

侯文隽, 龚星, 刘锋, 等. 碳酸盐岩水热协同混合溶蚀作用机理的数值试验研究[J]. 中国岩溶, 2023, 42(4): 775-784.
DOI: 10.11932/karst20230411

碳酸盐岩水热协同混合溶蚀作用机理的数值试验研究

侯文隽^{1,2}, 龚星^{1,2}, 刘锋¹, 李红中³

(1. 广东工业大学土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 广东省交通规划设计研究院集团股份有限公司, 广东 广州 510507)

摘要: 在封闭岩溶水系统中, 当水化学组分或温度不同的饱和地下水发生混合时, 将增加地下水的碳酸盐矿物溶解度, 产生新的溶蚀能力。为了揭示常见地下水混合情况下的饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用机理, 文章采用水文地球化学软件 PHREEQC 模拟了土壤入渗水与浅层地下水、深循环热水与浅层地下水、深部流体与浅层地下水混合条件下的碳酸钙溶蚀反应, 讨论了地下水温度、二氧化碳分压(P_{CO_2})以及端元溶液混合比例对水热协同混合溶蚀作用强度的影响。研究结果表明: 天然地下水混合条件下的水热协同混合溶蚀作用能够增加已经饱和地下水的溶蚀能力, 混合溶液补充溶蚀能力由强到弱依次为: 深部流体与浅层地下水混合, 深循环热水与浅层地下水混合, 土壤入渗水与浅层地下水混合; 在土壤入渗水与浅层地下水混合、深循环热水与浅层地下水混合情况下, 水热协同混合溶蚀作用以饱和溶液混合溶蚀作用为主, 温度混合溶蚀作用为辅, 在深部流体与浅层地下水混合条件下, 虽然温度变化会使得饱和溶液析出碳酸钙沉淀, 但混合溶液整体上仍表现为较强的侵蚀性。岩溶水系统中的水热协同混合溶蚀作用强度受温度和 P_{CO_2} 变化同步控制, 端元溶液温度和 P_{CO_2} 差异越大, 其水热协同混合溶蚀能力越强, 端元溶液混合比例接近时, 最有利于碳酸钙溶解。研究成果揭示饱和溶液溶蚀和温度混合溶蚀的协同作用机理, 能够为碳酸盐岩地区水、地热、油气资源储存空间勘探提供理论依据。

关键词: 碳酸盐岩; 地下水混合; 温度; 二氧化碳分压; 混合比例

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810 (2023) 04-0775-10

开放科学(资源服务)标识码 (OSID):



0 引言

岩溶水系统分为开放系统和封闭系统, 开放系统的不饱和溶蚀是非常普遍的^[1-2]。但是, 在封闭系统中, 地下水在经过长时间径流后已经对碳酸盐矿物饱和, 当水化学组分或温度不同的饱和地下水发生混合时, 将增加地下水的碳酸盐矿物溶解度, 产生

新的溶蚀能力^[3-4], 这种饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用是碳酸盐岩含水系统化学溶蚀过程的重要动力^[5-6]。

基于碳酸盐岩溶解反应的化学热力学原理, 前人已明确饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用机理。在温度相同的条件下, Dreybrodt 等利用 PHREEQC 计算了二氧化碳分压(P_{CO_2})不同的饱和地

基金项目: 国家自然科学基金—青年科学基金项目(42002249); 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室开放课题基金项目(KDL201802); 国家重点研发项目(2017YFB0903703); 广东省重点领域研发计划项目(2019B110207001)

第一作者简介: 侯文隽(1994—), 男, 博士研究生, 主要从事环境岩土与水文地质。E-mail: 111909003@mail2.gdut.edu.cn。

通信作者: 龚星(1987—), 女, 博士, 讲师, 主要从事水文环境地质环境研究。E-mail: xing_g@gdut.edu.cn。

收稿日期: 2021-08-12

下水与地表水混合溶液的补充溶蚀能力,结果表明,在相同混合比例下,地下水与地表水的 P_{CO_2} 差值越大,混合溶液的补充溶蚀能力越强^[7]。当反应溶液 $P_{\text{CO}_2} > 10^{-3.5}$ bar 时,地下水温度升高会降低溶液的溶蚀能力,温度与溶解量存在负相关关系^[8-9]。同时,温度的升高会增强盐效应,削弱温度混合溶蚀作用^[10-11],因而碳酸盐岩在浅埋低温条件下更容易溶解^[12]。当反应溶液温度和 P_{CO_2} 同步增加时,逆向温度混合溶蚀作用使得方解石溶解度减少,而同步发生的饱和溶液混合溶蚀作用仍使方解石发生溶解,并且温度和 P_{CO_2} 增加速率越快,方解石溶解量越多^[13]。在 P_{CO_2} 和温度都不同的溶液混合条件下,碳酸钙可能发生混合溶蚀作用,也可能发生混合沉淀作用,其中发生溶蚀作用的端元溶液具有一种水溶液的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 质量浓度高于另一种水溶液的特征^[14]。

在常见地下水混合情况下,反应溶液的水化学组分和温度通常同步变化,饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用同步发生并相互促进。例如,

土壤水或地表水体不仅 P_{CO_2} 较地下水高,而且温度也通常存在 2~5 °C 的差异^[15-16],当土壤水在潜水面与地下水混合时, P_{CO_2} 增加将引起饱和溶液混合溶蚀作用,温度降低则进一步增加混合溶液对碳酸盐矿物的溶解度^[17]。深循环成因热水一般存在于深大断裂带中^[18-20],在热水上涌过程中由于浅层地下水混入量增加,热水中的温度与矿化度随之降低,使得混合水具有更强烈的侵蚀性并形成温泉或溶洞^[21]。深部流体的 P_{CO_2} 和温度可达常温岩溶水的数十倍^[22],当它们向上径流并与浅层地下水发生混合时, P_{CO_2} 增加和温度降低将同时引发饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用,二者协同作用常形成地热、油气储层^[23-25]。常见地下水混合情况的地质模型示意图如图 1。

然而,现有碳酸盐岩混合溶蚀机理研究多集中在单一饱和溶液混合溶蚀作用或温度混合溶蚀作用,二者在不同地下水混合情况下的协同作用机理仍有待深入研究。因此,本文针对碳酸盐岩含水系统常

