DLOGICA SINICA Feb. 2023

方雨, 蒋忠诚, 张卫, 等. 岩溶作用过程试验方法研究: 以岩溶作用仪研制为例[J]. 中国岩溶, 2023, 42(1): 40-51. DOI: 10.11932/karst20230103

# 岩溶作用过程试验方法研究——以岩溶作用仪研制为例

方雨1, 蒋忠诚2,张卫1,章程2

(1. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要:通过对前人试验装置的分析,以岩溶作用原理及其影响因素为基础,结合仪器使用单位的试验需求,研制岩溶作用仪。通过分析不同的 $CO_2$ 起源、岩溶发育深度、不同pH条件以及地下水循环深度的地质环境条件,提出了仪器的基本功能和适用条件,进行岩溶作用仪功能模块的论证设计和研制,并进行了验证性试验,且达到预期目标。得到如下成果:提出了四种岩溶作用模式,研制了五个岩溶作用功能模块,总结分析了功能模块与岩溶作用内在关系以及功能模块组合原则,提供不同地质环境条件下的岩溶作用试验。仪器可以实现:模拟地下水循环深度 $0\sim200~m$ ,环境温度 $0\sim70~C$ , $CO_2$ 起源:表生、内生起源 $Pco_2=0.0\sim2.0~MPa$ ,不同酸度背景条件:pH可控,不同水流速度条件下的沉积作用可控,岩溶裂隙张开度的沉积作用(可组合)。

关键词: 岩溶作用仪; 岩溶作用过程模拟; 溶液制备装置; 岩溶沉积器; 地质环境背景

中图分类号: P642.25 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2023) 01-0040-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 0 引 言

近年来,在国民经济建设和实现"双碳目标"的过程中,遇到了大量且复杂的岩溶问题<sup>[1]</sup>,人类活动范围的扩大,对岩溶区造成了一系列的生态环境问题<sup>[2]</sup>,为此,需要对表生 CO<sub>2</sub>起源、浅部水循环以及不同 pH 地质环境背景条件下的岩溶作用过程进行研究,分析其水文地质、环境地质条件。地下深部岩溶作用一方面发育一定规模的岩溶空隙系统,蕴藏着大量的矿产资源;另一方面由于岩溶作用产生一系列的水文地质工程地质问题<sup>[3]</sup>,例如:水利工程大坝混凝土原生微裂隙的溶蚀,造成大坝破坏失稳,同时由于岩溶沉积作用在大坝原生裂隙中沉积 CaCO<sub>3</sub>,进而增加了大坝混凝土强度(如贵州乌江水电站),

因此研究岩溶作用在国民经济建设中具有极大理论、实践意义。

以往关于模拟岩溶作用相关装置及仪器的研究,主要有旋转盘装置及大型模拟仪器,通过自主控制温度、压力等条件进行岩溶溶蚀作用的模拟。国内外学者利用旋转盘装置研究了碳酸盐岩溶解的控制机制<sup>[4-6]</sup>、明确了岩溶溶蚀<sup>[7-10]</sup>与沉积<sup>[11-14]</sup>随影响因素(温度、压力、pH等)的变化规律。范明等<sup>[15]</sup>用自主研制的 SYS-1 型碳酸盐岩溶蚀速率测定仪,实现了 CO<sub>2</sub> 水溶液的供给,用压力泵供压;刘琦等<sup>[16]</sup> 自制的压力溶蚀试验设备利用氮气调节压力;杨云坤等<sup>[17]</sup>利用自主设计的水一岩作用模拟装置,采用金刚石压腔作为反应场所,配合谱学测试装置进行实验参数的原位测量;张文博等<sup>[18]</sup>研制的成岩模拟装置,将

反应试样置于可上下移动的吊篮中。为了提高仪器的反应效率,前人也对装置进行了不同方面的改进:将反应釜倾斜放置,以增加气—液界面的面积<sup>[19]</sup>;使反应试样以悬挂的方式与溶蚀液充分反应<sup>[20]</sup>;将旋转盘装置替换为搅拌装置;在反应体系中加入催化剂——酶,以促进反应的进行<sup>[21]</sup>;为提高 CO<sub>2</sub> 气体的溶解,采用反应釜下方进气的方法。以上这些装置及仪器可以同时控制的参数较少,仪器模拟条件单一,难以满足多种岩溶作用模式的模拟,自动化程度低,且岩溶作用模拟试验局限于岩溶溶蚀作用模拟,岩溶沉积作用模拟试验开展较少。

因此,本文提出的岩溶作用仪,可以实现多参数同时控制,进行多种岩溶溶蚀及沉积作用模式的模拟,解决不同地质环境背景下的岩溶溶蚀与沉积作用等一系列的科学问题。

# 1 岩溶作用机理及影响因素

#### 1.1 岩溶作用机理

岩溶作用是地下水和地表水对可溶性岩石的破坏和改造作用,其中岩溶溶蚀与沉积是破坏和改造作用中的化学作用<sup>[22]</sup>,岩溶溶蚀与沉积是一个可逆过程,其作用过程如图 1。

$$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

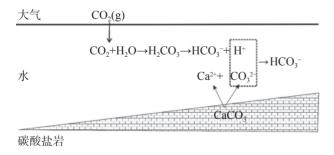


图 1 岩溶作用过程 Fig. 1 Karstification process

# 1.2 岩溶作用机制及类型

#### 1.2.1 不同深度的CO。起源

碳作为三相系统中的重要元素,碳循环是岩溶

作用中的重要环节,IGCP379项目在查明表层岩溶系统碳循环机制同时,提出深部  $CO_2$  释放的问题 [23]。 刘再华对桂林岩溶试验场、四川黄龙风景区、贵州乌江渡坝区三种不同岩溶动力系统进行对比分析,指出深部  $CO_2$ —水—碳酸盐岩系统具有高  $Pco_2$ 、 $HCO_3$ 、 $Ca^{2+}$  富集、地表沉积丰富等特点 [24]。研究不同来源的  $CO_2$ ,尤其是深部  $CO_2$ ,对查明系统中物质的来源、形成过程,及研究岩溶作用的动力学机制发挥着重要作用。

