor simulated dissolution and in-situ experiments, but they mostly focus on the effect of chemical components of rocks on karst processes. In field surveys, it was found that not only limestone formations, but also some dolomite formations have developed karst. It is not comprehensive enough to explain the solubility of carbonate rocks only by chemical composition. The pore structure of the rock also plays an important role, but the influence mechanism of rock pore structure on karst development is still unclear.

In order to study the variation law and control effect of carbonate rock pores under dissolution experiment, in this paper, we select four types of carbonate rocks (Sinian Dengying Formation-medium fine-grained dolomite, Cambrian Tianheban Formation-oolitic limestone, fine-grained limestone, and Qinjiamiao Formation-dolomitic breccia) in the Three Gorges area to carry out dissolution experiments. At the same time, scanning electron microscopy and CT

imaging methods were used to test and analyze the dissolution characteristics and pore structure of rocks before and after dissolution reaction.

The results show that, (1) The dissolution of carbonate rocks always occurs in soluble minerals with low lattice energy and develops along the rhombohedral cleavage planes and weak parts of mineral crystals, showing the selective dissolution of soluble minerals and pore structures. Dissolution preferentially dissolves soluble minerals, and insoluble components either fall off or protrude from the rock surface. Due to the control of rhombic cleavage on the surface of dolomite crystals, the dissolution will develop into dissolution fractures along the cleavage, and at the same time, dissolution pores appear on the surface of dolomite crystals, showing a "honeycomb" dissolution characteristic; Lattice defects, cleavage, and the weaker plasmonic and molecular contact forces at the edge of the crystal are the places where the dissolution preferentially occurs, and the dissolution strength at the rock pores is slightly higher than that at other parts.

(2) The pore size of carbonate rocks controls the development of dissolved pores and the evolution of dissolved pores during rock dissolution. For oolitic limestone and fine-grained limestone samples, because their pore diameters are mainly concentrated in 18-80  $\mu\text{m}$  and the pore distribution is uniform, after the dissolution reaction, the small pores further increased, only a small amount of pores were enlarged by dissolution, and the area with increased pore size was mainly concentrated in 40-50  $\mu\text{m}$ , and the pores were mostly developed on the surface of the rock. The pores on the surface of the medium-fine-grained dolomite are relatively developed and the pore size is large, about 20% of which are larger than 100  $\mu\text{m}$ , after the dissolution transformation, the proportion of pores with a pore size of more than 50  $\mu\text{m}$  in the rock increased to 78%. It is shown that the dissolution of rocks with small pore size (40-60  $\mu\text{m}$ ) mainly occurs on the surface of the sample, and small dissolved pores are often developed. The dissolution of large pore size (>80  $\mu\text{m}$ ) rocks mainly occurs in the pore walls and there are signs of dissolution into the rock. After dissolution transformation, the pore throat radius and connectivity of medium-fine-grained dolomite show a certain increase.

(3) The dissolution process of carbonate rocks is jointly affected by chemical composition and pore structure, and is less affected by rock porosity. The pore size distribution is the key factor affecting the dissolution rate of carbonate rocks. The porosity of the samples before dissolution is between 1.97 and 10%. Under the experimental conditions (20  $^{\circ}\text{C}$ , 1 atm, 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution), the dissolution rate of carbonate rocks is between 0.497  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$  and 0.598  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ . The mass loss of dolomitic breccia through dissolution is the largest due to the influence of cement shedding; the medium-fine crystal dolomite with more developed surface pores and larger pore size is second; fine-grained limestone with dense grains and small pores has the slowest dissolution rate. Samples with smaller pore diameters are greatly affected by the stagnant boundary layer, and the dissolution medium is likely to form a local saturation state inside the pores; the samples with larger pore diameters can expand into the rock during the dissolution process of the "water-rock" reaction, which is affected by the stagnant boundary, but the effect of the layer is less and the water flow conditions are better than the small pore size samples, so the dissolution rate is higher.

This study has certain guiding significance for the understanding of the differential karstification mechanism and karst development law of carbonate rocks.

**Key words** carbonate rocks, dissolution experiments, dissolution characteristics, pore structure, X-ray microtomography

(编辑 张玲)