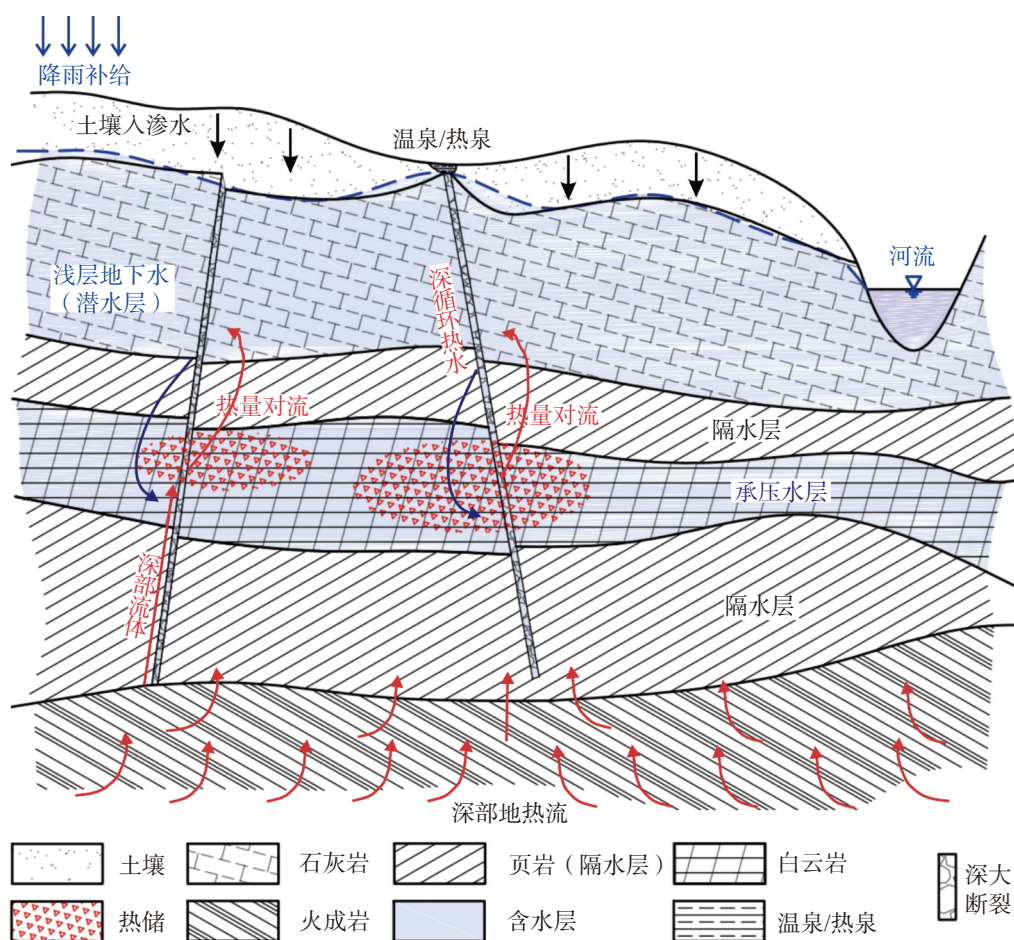


图 1 常见地下水混合情况的地质模型示意图

Fig. 1 Geological model of common conditions of groundwater mixing

见地下水混合情况,采用水文地球化学计算机软件 PHREEQC 模拟不同 P_{CO_2} 和温度溶液混合条件下的碳酸钙溶解反应,揭示饱和溶液溶蚀和温度混合溶蚀的协同作用机理,阐述不同地下水混合情况下的碳酸盐岩溶解规律,丰富岩溶发育机理的理论研究体系。

1 碳酸钙溶解数值试验方案

本文选取岩溶水系统常见的三组地下水混合场景进行碳酸钙溶解数值试验。场景一:土壤入渗水(溶液 2)与浅层地下水(溶液 1)混合;场景二:深循环成因热水(溶液 3)与浅层地下水混合;场景三:深部来源高温流体(溶液 4)与浅层地下水混合。混合端元溶液热化学参数根据我国西南岩溶地下水温度和水化学组分监测成果取值(表 1)。

饱和地下水混合溶蚀碳酸钙的过程受饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用同步控制,为了解析两者的协同作用机理,并对比分析不同地下水混合情况下的碳酸钙溶蚀规律,本次试验设置了三种模式:混合端元溶液温度相同、 P_{CO_2} 不同的饱和溶液混合溶蚀作用模式,根据反应温度又分为较低温度的模式 I 和较高温度的模式 I';混合端元溶液温度不同、 P_{CO_2} 相同的温度混合溶蚀作用模式,根据反应 P_{CO_2} 又分为较低 P_{CO_2} 的模式 II 和较高 P_{CO_2} 的模式 II';混合端元溶液温度和 P_{CO_2} 均不同的饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用模式 III。本文针对三种常见地下水混合场景,分别模拟以上三种溶解模式,具体数值试验方案见表 2。同时,为了定量研究不同地下水混合比例对水热协同混合溶蚀作用的影响,本次试验不同地下水混合情况下的两种端元溶液体积分别按 10% 依次增加或减少。

表 1 碳酸钙混合溶蚀端元溶液热化学参数

Table 1 Thermochemical parameters of mixing corrosion of end-member solution of calcium carbonate

溶液 编号	溶液 类型	温度/(℃)		$P_{\text{CO}_2}/(\times 10^4 \text{ Pa})$		SI_c	
		文献取值	试验值	文献取值	试验值	文献取值	试验值
1	浅层地下水	多年平均气温 ^[26]	20	0.05~0.19 ^[27]	0.1	-0.19~-0.15 ^[27]	0
2	土壤入渗水	略高于地下水 ^[28]	22	0.05~0.4 ^[29]	0.2	-1.96~1.21 ^[29]	0
3	深循环热水	32~136 ^[19, 20]	50	0.05~0.6 ^[19]	0.5	0.10~0.18 ^[19]	0
4	深部流体	42~185 ^[30]	90	2.6~7.2 ^[25]	5	-0.2~0.66 ^[25]	0

注: SI_c 为溶液中 CaCO_3 饱和指数。
Note: SI_c is the saturation index of CaCO_3 in solution