# 1.2.2 不同pH

CO<sub>2</sub>作为岩溶动力系统的动力源,溶于水后产生 H<sup>+</sup>,使水溶液具备溶蚀能力,随着工、农业废气废液的排放、矿产资源的开采,产生了大量的外源酸,对碳酸盐岩进行溶蚀,水中溶解的 H<sup>+</sup>也来源于多个途径<sup>[25-26]</sup>:表层岩溶带的微生物产生大量的有机酸;化石燃料的燃烧产生大量的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 气体,被氧化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>;含煤地层中的 FeS<sub>2</sub>,在接触水和空气之后生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;农肥的大量使用增加了 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>的浓度,经过硝化作用产生 HNO<sub>3</sub>等。

有机酸、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$  均为外源酸,溶于水电离出  $H^+$ ,影响水对  $CO_2$  气体的吸收,同时影响岩溶溶蚀介质的溶蚀能力。研究外源酸对岩溶作用的影响,可为评估岩溶作用碳循环,应对全球气候变化提供科学依据。

#### 1.2.3 不同水循环深度

我国各区域岩溶发育的深度差别很大,前人经过大量的研究,根据岩溶埋藏的深度和水动力条件,将深部岩溶分为区域深岩溶和河谷深岩溶<sup>[27-28]</sup>(图 2)。

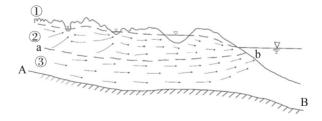


图 2 岩溶发育深度分区图

Fig. 2 Zoning map of karst development depth

①区域深岩溶,当区域深岩溶发育强烈时,易造成岩溶塌陷,当岩层可以承受的压力小于充水溶洞带来的水压力时,则隧道发生涌水,因此需要判断高

压环境中,隧道岩体的岩溶发育状况<sup>[29]</sup>。②河谷深岩溶,当河谷深岩溶发育强烈时,对岩溶渗漏、地基稳定性带来威胁,尤其是岩溶区的水电站,对大坝的稳定性、使用年限带来挑战<sup>[30]</sup>。综合河谷深岩溶下限深度、目前最大坝高及防渗帷幕深度<sup>[31]</sup>,将本仪器可模拟的深度设置为 200 m。

#### 1.3 岩溶作用影响因素

#### 1.3.1 岩性及水岩接触面积

碳酸盐岩主要有灰岩和白云岩两大类,不纯的碳酸盐岩中发育有酸不溶物,酸不溶物减少了碳酸盐岩与溶蚀液的接触面积,进而减缓溶蚀速率。岩石中发育的节理裂隙、断裂、破碎带,为介质流动提供了溶蚀通道,增大了与可溶岩的接触面积。对于不同结晶颗粒的碳酸盐,结晶颗粒越小,碳酸盐岩与溶蚀液接触的面积就越大,离子交换速度越快,溶蚀速率越快。碳酸盐岩溶蚀速率的增加是因为增大了溶蚀介质与碳酸盐岩的接触面积,水岩接触面积越大,溶蚀速率越快[32]。

# 1.3.2 岩溶作用化学平衡

pH的大小实质上是 H<sup>+</sup>浓度的大小,  $CO_2$  在水中溶解生成碳酸,由于碳酸性质不稳定,容易发生电离,生成 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 。H<sup>+</sup>的含量决定了溶液中碳的三种存在形式(图 3)。

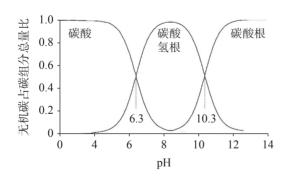


图 3 pH 与溶解无机碳组分的关系<sup>[33]</sup>

Fig. 3 Relationship between pH value and dissolved inorganic carbon components

#### 1.3.3 温度因素

CO<sub>2</sub>气体在水中的溶解属于放热反应,根据化学平衡原理,温度升高,反应向逆方向进行,易于 CO<sub>2</sub> 逸出,因此,温度升高,CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度减小,导致溶液中 H'浓度降低,pH 不断升高(图 4),使溶蚀

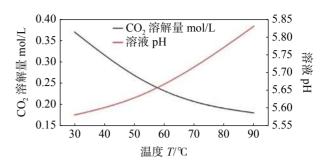


图 4 CO<sub>2</sub> 溶解量、溶液 pH 与温度变化关系<sup>[34]</sup>

Fig. 4 Relationship between dissolved CO<sub>2</sub>, pH and temperature

量逐渐减小,沉淀量逐渐增大。

#### 1.3.4 CO。分压

 $CO_2$ 溶解度与  $Pco_2$  的关系服从亨利定律,成正相关。当  $Pco_2$  增大,  $CO_2$  气体在水中的溶解量增大,增加溶液中  $H^{\dagger}$ 的浓度,从而溶液的 pH 降低(图 5),增大了碳酸盐岩的溶解量。

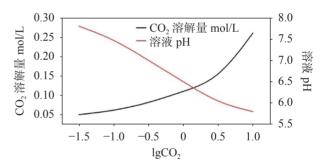


图 5  $CO_2$  溶解量、溶液 pH 与  $Pco_2$  变化关系图<sup>[34]</sup>

Fig. 5 Relationship between dissolved CO<sub>2</sub>, pH and Pco<sub>2</sub>

# 1.3.5 裂隙张开度与流速关系

对岩溶裂隙的研究中,目前广泛使用的是平行板模型和立方定律。将岩溶裂隙表面理想化为平滑表面,用两块相互平行的平滑板模拟岩溶裂隙,平行板之间的距离为水力梯度(图 6)。

根据立方定律, 裂隙的流量与裂隙宽度的三次 方成正比<sup>[35]</sup>, 由此推出裂隙中流速与裂隙宽度的关

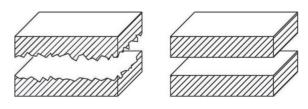


图 6 裂隙表面,实际(左)、假设(右)

Fig. 6 Fracture surface, actual (left), assumed (right)

系,因此,在层流中,裂隙宽度越大,裂隙中水流速度 越大。

$$q = \frac{\rho g B^3}{12\mu} J \rightarrow v = \frac{\rho g B^2}{12\mu} J$$

式中: q 为单宽流量(cm²·s⁻¹); v 为平均流速(cm·s⁻¹); g 为重力加速度(cm·s⁻²);  $\mu$  为水动力黏滞系数(g·cm⁻¹·s⁻¹); J 为水力梯度;  $\rho$  为水的密度; B 为裂隙宽度(cm)。