表 2 碳酸钙水热协同混合溶蚀作用数值试验方案

Table 2 Numerical test scheme of mixing corrosion of calcium carbonate by hydrothermal synergistic effect

模式		温度	P_{CO_2}
饱和溶液混合溶蚀作用 ($T_A=T_B, P_A \neq P_B$)	I	$T_A=T_B=T_1$	$P_A=P_1$
	I'	$T_A=T_B=T_2, T_3, T_4$	$P_B=P_2, P_3, P_4$
温度混合溶蚀作用 ($T_A \neq T_B, P_A=P_B$)	II	$T_A=T_1$	$P_A=P_B=P_1$
	II'	$T_B=T_2, T_3, T_4$	$P_A=P_B=P_2, P_3, P_4$
饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用 ($T_A \neq T_B, P_A \neq P_B$)	III	$T_A=T_1$	$P_A=P_1$
		$T_B=T_2, T_3, T_4$	$P_B=P_2, P_3, P_4$

注: T 表示温度, P 表示 P_{CO_2} , 下标 A、B 表示混合条件下的两种端元溶液, 下标 1、2、3、4 分别对应表 1 中对应编号的溶液。
Note: T represents temperature, P represents P_{CO_2} . Subscripts of A and B stand for two end-member solutions in mixing situations. Subscripts of 1, 2, 3 and 4 correspond to the corresponding numbered solutions in Tab. 1.

2 数值模拟结果分析

2.1 场景一: 土壤入渗水与浅层地下水混合

在饱和土壤入渗水与浅层地下水混合条件下,

当二者温度相同而 P_{CO_2} 不同时,碳酸钙溶解过程仅受控于饱和溶液混合溶蚀作用。由于土壤入渗水温度略高于浅层地下水,因此,模式 I' 的温度比 I 高 2℃,如图 2a 所示。在不同温度条件下,混合溶液的 P_{CO_2}

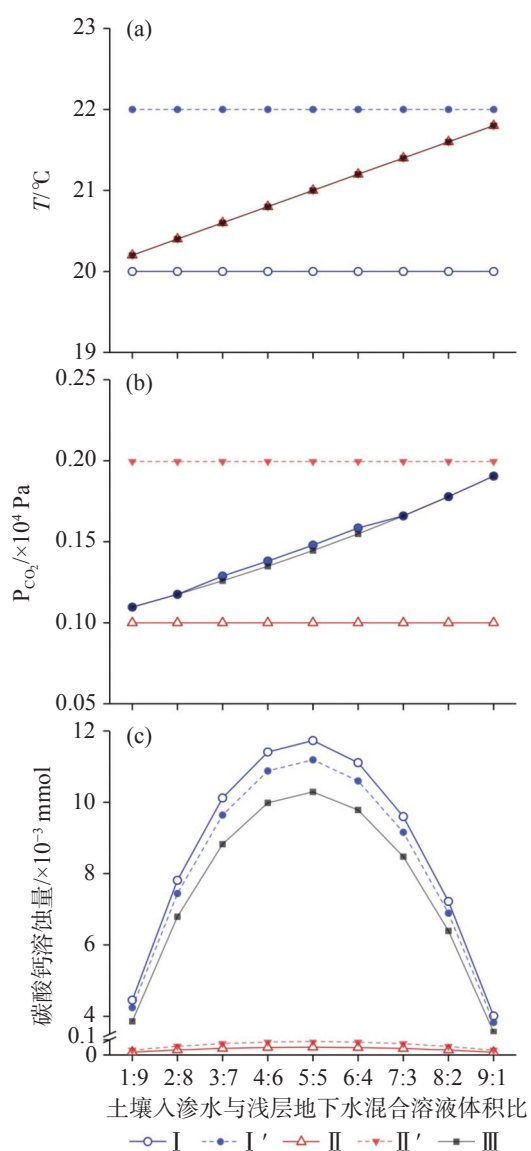


图2 场景1模拟结果

Fig. 2 Simulation results of situation 1

都随土壤入渗水比例增大而增加,由于低温条件更利于 CO₂ 溶于水,模式 I 的 P_{CO₂} 略大于 I' (图 2b)。随土壤入渗水比例增加,碳酸钙溶蚀量曲线表现为先增大后减小的抛物线形态,模式 I 的碳酸钙溶蚀量较 I' 多约 5%,说明温度升高不利于饱和溶液混合溶蚀作用进行,见图 2c。

当二者温度不同而 P_{CO₂} 相同时,模式 II 和 II' 的混合溶液温度均随土壤入渗水比例增大按 0.2 °C 线性递增 (图 2a),碳酸钙溶解过程仅受控于温度混合溶蚀作用。混合溶液的 P_{CO₂} 基本不随混合比例变化,由于土壤入渗水的初始 P_{CO₂} 高于浅层地下水,因此模式 II 最终 P_{CO₂} 是模式 II 的两倍 (图 2b)。温度混合溶蚀作用下的碳酸钙溶蚀量小于 0.000 1 mmol,说明土壤

入渗水与浅层地下水混合条件下的温度混合溶蚀作用强度小;但随土壤入渗水比例增加,碳酸钙溶蚀量曲线表现为先增大后减小的抛物线形态,较高 P_{CO₂} 的模式 II' 碳酸钙溶蚀量约比模式 II 多 72% (图 2c),说明高 P_{CO₂} 有利于温度混合溶蚀作用进行。

当二者温度和 P_{CO₂} 均不同时,碳酸钙溶解过程受饱和溶液混合溶蚀作用和温度混合溶蚀作用协同控制。随土壤入渗水比例增加,混合溶液温度仍然按 0.2 °C 线性递增 (图 2a),混合溶液中 P_{CO₂} 也随之递增 (图 2b),模式 III 碳酸钙溶蚀量曲线形态与模式 I、I' 几乎平行,碳酸钙溶蚀量比模式 I 和 I' 分别少 15%、9% 左右,但显著高于模式 II 和 II' (图 2c),说明土壤入渗水和浅层地下水混合条件下的水热协同混合溶蚀能力低于单一饱和溶液混合溶蚀作用,但高于单一温度混合溶蚀作用,其主要原因是溶液温度的变化削弱了混合溶液的补充溶蚀能力。