# 1.3.6 水动力模型

根据 Dreybrodt 提出的 DBL 模型, 在 PWP 方程的基础上, 考虑了 CO<sub>2</sub> 转换速率对溶解、沉积速率的影响<sup>[36]</sup>。该模型将溶液分为两个大区: 扩散边界层(DBL 区)和均匀溶液区, 而传输主要由固-液两相界面的溶解速率控制, 其经验公式为:

$$F = \frac{D}{\varepsilon} (C_w - C_b)$$

式中:F为溶解或沉积速率;D为分子扩散系数; $C_w$ 、 $C_b$ 分别为固相表面、均匀溶液的钙离子浓度; $\varepsilon$ 为 DBL 厚度。

由上式可知,岩溶作用速率与扩散边界层厚度 有关,Levich 利用旋转盘装置进行岩溶作用速率的 研究,提出旋转盘旋转角速度 $\omega$ 与 DBL 厚度 $\varepsilon$ 的 关系:

$$\varepsilon = 1.61 \left(\frac{D}{v}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{v}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

式中: D 为分子扩散系数; v 为水动力黏滞系数。

从上述两个经验公式可知,旋转盘转速越快,扩 散边界层越薄,溶解、沉积速率越大。

#### 1.3.7 系统边界条件

在开放系统中, CO<sub>2</sub> 的供给是充分的, 碳酸盐岩溶解消耗的 CO<sub>2</sub> 可以得到补充; 在封闭系统中, 溶解消耗的 CO<sub>3</sub> 没有补充, CO<sub>3</sub> 含量不断减少。

# 1.4 岩溶作用仪需求分析

2020年7月中国地质科学院岩溶地质研究所提出研制岩溶作用仪,经过多次讨论,2020年11月确定岩溶作用仪主要技术参数要求:

①岩溶作用地下水循环深度为  $0\sim200$  m; ②岩溶作用背景温度:  $0\sim70$  °C; ③岩溶作用溶液: 在背景水循环深度  $0\sim200$  m 条件, 岩溶作用  $CO_2$  溶液饱和度  $0\sim1.0$  可控, 溶液 pH 可控; ④溶蚀作用: 实现不同水

循环深度和环境温度(可控)的溶蚀作用;⑤沉积作用:实现不同水循环深度和环境温度(可控)的沉积作用,实现不同水流速度和裂隙张开度条件下的沉积作用。

经过与委托单位沟通和研究,根据岩溶作用基本理论和现有的技术手段,在总结前人在溶蚀试验仪器方面的优缺点的基础上,提出仪器实现的方案:根据不同 CO<sub>2</sub>来源的分析,确定表生带 CO<sub>2</sub>来源的地质环境条件为常温常压、高 pH 条件,深部 CO<sub>2</sub>来源的地质环境条件为高 Pco<sub>2</sub>、低 pH、高温条件。根据地下水溶蚀能力,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 HNO<sub>3</sub>等强酸所造成的低 pH 条件,微生物产生的 pH 条件等其他腐殖酸、有机物分解造成的 pH 的变化,反映出不同岩溶作用的不同 pH 条件。根据地下水循环深度的不同,确定水流系统补给区的地质环境条件为增温增压状态,排泄区为温度降低及减压条件。且对于深部地下水循环,在还原环境中会发生脱硫酸作用,使 pH 升高。

综合不同地质环境条件所处的状态,提出仪器模拟的四种模式:①表生带 CO<sub>2</sub> 起源,地下水浅循环岩溶作用模式;②表生带 CO<sub>2</sub> 起源,地下水深循环岩溶作用模式;③深部 CO<sub>2</sub> 起源,地下水深循环岩溶作用模式;④表生带生物作用(如腐植酸等作用的 pH 值变化)地下水循环岩溶作用模式。

# 2 岩溶作用仪功能设计与研制

# 2.1 实现的技术方法

以表生带 CO<sub>2</sub> 起源, 地下水浅、深循环岩溶作用模式为例: 地下水处于一个开放的地质环境中, 水与大气、表层岩溶带直接相通, 水溶液中 CO<sub>2</sub> 分压为 1 个大气压(水压力为 0), 地下水温度为常温(气温), 地下水循环深度 0~200 m。因此可以采用以下技术手段进行实现: 利用温度控制系统将岩溶作用温度设为常温条件(试验所需温度), 在常压条件下导入CO<sub>2</sub> 气体于溶液反应釜中, 根据不同试验条件制备不同游离 CO<sub>2</sub> 浓度的岩溶作用反应液, 采用稳压水泵将溶液增压到地下水循环深度压力(0~200 m 水头), 具体实现过程如下:

压力设为 0~2 MPa, 准备好试验要求的 CO<sub>2</sub>浓度储存于气瓶中。当溶液反应釜中温度、压力传感

器监测的温度、压力条件满足试验需求时,向溶液反应釜中通入 CO<sub>2</sub> 气体,再由水泵向反应釜中喷洒一定体积的水溶液以制备常温常压条件下的饱和 CO<sub>2</sub> 水溶液,反应釜中水位的高低由水位传感器监测,当水位达到最高或最低水位要求时,停止水溶液的注入。当溶蚀液制备完成后,从溶蚀反应釜的进水口将溶液通入到溶蚀反应釜中进行岩溶溶蚀作用,反应完成的液体从反应釜出口经过减压装置流入岩溶沉积器中进行沉积作用,沉积器两端设置的压力、温

度传感器可以实时监测反应的条件。未沉积的液体 由溶液收集器收集,其中设置温度、压力传感器、 TDS 传感器、pH 计以及 Ca<sup>2+</sup>传感器。

# 2.2 岩溶作用仪组成

基于上述岩溶作用理论基础和仪器需求,以及 实现的技术方案,岩溶作用仪器主要有岩溶作用溶 液制备块、地质环境模拟模块(温度,压力控制模块)、 岩溶溶蚀作用模块,详见表 1、图 7、图 8、图 9。

# 表 1 仪器模块组成分析

Table 1 Apparatus development theory and process analysis

参与反应的物质	反应场所/实现方法		
碳酸盐岩	溶蚀场所	不同地质环境背景岩溶溶蚀作用模拟系统	溶蚀反应釜
	沉积场所	不同地质环境背景岩溶沉积模拟系统	岩溶沉积器
$CO_2$	饱和CO <sub>2</sub> 溶液制备场所	不同成因CO <sub>2</sub> 或pH水溶液制备系统 溶液反应釜	溶液反应釜
水			
酸 $(H^{\scriptscriptstyle +})$	不同pH值溶液制备场所		
压力		加压装置	
温度		温度控制装置	

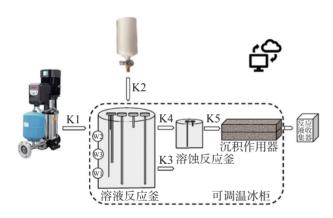


图 7 岩溶作用仪示意图

Fig. 7 Schematic diagram of karstification apparatus

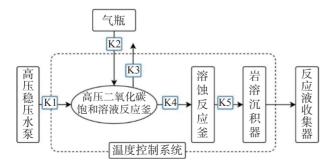


图 8 仪器运行流程图

注: K1-K5 为电磁阀开关; W1-W3 为水位传感器。

Fig. 8 Instrument operation flow chart



图 9 岩溶作用仪实物图

注: 现已安装于桂林国际岩溶中心试验场。

Fig. 9 Physical drawing of karstification apparatus

# 2.3 仪器功能模块实现方法

# 2.3.1 不同成因CO2或pH水溶液制备系统

在该装置中(图 10),输入试验要求规格的 CO<sub>2</sub> 气体, CO<sub>2</sub> 气体在纯水中溶解,在一定温度、Pco<sub>2</sub>条件下,制备 CO<sub>2</sub>溶液,反应结束后的 CO<sub>2</sub>气体通过放气口排出;在该装置中,输入一定体积的稀酸溶液,与一定体积的纯水混合以配置不同浓度、不同 pH 的酸性溶液。

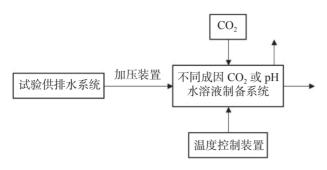


图 10 水溶液制备系统原理图

Fig. 10 Schematic of preparation of saturated CO<sub>2</sub> solution

为实现仪器的自动控制,需要对溶液反应釜的温度、压力、水位进行实时监测。因此设置三个水位传感器,当水位超过最高水位 W1 时,自动停止水溶液的供给;当水位不足最低水位 W2 时,自动关闭通往溶蚀反应釜的电磁阀;正常水位传感器为实验提供水位值 W3(表 2,图 11)。

表 2 传感器设置

Table 2 Sensor settings

监测目标	监测设备
温度	温度传感器
压力	压力传感器
水位	水位传感器(最高水位W1、 最低水位W2、水位监测W3)



图 11 溶液、溶蚀反应釜、传感器示意图

1.进水口 2.出水口 3.进气口 4.传感器

Fig. 11 Solution/dissolution reaction kettle and sensor diagram

为减少对压力容器的开孔补强,在实际最大需要的情况下,减小开孔的数量。因此,在保留必须的进水孔、出水孔、进气孔的条件下,将以上传感器均设计在一个孔中(图 11)。

# 2.3.2 不同地质环境背景岩溶溶蚀作用系统

该系统的原理示意图见图 12, 在不同成因 CO<sub>2</sub> 或 pH 水溶液制备系统中制备完成的溶液, 经过温度 控制装置和加压装置, 使溶蚀试片所处的温度、压力 条件达到以上四种地质环境条件的要求, 进行岩溶

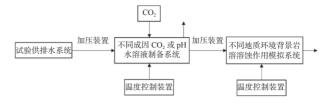


图 12 溶蚀作用系统原理图

Fig. 12 Schematic diagram of dissolution system

溶蚀作用。

# 2.3.3 不同地质环境背景岩溶沉积作用系统

岩溶沉积作用系统中应用了自主研发的岩溶沉积器,在光滑的平板上刻槽以模拟液体在裂缝中流动,通过控制岩溶沉积器两端的压力,使其两端产生压力差,使得岩一水一气三相平衡失稳导致岩溶沉积作用发生而达到新的平衡。岩溶沉积器示意图见图 13。



图 13 岩溶沉积器剖面示意图、平面示意图

Fig. 13 Karst sedimentator profile diagram and plane diagram

为研究裂缝宽度对岩溶沉积的影响,需设计 具有不同裂缝宽度的沉积器,也可将不同裂缝宽 度的沉积器进行自由组合,模拟实际岩石裂缝的 变化。在溶蚀模块和沉积模块之间设计减压装置, 使已饱和的溶蚀液在减压作用下转为过饱和状态, 在岩溶沉积器中发生沉积作用。为研究流场对岩 溶沉积的影响,观察主要沉积部位,需要保证溶蚀 液的径流长度,考虑到场地及费用,故设计为 S 型 流动路径。

岩溶沉积装置原理图见图 14,在该装置中,溶蚀液经减压阀的作用,进入沉积作用器中,由于平衡条件被破坏,溶蚀液在沉积器中进行沉积,残余液最终流入反应液收集器中。



图 14 岩溶沉积装置原理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of karst deposition device

#### 2.4 仪器附属系统

#### 2.4.1 试验供排水系统

试验供排水系统包括水溶液供给装置和反应液 收集装置。水溶液供给装置为不同成因 CO<sub>2</sub>或 pH 水溶液制备系统提供水溶液;反应液收集装置用以 收集岩溶沉积作用反应后未沉积的溶液,并在该装置中布置离子传感器,对反应后溶液离子浓度进行 监测。

#### 2.4.2 仪器控制系统

控制系统根据岩溶作用过程的阶段、环节,通过 PLC 程序和人机界面,对各个系统、环节进行实时控制与监测。由计算机、数据采集装置、PLC 组成,实现对各类传感器信号数据的采集、存储,实现试验过程的自动控制,同时也保留了手动控制功能,以保证试验的安全性和灵活性。控制系统通过通讯模块,接受来自相关设备的远程指令,并反馈相关设备、开关、接口的运行状态,将采集到的温度、压力、水位等参数传输到 PLC,实现控制系统的逻辑控制。数据采集系统采用武汉中地依舸科技有限公司研发的数据采集装置,用于实时采集系统中的温度、压力、水位等参数,由计算机对这些参数进行处理,指令PLC工作,进而控制仪器的运行,其控制流程如图 15。