2.2 场景二:深循环热水与浅层地下水混合

在饱和深循环热水和浅层地下水混合条件下,由于深循环热水温度高于浅层地下水,此时模式 I' 的溶液温度比 I 高 30 °C,如图 3a 所示;在不同温度条件下,随深循环热水比例增加,混合溶液的 P_{CO₂} 增大 (图 3b),碳酸钙溶蚀量先增大后减小的,相比场景 1,模式 I 碳酸钙溶蚀量较 I' 显著增加 (多约 80%),图 3c,其主要原因是场景 2 不同模式的反应温度差异更大。

在温度混合溶蚀作用下,随深循环热水比例增加,模式 II 和 II' 的混合溶液温度按 3 °C 线性递增 (图 3a),模式 II' 混合溶液 P_{CO₂} 比模式 II 大 4 倍左右, P_{CO₂} 曲线形态变为先增大后减小 (图 3b),碳酸钙溶蚀量仍是先增大后减小,相比场景 1,模式 II' 碳酸钙溶蚀量比模式 II 多约 300% 左右 (见图 3c),其主要原因是场景 2 不同模式的 P_{CO₂} 差异更大。

在水热混合溶蚀协同作用下,随深循环热水含量增加,反应溶液温度和 P_{CO₂} 都而增大 (图 3a、3b),碳酸钙溶蚀量曲线呈开口向下的抛物线形态,溶蚀量显著小于模式 I,但大于模式 II、II',如图 3c 所示。由模拟结果可知,在热水比例小于 70% 时,模式 III 碳酸钙溶蚀量略少于模式 I',但是在热水比例超过 70% 后发生赶超,说明深循环热水和浅层地下水混合溶液以饱和溶液混合溶蚀作用为主,温度混合溶蚀作用为辅。相比场景 1,因为深循环热水的温度和

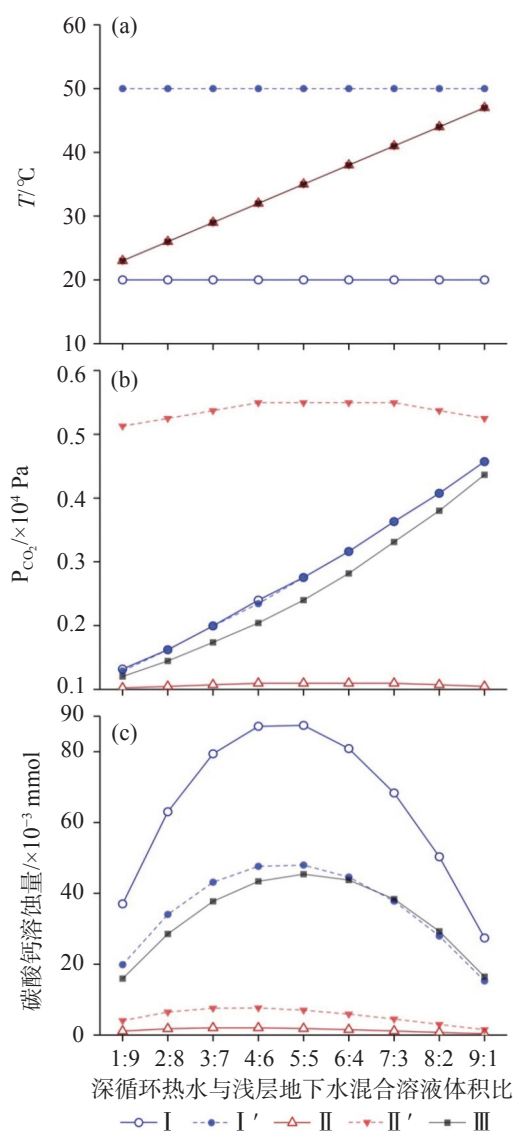


图 3 场景 2 模拟结果

Fig. 3 Simulation results of situation 2

P_{CO_2} 大, 场景 2 中模式 III 碳酸钙溶蚀量比模式 I 显著减少 (66%~130%), 模式 III 比模式 I' 的溶蚀量则更为接近, 说明深循环热水的饱和溶液混合溶蚀作用对场景 2 水热协同混合溶蚀的影响更大。

2.3 场景三: 深部流体与浅层地下水混合

在饱和深部流体和浅层地下水混合条件下, 由于深部流体温度远高于浅层地下水, 此时模式 I' 的溶液温度比 I 高 70 °C (图 4a); 随着深部流体比例增加, 混合溶液的 P_{CO_2} 增大 (图 4b), 碳酸钙溶蚀量先增大后减小, 相比场景 1、2, 模式 I 碳酸钙溶蚀量比 I' 多 230% 左右 (图 4c), 主要是因为深部流体的温度和 P_{CO_2} 更高, 导致溶液反应温度和 P_{CO_2} 差异大。