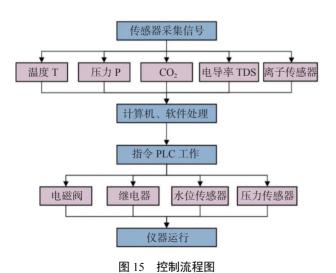


Fig. 15 Control flow chart

控制系统设置控制柜(图 16)和操作面板(图 17): 控制柜主要包括电磁阀、减压阀、流量计、数据采集 装置等组成,操作面板上设置试验进程控制按钮、模 式选择功能和复位、报警灯,同时可实时反映出电磁

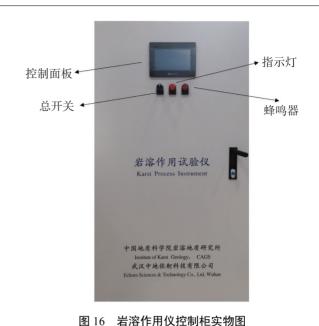


Fig. 16 Physical drawing of karstification instrument control cabinet

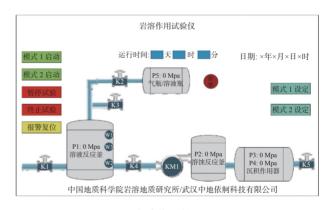


图 17 岩溶作用仪控制面板

Fig. 17 Karstification instrument control panel

阀、减压阀及传感器的开闭情况,实现人机交互和数据记录与存储。

# 3 岩溶作用仪功能及试验验证

# 3.1 仪器主要技术参数

#### 3.1.1 仪器个组成部分的参数

为确保仪器的安全运行,仪器各组成部分参数的确定都留有一个安全范围。

(1)控制柜。考虑到在内部安装、维护和升级的便利性,设置其尺寸为 160 cm×80 cm×50 cm。内部设计 5 排控制设备,其中两排为电器控制系统,三排为水-汽控制系统,可通过 PLC 实现对电气及水-气

的控制。

电气控制系统,控制电源、PLC、数据采集装置及传输单元;水一气控制系统,由电磁阀、针阀、压力表、流量计组成。电磁阀控制每一步流程的开关;针阀控制流速;压力表监测压力情况;流量计便于对流速进行控制和监测。

- (2)反应釜。溶液反应釜和溶蚀反应釜的容积分别设置为80 L、15 L。根据不同流速条件下进行岩溶溶蚀的时间,确定一次反应需要的溶液量,进而确定反应釜的体积。同时考虑到安全因素,对其尺寸大小留有安全范围。
- (3)气瓶。在常温常压、一个大气压下,一体积的水可以溶解 0.7 体积的 CO<sub>2</sub> 气体,根据溶液反应釜的容积确定气瓶的大小为 80 L。
- (4)水泵。根据本仪器所实现的压力范围 0~2 MPa, 因此选择水泵的扬程为 2.5 MPa。

# 3.1.2 仪器可监测的参数

盛放 CO<sub>2</sub> 气体的钢瓶中带有压力表, 反映钢瓶中 CO<sub>2</sub> 气体的压力大小。

在不同 CO<sub>2</sub> 及 pH 溶液制备系统的溶液反应釜中,设置有温度、压力及三个水位传感器,实现在溶液制备过程中的实时监测,三个水位传感器实现了控制系统对溶液反应釜中溶液体积的自动控制。

在岩溶溶蚀作用系统的溶蚀反应釜中,设置有 温度、压力传感器,进行实时监测并在控制系统的控 制面板中显示。

在岩溶沉积作用系统的沉积作用器中,沉积器 左右两端(溶液入口端和出口端)均设置压力传感器, 分别显示实时的溶液进入沉积器的压力及流出沉积 器的压力。

在溶液收集系统中,设置有温度传感器、pH计、TDS 传感器以及 Ca<sup>2+</sup>等离子传感器。

#### 3.1.3 试验前需确定的参数

岩溶作用仪是进行不同地质环境条件下的岩溶作用过程模拟。试验前将试验目标制作成标准溶蚀试片放置在溶蚀反应釜中,在进行溶蚀试验前,关于试验条件,需明确试验目标的地质环境条件,如:所处的温度、压力条件,若溶蚀液为 CO<sub>2</sub> 水溶液,需确定 Pco<sub>2</sub> 及以计算试验要求的 CO<sub>2</sub> 水溶液浓度;若溶蚀液为外源酸,需确定溶液的 pH 以计算稀酸与水溶

液的混合比;若要进行完整的溶蚀与沉积试验,需选 定流速大小及裂隙张开度大小。关于试样本身,需 要测量其质量及尺寸大小。

# 3.2 仪器基本功能

根据岩溶作用基础理论及各个组成部分的研究, 确定本岩溶作用仪具有以下功能:

- (1)可实现以下四种岩溶溶蚀作用模式的模拟;
- (2)对于温度,可模拟常温、高温条件下的岩溶溶蚀与沉积过程;
- (3)对于压力,可模拟常压、高  $Pco_2$  条件下的岩溶溶蚀与沉积过程;
- (4)对于 pH, 可模拟不同 pH 条件下的岩溶溶蚀 与沉积作用过程;
- (5)可模拟不同水流速条件下对岩溶沉积作用 的影响;
- (6)可模拟不同裂隙张开度对岩溶沉积作用的 影响。

本仪器可实现:

- (1)模拟地下水循环深度 0~200 m;
- (2)环境温度 0~70 ℃;
- (3)CO<sub>2</sub>起源: 表生起源 *P*co<sub>2</sub>=0.0 MPa、内生起源 *P*co<sub>2</sub>=0.0~2.0 MPa;
  - (4)不同酸度背景条件: pH 可控;
  - (5)不同水流速度条件下沉积作用可控;
  - (6)岩溶裂隙张开度的沉积作用(可组合)。

#### 3.3 岩溶作用仪验证试验

考虑到本次模拟试验为验证性试验,主要目的是对仪器的试验效果进行分析,因此选择方解石含量大于90%的灰岩作为溶蚀试样,以压力(0.1、1、2 MPa)为自变量进行常温(25 ℃)条件下的岩溶作用模拟试验。通过称量溶蚀前后试样质量的变化,计算溶蚀速率,最终得到溶蚀速率与压力的变化关系(图 18);