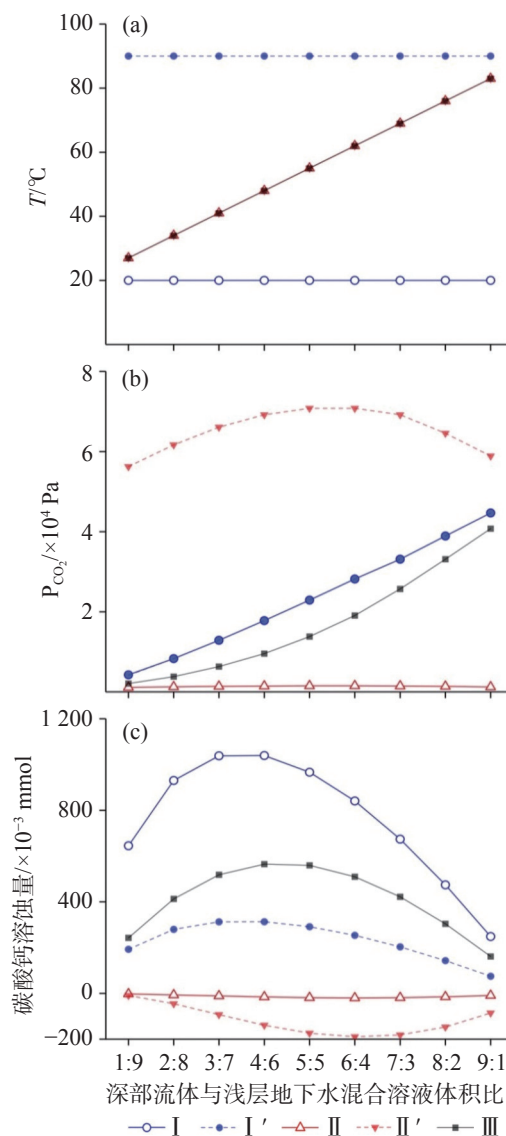


图 4 场景 3 模拟结果

Fig. 4 Simulation results of situation 3

在温度混合溶蚀作用下, 随深循环成因热水含量增多, 模式 II 和 II' 的混合溶液温度按 7 °C 线性递增 (图 4a), P_{CO_2} 曲线表现为先增大后减小 (图 4b), 是因为温度升高, 溶液中的二氧化碳增加。模式 II 和 II' 发生了温度混合沉淀作用, 随深部流体混合比例增加, 碳酸钙沉淀量曲线表现为开口向上的抛物线形态, 沉淀量先增大后减小, 相比场景 1、2 发生较弱的温度混合溶蚀作用, 场景 3 中较高 P_{CO_2} 的模式 II' 碳酸钙沉淀量比模式 II 多 260%~870% (图 4c), 说明较大的温度变化和较高 P_{CO_2} 的都会引起强烈的温度混合沉淀作用。

当饱和深部流体和浅层地下水温度和 P_{CO_2} 均不同时, 混合溶液温度随深部流体比例增大按 7 °C 线

性递增(图 4a), 混合溶液中 P_{CO_2} 随深部来源流体混合比例增大而增大(图 4b)。随深部流体含量增加, 碳酸钙溶蚀量曲线表现为先增大后减小的抛物线形态, 模式 I 的碳酸钙溶蚀量比 III 多 50~160%, 模式 III 的碳酸钙溶蚀量比 I' 多 25%~115%, 说明模式 III 中的饱和深部流体和浅层地下水溶蚀能力比低温单一饱和溶液混合溶蚀作用弱, 比高温单一饱和溶液混合溶蚀作用强。同时, 由于端元溶液存在较大的温度变化, 模式 II 和 II' 发生了温度混合沉淀作用, 说明水热协同混合溶液虽然存在温度引起的方向沉淀作用, 但整体上仍表现为较强的侵蚀性。

3 水热协同混合溶蚀作用机理

3.1 水热协同混合溶蚀强度

按照碳酸钙溶解的一般规律, 不同温度和 P_{CO_2} 的溶液混合后, 饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用下(模式 III)的碳酸钙溶蚀量, 应大于同样 P_{CO_2} 、但更高恒温条件下的单一饱和溶液混合溶蚀量(模式 I')然而, 在本次试验中, 土壤入渗水与浅层地下水混合、深循环热水与浅层地下水混合体积比小于 7 : 3 时, 模式 III 的碳酸钙溶蚀量反而小于模式 I' 的溶蚀量。为了解释这个现象, 本文计算了常见地下水混合场景中模式 I、I'、III 的混合溶液 Ca^{2+} 平衡含量(根据混合溶液的温度和 P_{CO_2} 计算)、 Ca^{2+} 实际含量(根据混合比例加权计算)、以及补充溶蚀 Ca^{2+} 含量(不同模式的平衡含量与实际含量差值, 即 ΔI 、 $\Delta\text{I}'$ 、 ΔIII), 如图 4 所示。以混合体积比 5 : 5、8 : 2 为例, 在土壤入渗水与浅层地下水混合条件下, 补充溶蚀 Ca^{2+} 含量由大到小依次为: $\Delta\text{I}_{5:5} > \Delta\text{I}'_{5:5} > \Delta\text{III}_{5:5}$ (图 5a), 说明在该混合条件下, 即使混合溶液温度降低有利于碳酸钙溶解, 但水热协同混合溶蚀能力仍然小于饱和溶液混合溶蚀能力。在深循环热水与浅层地下水混合条件下, 当混合体积比为 5 : 5 时, $\Delta\text{I}_{5:5} > \Delta\text{I}'_{5:5} > \Delta\text{III}_{5:5}$ (图 5b), 而当混合体积比为 8 : 2 时, $\Delta\text{I}_{8:2} > \Delta\text{III}_{8:2} > \Delta\text{I}'_{8:2}$ (图 4b), 说明在该混合条件下, 只有深循环热水混合占比较大时, 水热协同混合溶蚀能力大于高温条件下的饱和溶液混合溶蚀能力。在深部流体与浅层地下水混合条件下, 补充溶蚀 Ca^{2+} 含量由大到小依次为 $\Delta\text{I}_{5:5} > \Delta\text{III}_{5:5} > \Delta\text{I}'_{5:5}$ (图 5c), 说明在这种地下水混合情况下, 水热

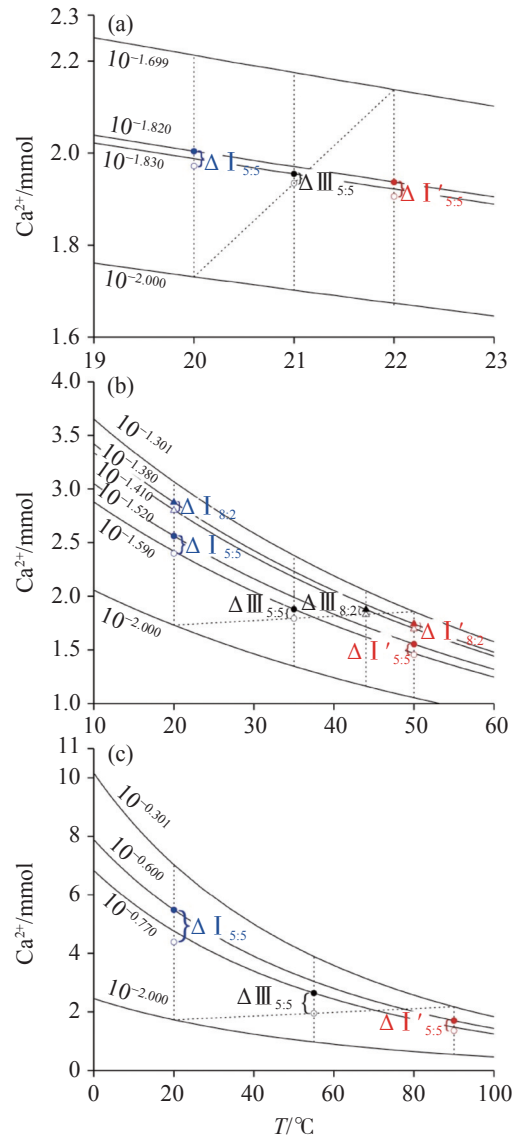


图 5 常见地下水混合场景中模式 I、I'、III 的碳酸钙补充溶蚀量计算结果示意图(a 为场景 1、b 为场景 2、c 为场景 3, 空心圆和三角表示混合溶液 Ca^{2+} 实际含量, 实心圆和三角表示混合溶液 Ca^{2+} 平衡含量)

Fig. 5 Calculation results of supplemental dissolution of calcium carbonate in model I, I' and III in common situations of groundwater mixing (Fig. a for situation 1, Fig. b for situation 2 and Fig. c for situation 3). Hollow circles and triangles represent actual Ca^{2+} content in the mixed solution; solid circles and triangles represent the equilibrium Ca^{2+} content of the mixed solution.)

协同混合溶蚀能力始终大于高温条件下的饱和溶液混合溶蚀能力。可见, 水热协同混合溶蚀作用受温度和 P_{CO_2} 变化同步控制, 不能根据单一饱和溶液混合溶蚀作用或温度混合溶蚀作用机理判断其溶蚀能力的变化规律。

3.2 水热协同混合溶蚀规律

根据数值试验结果可知,单一饱和溶液混合溶蚀作用下,低温条件下的深部流体与浅层地下水混合后碳酸钙量溶解量最大,说明低温、 P_{CO_2} 差值大的端元混合溶液有利于饱和溶液混合溶蚀作用。单一温度混合溶蚀作用下,土壤入渗水、深循环热水与浅层地下水混合后发生较弱的碳酸钙溶解反应,深部流体与浅层地下水混合后则出现了碳酸钙沉淀现象;这是因为在溶液 P_{CO_2} 保持不变的前提下,土壤入渗水、深循环热水与浅层地下水的混合溶液尚未达到碳酸钙饱和,仍具有较弱的侵蚀性,而深部流体与浅层地下水的混合溶液过饱和,因此析出部分碳酸钙,这是符合混合溶蚀作用基本原理的^[14]。本次溶蚀数值试验表明,在常见地下水混合情况下,水热协同混合溶蚀作用能够增加饱和溶液的补充溶蚀能力,补充溶蚀能力由强到弱依次为:深部流体与浅层地下水混合,深循环热水与浅层地下水混合,土壤入渗水与浅层地下水混合,说明端元溶液温度和 P_{CO_2} 差异越大,其混合后的水热协同溶蚀能力越强,这与实际地下水混合区域的岩溶发育规律是相符的^[5,8,31]。

同时,根据不同模式溶蚀量随端元溶液混合比例的变化曲线可知,在土壤入渗水与浅层地下水混合、深循环热水与浅层地下水混合条件下,水热协同溶蚀量曲线与温度混合溶蚀曲线变化趋势相同,但溶蚀量数值差异较大,与饱和溶液混合溶蚀曲线形态和数值都较为接近;说明在这两种地下水混合条件下的水热协同混合溶蚀作用以饱和溶液混合溶蚀作用为主,温度混合溶蚀作用为辅;并且在端元溶液混合比例相等时,混合溶蚀量最大。同理,天然深部流体与浅层地下水混合条件下,水热协同溶蚀量曲线与温度混合溶蚀曲线开口方向相反,与饱和溶液混合溶蚀曲线开口方向相同,说明此时尽管单纯的温度变化会使得饱和溶液析出碳酸钙沉淀,但水热协同混合溶蚀作用下的混合溶液具有补充溶蚀能力,仍然能够溶解碳酸钙,并且高温深部流体混合体积占比约40%时,补充溶蚀能力最强。另外,在本次水热协同混合溶蚀试验中,端元溶液混合比例接近条件下的碳酸钙溶蚀量最大,随着端元溶液混合比例差异的增加,混合溶蚀量减少,说明天然地下水混合越充分,越有利于饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用。

4 结论与展望

4.1 结 论

(1)在常见饱和地下水混合情况下,水热协同混合溶蚀作用能够增加饱和地下水的补充溶蚀能力,补充溶蚀能力由强到弱依次为:深部流体与浅层地下水混合溶液,深循环热水与浅层地下水混合溶液,土壤入渗水与浅层地下水混合溶液;

(2)土壤入渗水与浅层地下水混合、以及深循环热水与浅层地下水混合时,水热协同混合溶蚀作用以饱和溶液混合溶蚀作用为主,温度混合溶蚀作用为辅;在深部流体与浅层地下水混合条件下,温度变化会使得饱和溶液析出碳酸钙沉淀,水热协同混合溶蚀作用整体仍以溶解作用为主;

(3)水热协同混合溶蚀作用受温度和 P_{CO_2} 变化同步控制,不能根据单一饱和溶液混合溶蚀作用或温度混合溶蚀作用机理判断其溶蚀能力的变化规律。混合端元溶液温度和 P_{CO_2} 差异越大,其水热协同混合溶蚀能力越强;端元溶液混合比例接近条件下,越有利于饱和溶液混合溶蚀和温度混合溶蚀协同作用。

4.2 展 望

本文通过数值模拟试验揭示了碳酸盐岩含水系统中水热协同混合溶蚀作用的化学机理,定量分析了几种地下水在理想静态混合条件下的碳酸钙补充溶解量,其研究成果可为开展地下水渗流条件下的碳酸盐岩混合溶蚀机制及规律提供理论依据,进一步丰富岩溶发育机理的理论研究成果。

参考文献

- [1] 刘再华. 桂林岩溶水文地质试验场岩溶水文地球化学的研究[J]. 中国岩溶, 1992, 11(3): 33-41.
LIU Zaihua. Study on the karst hydrogeochemistry of the Guilin karst hydrogeological experimental site[J]. Carsologica Sinica, 1992, 11(3): 33-41.
- [2] 罗孝芹, 张强, 陈丽影, 孟庆鑫, 赵敏. 基于单因子指数法的贵阳市南明河上游区综合水质评价[J]. 地下水, 2016, 38(1): 80-82.
LUO Xiaoqin, ZHANG Qiang, CHEN Liying, MENG Qingxin, ZHAO Min. Nanming river upstream region's comprehensive quality evaluation in Guiyang based on the single factor index method[J]. Ground Water, 2016, 38(1): 80-82.
- [3] Audra Philippe, Palmer Arthur N. Research frontiers in speleogenesis. Dominant processes, hydrogeological conditions and