溶解速率随着压力的增大而增大,溶解速率的增速逐渐减小。因为随着压力的增大,CO<sub>2</sub>在溶液中的溶解量增大,溶液中H<sup>+</sup>浓度增大,岩溶溶蚀作用越强,溶解速率越大。随着反应时间的增长,试样逐渐被溶解,参与溶蚀作用的试样与溶蚀介质接触的面积逐渐减小,溶蚀速率的增量逐渐减小。

前文从岩溶作用模拟理论基础及实现方法上对

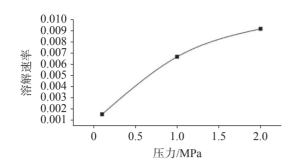


图 18 溶蚀速率随压力变化关系图

Fig. 18 Relationship between corrosion rate and pressure

仪器可行性进行分析,本章节利用试验对仪器的可行性进行验证,试验结果可以较好地反映客观规律,因此,本论文研制的岩溶作用仪是合理可行的。

# 4 结论

本文阐述了一种模拟不同地质环境条件岩溶作 用仪的实现方法,以理论为基础结合仪器使用方的 需求,通过验证试验论证了仪器的可行性。

- (1)提出了四种岩溶作用模式:①表生带 CO<sub>2</sub> 起源,地下水浅循环岩溶作用模式;②表生带 CO<sub>2</sub> 起源,地下水深循环岩溶作用模式;③深部 CO<sub>2</sub> 起源,地下水深循环岩溶作用模式;④表生带生物作用(如腐植酸等作用的 pH 值变化)地下水循环岩溶作用模式;
- (2)根据岩溶作用基本原理和岩溶作用的四种模式,研制了5个岩溶作用功能模块:不同地质环境起源CO<sub>2</sub>(pH)溶液功能模块、水循环深度模块、环境背景温度模块、溶蚀作用模块、沉积作用模块;
- (3)总结分析了功能模块与岩溶作用内在关系 以及功能模块组合原则,提供不同地质环境条件下 的岩溶作用试验;
- (4)根据岩溶作用原理,以计算机为基本控制单元,通过传感器监测和 PLC 控制不同功能模块试验参数,将各功能模块进行有机联系和控制,满足开展不同地质环境条件下的全自动岩溶作用试验要求。

# 参考文献

- [1] 袁道先. 现代岩溶学和全球变化研究[J]. 地学前缘, 1997(Z1): 21-29.
  - YUAN Daoxian. Modern karstology and global change study[J]. Geoscience Frontier, 1997(Z1): 21-29.
- [2] 卢耀如, 杰显义, 张上林, 赵成樑, 刘福灿. 中国岩溶(喀斯特)发育规律及其若干水文地质工程地质条件[J]. 地质学报, 1973

- (1): 121-136.
- LU Yaoru, JIE Xianyi, ZHANG Shanglin, ZHAO Chengliang, LIU Fucan. The development law of karst and some hydrogeological and engineering geological conditions in China[J]. Acta Geologica Sinica, 1973(1): 121-136.
- [3] 卢耀如. 岩溶地区主要水利工程地质问题与水库类型及其防 渗处理途径[J]. 水文地质工程地质, 1982(4): 15-22. LU Yaoru. Main hydraulic engineering geological problems and
  - reservoir types in karst areas and their anti-seepage treatment methods[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1982(4): 15-22.
- [4] Dreybrodt W. Mixing Corrosion in CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems and its role in the karstification of limestone areas[J]. Chemical Geology, 1981(32): 221-236.
- [5] Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion[J]. Chemical Geology, 1991(90): 107-122.
- [6] 刘再华, Dreybrodt W, 李华举. 灰岩和白云岩溶解速率控制机 理的比较[J]. 地球科学, 2006(3): 411-416. LIU Zaihua, Dreybrodt W, LI Huaju. Comparison of dissolution rate-determining mechanisms between limestone and dolomite[J]. Earth Science, 2006(3): 411-416.
- [7] Plummer L N, Wigley T M L. The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25 °C and 1 atmosphere total pressure [J].

  Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(2): 191-202.
- [8] Pokrovsky, Oleg S, Golubev, Sergey V, Schott, Jacques, Castillo, Alain. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 C and 1 to 55 atm Pco<sub>2</sub>: New constraints on CO<sub>2</sub> sequestration in sedimentary basins [J]. Chemical Geology, 2009, 265(1-2): 20-32.
- [9] 黄尚瑜, 宋焕荣. 碳酸盐岩的溶蚀与环境温度[J]. 中国岩溶, 1987, 6(4): 27-36.

  HUANG Shangyu, SONG Huanrong. The corrosion of carbonates and environment temperature[J]. Carsologica Sinica, 1987, 6(4): 27-36.
- [10] 邵东梅. 不同水流速度下温度对奥陶系碳酸盐岩溶蚀速度的 影响[J]. 煤田地质与勘探, 2012, 40(3): 62-65. SHAO Dongmei. Influence of temperature on dissolution rate in Ordovician carbonate rock in different water flow rate[J]. Coal Geology & Exploration, 2012, 40(3): 62-65.
- [11] 刘再华, 袁道先, 何师意, 曹建华, 游省易. 四川黄龙沟景区钙 华的起源和形成机理研究[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 1-10. LIU Zaihua, YUAN Daoxian, HE Shiyi, CAO Jianhua, YOU Shengyi. Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan[J]. Geochemistry, 2003, 32(1): 1-10.
- [12] 刘再华. 表生和内生钙华的气候环境指代意义研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(23): 2229-2239. LIU Zaihua. Research progress in paleoclimatic interpretations of tufa and travertine[J]. Chinese Science Bulletin, 2014,

59(23): 2229-2239.

[13] 张英骏, 莫仲达. 黄果树瀑布成因初探[J]. 地理学报, 1982, 37(3): 303-316.

ZHANG Yingjun, MO Zhongda. The orgin and evolution of

orange fall [J]. Acta Geographic Sinica, 1982, 37(3): 303-316.