- resulting cave patterns[J]. *Acta Carsologica*, 2015, 44(3): 315-348.
- [4] Goldscheider Nico, Mádl-Szőnyi Judit, Eröss Anita, Schill Eva. Review: Thermal water resources in carbonate rock aquifers[J]. *Hydrogeology Journal*, 2010, 18(6): 1303-1318.
- [5] 任美镠, 刘振中. 岩溶学概论[M]. 北京: 商务印书馆, 1983.
- [6] Klimchouk A B. Hypogene speleogenesis[J]. *Treatise on Geomorphology*, 2013: 220-240.
- [7] Dreybrodt W, Romanov D, Kaufmann G. Evolution of isolated caves in porous limestone by mixing of phreatic water and surface water at the water table of unconfined aquifers: A model approach[J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 376(1): 200-208.
- [8] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及CO₂对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(1): 7-10.
YAN Zhiwei, LIU Huili, ZHANG Zhiwei. Influences of temperature and CO₂ on the solubility of calcite and dolomite[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(1): 7-10.
- [9] GONG Xing, HOU Wenjuan, FENG Deluan, LUO Qingzi, Yang Xuegang. Modelling early karstification in future limestone geothermal reservoirs by mixing of meteoric water with cross-formational warm water[J]. *Geothermics*, 2019, 77: 313-326.
- [10] 陈楠, 梁冰. 硫酸盐溶液中温度对方解石和白云石溶解度的影响[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(6): 661-664.
CHEN Nan, LIANG Bing. Influences of temperature of sulphate solution on solubilities of calcite and dolomite[J]. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 2011, 39(6): 661-664.
- [11] 贾立龙, 高莎莎. 沁水盆地南部煤层注CO₂后矿物溶解作用模拟[J]. *煤炭技术*, 2019, 38(3): 89-91.
JIA Lilong, GAO Shasha. Numerical simulation of mineral dissolution in coal bed after injected CO₂ in southern Qinshui basin[J]. *Coal Technology*, 2019, 38(3): 89-91.
- [12] 黄思静, 黄可可, 张雪花. 碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础: 与CO₂有关的溶解介质[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(5): 457-464.
HUANG Sijing, HUANG Keke, ZHANG Xuehua. Chemical thermodynamics foundation of retrograde solubility for carbonate: Solution media related to CO₂[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2009, 36(5): 457-464.
- [13] 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 CO₂ under different heating rates[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2017, 24(3): 57-65.
- [14] 钱会, 连珏, 窦妍. 地下水混合作用的碳酸钙溶解沉淀效应[J]. *地球科学与环境学报*, 2007, 29(1): 55-65.
QIAN Hui, LIAN Jun, DOU Yan. Mixing effects of groundwater on CaCO₃ dissolution and precipitation[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2007, 29(1): 55-65.
- [15] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 李腾芳. 左江中游岩溶峰林区河流交互带水化学特征与控制因素[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 40(5): 1-8.
HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, LI Tengfang. Hydrochemical characteristics and control factors of karst hyporheic zones in the karst peak forest region of the middle reaches of the Zuo river[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 40(5): 1-8.
- [16] 张绍云, 周忠发, 殷超, 谢雅婷. 喀斯特地区土壤-洞穴CO₂时空迁移变化特征[J]. *土壤通报*, 2016, 47(5): 1238-1244.
ZHANG Shaoyun, ZHOU Zhongfa, YING Chao, XIE Yating. Spatial and temporal variation characteristics of soil CO₂ in karst area[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(5): 1238-1244.
- [17] Gulley Jason, Martin Jonathan, Moore Paul. Vadose CO₂ gas drives dissolution at water tables in eogenetic karst aquifers more than mixing dissolution[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2014, 39(13): 1833-1846.
- [18] 程文汉. 广东英德市碳酸盐岩地热田地温场特征和成因[J]. *热带地理*, 2013, 33(5): 617-620.
CHEN Wenhan. Geotherm characteristics and genesis of a carbonate geothermal field in Yingde, Guangdong Province[J]. *Tropical Geography*, 2013, 33(5): 617-620.
- [19] 余琴, 杨平恒, 王长江, 李国, 张宇, 张媚, 谢正兰. 重庆市统景温泉水化学特征及混合作用[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(1): 59-66.
YU Qin, YANG Pingheng, WANG Changjiang, LI Guo, ZHANG Yu, ZHANG Mei, XIE Zhenglan. Hydrochemical characteristics and mixing effect in Tongjing hot springs of Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(1): 59-66.
- [20] 袁建飞, 邓国仕, 徐芬, 唐业旗, 李鹏岳. 川西南喜德热田地下水水文地球化学特征[J]. *现代地质*, 2017, 31(1): 200-208.
YUAN Jianfei, DENG Guoshi, XU Fen, TANG Yeqi, LI Pengyue. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the Xide geothermal field, southwest Sichuan, China[J]. *Geoscience*, 2017, 31(1): 200-208.
- [21] Ta Mingming, Zhou Xun, Guo Juan, Wang Yuan, Wang Xinyun, Xu Yanqiu. Hydrogeochemical characteristics and formation of the hot springs occurring in the plunging ends of an anticline in Chongqing, eastern Sichuan Basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(15): 14.
- [22] 汪啸. 广东沿海典型深大断裂带地热水系统形成条件及水文地球化学特征[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2018.
WANG Xiao. Formation conditions and hydrogeochemical characteristics of the geothermal water in typical coastal geothermal field with deep faults, Guangdong Province[D]. Wuhan: China University of Geosciences, Wuhan, 2018.
- [23] Licour Luciane. The geothermal reservoir of Hainaut: The result of thermal convection in a carbonate and sulfate aquifer[J]. *Geologica Belgica*, 2014, 17(1): 75-81.
- [24] 刘元晴, 周乐, 李伟, 王新峰, 马雪梅, 吕琳, 邓启军, 陈晨. 山东莱芜盆地碳酸盐岩热液溶蚀特征及水文地质意义[J]. *现代地质*, 2019, 34(1): 1-8.