- [14] 程星. 薄水效应初论[J]. 中国岩溶, 1994, 13(3): 207-212. CHENG Xing. Discussion on thin-water effect[J]. Carsologica Sinica, 1994, 13(3): 207-212.
- [15] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 张建勇, 陈红宇. 不同温度条件下CO<sub>2</sub>水 溶液 对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 825-830.
  - FAN Ming, JIANG Xiaoqiong, LIU Weixin, ZHANG Jianyong, CHEN Hongyu. Dissolution of carbonate rocks in CO<sub>2</sub> solution under different temperatures [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(6): 825-830.
- [16] 刘琦, 卢耀如, 张凤娥. 岩石高压溶蚀试验设备设计与实验分析[J]. 实验室研究与探索, 2013, 32(9): 34-37.

  LIU Qi, LU Yaoru, ZHANG Feng'e. Design and experimental analysis of pressure dissolution test equipment of rocks[J].

  Research and Exploration in Laboratory, 2013, 32(9): 34-37.
- [17] 杨云坤, 刘波, 秦善, 罗平, 张单明, 周明辉, 石开波, 田永净. 基于模拟实验的原位观察对碳酸盐岩深部溶蚀的再认识[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, 50(2): 316-322.
  YANG Yunkun, LIU Bo, QIN Shan, LUO Ping, ZHANG Shanming, ZHOU Minghui, SHI Kaibo, TIAN Yongjing. Re-recognition of deep carbonate dissolution based on observation of insitu simulation experiment[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50(2): 316-322.
- [18] 张文博, 操应长, 远光辉. 不同升温速率下方解石与二氧化碳水溶液作用实验[J]. 油气地质与采收率, 2017, 24(3): 57-65. ZHANG Wenbo, CAO Yingchang, YUAN Guanghui. Experiment of interaction between calcite and fluid saturated with CO<sub>2</sub> under different heating rates[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(3): 57-65.
- [19] Alkattan, Marwan, Oelkers, Eric H, Dandurand, Jean-Louis, Schott, Jacques. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C [J]. Chemical Geology, 1998, 151(1): 199-214.
- [20] Eisenlohr, Laurent, Meteva, Krassimira, Gabrovšek, Franci, Dreybrodt, Wolfgang. The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(7-8): 989-1001.
- [21] 刘再华, W.Dreybrodt. 不同CO<sub>2</sub>分压条件下的白云岩溶解动力 学机理[J]. 中国科学(B辑), 2001, 31(4): 377-384.

  LIU Zaihua, W.Dreybrodt. Kinetic mechanism of dolomite dissolution under different partial pressure of CO<sub>2</sub>[J]. Science in China (Series B), 2001, 31(4): 377-384.
- [22] 袁道先. 中国岩溶学[M].北京: 地质出版社, 1994. YUAN Daoxian. China Karstology[M]. Beijing: Geology Press, Beijing, 1994.

[23] 袁道先, 蒋忠诚. IGCP 379 "岩溶作用与碳循环" 在中国的研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2000(1): 49-51.
YUAN Daoxian, JIANG Zhongcheng. Research progress of IGCP 379 "karstification and carbon cycle" in China [J]. Hydro-

geology & Engineering Geology, 2000 (1): 49-51.

- [24] 刘再华, 袁道先, 何师意. 不同岩溶动力系统的碳稳定同位素和地球化学特征及其意义: 以我国几个典型岩溶地区为例[J]. 地质学报, 1997, 71(3): 281-288.

  LIU Zaihua, YUAN Daoxian, HE Shiyi. Stable carbon isotope geochemical and hydrochemical features in the system of carbonate-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and their implications: Evidence from several typical karst areas of China[J]. Acta Geologica Sinica, 1997,
- [25] 张远瞩. 外源酸(硫酸、硝酸)对岩溶碳循环的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017. ZHANG Yuanzhu. Effect of allogenic acids (sulfuric acid, nitric acid) on karst carbon cycle[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.

71(3): 281-289.

- [26] 李瑞. 里湖地下河N、S来源及其水-岩作用过程[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
   LI Rui. Sources of sulfate, nitrate and its water-rock interation process in Lihu underground water[D]. Chongqing: Southwest University 2016
- [27] 钱海涛, 谭朝爽, 王思敬. 岩溶发育深度问题研究现状与展望[J]. 人民黄河, 2014, 36(11): 114-116.

  QIAN Haitao, TAN Zhaoshuang, WANG Sijing. Progress and expectation of research on the depth of karsts in water resources and hydropower engineering[J]. Yellow River, 2014, 36(11): 114-116.
- [28] 邹成杰. 深岩溶发育的基本规律与水库岩溶渗漏的研究. 第四届全国工程地质大会论文选集(三)[C].第四届全国工程地质大会(中国北京), 1992: 179-195.

  ZOU Chengjie. Study on the basic law of deep karst development and reservoir karst leakage. Selected papers of the Fourth National Engineering Geology Conference(3)[C]. The Fourth National Engineering Geology Conference, Beijing, China, 1992: 179-195
- [29] 莫阳春. 高水压充填型岩溶隧道稳定性研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.
  MO Yangchun. Stability research on high water pressure filled karst caves tunnel[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2009
- [30] 谭周地, 李广杰, 何满朝. 河谷深岩溶的发育分布规律[J]. 长春地质学院学报, 1984(1): 63-73.

  TAN Zhoudi, LI Guangjie, HE Manchao. Developing features of deep karsts under a valley[J]. Journal of Jilin University, 1984(1): 63-73.
- [31] 光耀华. 岩溶地区工程地质研究的若干新进展概述[J]. 中国岩溶, 1998, 17(4): 70-75.

  GUANG Yaohua. An introduction to the progress of the geologic engineering researches in karst regions[J]. Carsologica

- Sinica, 1998, 17(4): 70-75.
- [32] 武鑫, 王艺霖, 黄敬军, 潘欢迎, 万军伟. 徐州地区碳酸盐岩溶蚀特征及影响因素分析[J]. 地质科技情报, 2019, 38(3): 120-126.
  - WU Xin, WANG Yilin, HUANG Jingjun, PAN Huanying, WAN Junwei. Dissolution characteristics of carbonate and analysis of the key influence factors in Xuzhou region[J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(3): 120-126.
- [33] 钱会. 水文地球化学 (第2版)[M].北京: 地质出版社, 2012. QIAN Hui. Hydrogeochemistry(2<sup>nd</sup> Edition) [M]. Beijing: Geology Press, 2012.
- [34] 贾祎轲. 二氧化碳地质封存过程中水-气-岩反应实验及模拟研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.

- JIA Yike. Simulation of brine-gas sandstone interactions during carbon dioxide geological storage[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2013.
- [35] 房明. 塔河油田碳酸盐岩裂缝启动条件研究[D]. 成都: 成都 理工大学, 2018.
  - FANG Ming. Study on opening conditions of fracture of carbonate rock in Tahe oilfield[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2018.
- [36] 刘再华, Dreybrodt W. DBL理论模型及方解石溶解、沉积速率 预报[J]. 中国岩溶, 1998, 17(1): 3-9.
  - LIU Zaihua, Dreybrodt W. The DBL model and prediction of calcite dissolution/precipitation rate[J]. Carsologica Sinica, 1998, 17(1): 3-9.

# Study on test method of karstification process: Take the development of karstification instrument as an example

FANG Yu<sup>1</sup>, JIANG Zhongcheng<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Cheng<sup>2</sup>

(1. China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

In recent years, with the construction of national economy and the need to achieve the "double carbon goal", a large number of increasingly complex problems on karst science have been encountered, which need to be solved by simulating the process of karst action in different geological environment conditions. In the past, karst simulation was mainly carried out under normal temperature, normal pressure and certain pH conditions to determine the basic characteristics of karst and parameters such as the rate of karst, which could not effectively simulate karst under different geological conditions. Therefore, a comprehensive set of instruments for simulating karst action under different geological environmental conditions (e.g., ambient temperature of 0-70 °C, subsurface depth of 200 m, different CO<sub>2</sub> origins and different saturation levels, etc.) is needed to solve a series of scientific problems such as karst dissolution and sedimentation in different geological environmental contexts. Based on the principle of karstification, this paper defines the functions and parameters of the instrument by analyzing the geological environment conditions of different CO<sub>2</sub> origins, karst development depths, different pH conditions and groundwater circulation depths. Based on the requirement of the karstification instrument, the parameters and modules of karstification instrument have been designed according to the instrument functions, karstification control factors and karstification principle. After the design of each part and the overall development of the instrument were completed, a verification test was carried out to illustrate the feasibility of the instrument. Finally, the following results are obtained. (1) Four karstification models are proposed, i.e., the origin of CO<sub>2</sub> in the supergene zone—the shallow circulation karstification model of groundwater; CO<sub>2</sub> origin of supergene zone—cyclic karstification model of groundwater depth; the origin of CO<sub>2</sub> in the deep—the model of karst process of groundwater depth circulation; and the mode of groundwater circulation karstification under the biological action of supergene zone (such as the change of pH value of humic acid). (2) According to the basic principle of karstification and the four models of karstification, five karstification function modules are developed, CO<sub>2</sub> (pH) solution function module of different geological environment origins, water circulation depth module, environmental background temperature module, dissolution module and sedimentation module. (3) The internal relationship between functional modules and karstification together with the combination principle of functional modules has been summarized and analyzed to provide karstification tests under different geological environment conditions. Finally, according to the principle of karstification, taking the computer as the basic control unit, the test parameters of different functional modules have been monitored by sensors and controlled by PLC, and the functional modules have been organically connected and controlled to meet the requirement of fully automatic karstification tests under different geological environment conditions.

Basic parameters of karstification instrument are listed as follows: (1) simulated groundwater circulation depth of 0-200 m; (2) ambient background temperature of 0-70  $^{\circ}$ C; (3) CO<sub>2</sub> origins—supergene origin Pco<sub>2</sub>=0.0 MPa and endogenous origin Pco<sub>2</sub>=0.0-2.0 MPa; (4) different acidity background conditions—pH value is controllable; (5) sedimentation that can be controlled under different flow velocities; (6) sedimentation of the opening degree of karst fissures (can be combined).

However, due to the limitations of time and cost, the instrument can be further improved. For example, in order to improve the preparation efficiency of saturated CO<sub>2</sub> solution, the contact area between CO<sub>2</sub> and water can be increased. A dual solution preparation system can be designed to prepare the solution so that the efficiency of the test can be increased. The maximum safe pressure of this instrument is 2 MPa (water circulation depth of 200 m). If a simulation of a greater water circulation depth is needed, the thickness of stainless-steel materials for solution preparation, dissolution reaction kettle and deposition reactor (meeting the requirements of high-pressure vessel specifications) can be increased, and a pressure pump with a larger pressure rise will be used.

**Key words** karstification instrument, simulation of karstification process, solution preparation device, karst sedimentary apparatus, geological environment background

(编辑 杨杨张玲)

# (上接第39页)

decrease in Ca and Mg concentrations of the river water indicated that the precipitation of calcite, aragonite and dolomite might occur. For the dissolution in the seawater collected from Guangxi Beihai, the seawater was always saturated or oversaturated with calcite, aragonite, dolomite and magnesite, and the SI values decreased slowly at the beginning and then increased slowly after 720 hours, and finally repectively reached 0.84-1.06, 0.65-0.88, 2.40-2.95 and 0.60-0.76 after 2,640 hours. For the dissolution in the groundwater collected from Guilin Yanshan, the groundwater was always oversaturated or saturated with calcite and aragonite, while it was always saturated or undersaturated with dolomite and magnesite. The SI values decreased slowly at the beginning, then increased slowly after 720 hours, and finally reached 0.14-0.22, -0.06-0.02, -0.25--0.03 and -1.36--1.26, respectively after 2,640 hours. For the dissolution in the groundwater collected from Guilin Yaji, the groundwater was always oversaturated or saturated with calcite and aragonite, while it was always saturated or undersaturated with dolomite and magnesite. The SI values decreased slowly at the beginning and then increased slowly after 12 to 48 hours, but decreased slightly once again to a steady state after 480 hours and respectively reached 0.20-0.35, 0.02-0.15, -0.17--0.04 and -1.50--1.32 after 2,640 hours. The results further illustrate the significant influence of the water environment on calcite dissolution and can provide a reference for the geochemical simulation of karst geological processes.

**Key words** calcite, dissolution, solubility product, Gibbs free energy of formation

(编辑 张玲杨杨)