- LIU Yuanqing, ZHOU Le, LI Wei, Wang Xinfeng, MA Xuemei, LV Lin, DENG Qijun, CHEN Chen. Characteristics and hydrogeological significance of hydrothermal dissolution in carbonate rocks from Laiwu Basin, Shandong Province[J]. *Geoscience*, 2019, 34(1): 1-8.
- [25] 刘再华, 袁道先, 何师意, 张美良, 张加桂. 地热CO₂-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其CO₂来源: 以四川黄龙沟、康定和云南中甸下给为例[J]. *中国科学: 地球科学*, 2000, 30(2): 209-214.
- [26] 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田. 非岩溶水和硫酸参与溶蚀对湘南地区地下河流域岩溶碳汇通量的影响[J]. *地球科学进展*, 2017, 32(3): 307-318.
- HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, LIU Pengyu, ZHANG Liankai, SU Chuntian. The influence of allogenic water and sulfuric acid to karst carbon sink in karst subterranean river in southern Hunan[J]. *Advances in Earth Science*, 2017, 32(3): 307-318.
- [27] 刘再华, Chris GROVES, 袁道先, Joe MEIMAN, 姜光辉, 何师意. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究: 以桂林岩溶试验场为例[J]. *水文地质工程地质*, 2003(4): 13-18.
- LIU Zaihua, Chris GROVES, YUAN Daoxian, Joe MEIMAN, JIANG Guanghui, HE Shiyi. Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction: An example from the Guilin karst experimental site[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2003(4): 13-18.
- [28] 汤云涛, 周忠发, 朱粲桀, 汪炎林, 薛冰清, 范宝祥. 贵州省绥阳县麻黄洞土壤渗透水-洞穴水元素变化特征及气候响应[J]. *水土保持通报*, 2019, 39(5): 67-76.
- TANG Yuntao, ZHOU Zhongfa, ZHU Cancan, WANG Yanlin, XUE Bingqing, FAN Baoxiang. Characteristics of soil infiltration water-cave water elements and climate response analysis in Mahuang cave of Suiyang county, Guizhou Province [J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2019, 39(5): 67-76.
- [29] 张绍云, 周忠发, 张强, 谢雅婷. 贵州织金洞洞穴CO₂的来源及其空间分布特征[J]. *中国岩溶*, 2016, 35(3): 307-313.
- ZHANG Shaoyun, ZHOU Zhongfa, ZHANG Qiang, XIE Yating. Source of cave CO₂ and its spatial attributive characteristics of Zhijin cave in Guizhou Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2016, 35(3): 307-313.
- [30] 上官志冠. 滇西实验场区主要活动断裂地球化学特征[J]. *地震地质*, 1988, 10(4): 136-144.
- SHANGGUAN Zhiguan. Geochemical characteristics of the main active faults in western Yunnan earthquake prediction test site[J]. *Seismology and Geology*, 1988, 10(4): 136-144.
- [31] Gong Xing, Yang Xueqiang, Luo Qingzi, Tang Long. Effects of convective heat transport in modelling the early evolution of conduits in limestone aquifers[J]. *Geothermics*, 2019, 77: 383-394.

Numerical experiment on the mechanism of mixing corrosion of carbonate rocks by hydrothermal synergistic effect

HOU Wenjuan^{1,2}, GONG Xing^{1,2}, LIU Feng¹, LI Hongzhong³

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 51006, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamic, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Guangdong Communication Planning & Design Institute Group Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510507, China)

Abstract Karst water systems can be divided into open systems and closed systems. In the open system, mixed groundwater dissolves carbonate minerals mainly by the unsaturated corrosion. However, in the closed system, groundwater has been saturated with carbonate minerals after long-term runoff flow. When saturated groundwater with different hydrochemical components or at different temperatures mixed, the solubility of carbonate minerals in groundwater increases, and new corrosion capacity of groundwater generates. The mixing corrosion of saturated solution and temperature mixing corrosion are important dynamics for the chemical dissolution of carbonate aquifer system. The existing research about the interaction mechanism of mixing corrosion of carbonate rocks mainly focuses on the mixing corrosion of single saturated solution or temperature mixing corrosion, and the mechanism of hydrothermal synergistic dissolution in different groundwater mixing situations needs to be further studied. In order to reveal the synergistic mechanism between mixing corrosion of saturated solution and temperature mixing corrosion, this study uses hydro-geochemistry software PHREEQC to simulate the dissolution of calcium carbonate under static mixing conditions of groundwater, including the mixing of infiltrated soil water and shallow groundwater, the mixing of deep-flowing geothermal groundwater and shallow groundwater, and the mixing of deep fluid and shallow groundwater. Moreover, the impact of temperatures, P_{CO_2} of different end-member groundwater and the mixing ratios of end-member water on the intensity of mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect is discussed here.

The results show: (1) The mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect can enhance the supplementary

corrosion capacity of saturated groundwater which descends in order as the mixing of deep fluid and shallow groundwater, the mixing of deep-flowing geothermal water and shallow groundwater, and the mixing of infiltrated soil water and shallow groundwater. (2) When the mixing of infiltrated soil water and shallow groundwater occurs, the mixing corrosion capacity by hydrothermal synergistic effect is lower than that of mixing corrosion of single saturated solution, but higher than that of single temperature mixing corrosion. The main reason is that the change of solution temperature weakens the complementary corrosion capacity of mixed solution. (3) Under the condition of mixing deep-flowing geothermal groundwater and shallow groundwater, the mixing corrosion of saturated solution in deep-flowing geothermal groundwater has more effects on the hydrothermal synergistic corrosion than the temperature mixing corrosion. (4) When the deep fluid mixes with the shallow groundwater, the corrosion capacity of mixed solution is weaker than that of the mixing corrosion of saturated solution at single low-temperature, but stronger than that of mixing corrosion at single high-temperature. Although the change of temperature in the mixture causes the calcium carbonate precipitation, the mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect still dissolves calcium carbonate. (5) The intensity of mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect in the karst water system is controlled synchronously by the change of temperature and P_{CO_2} of mixing solutions. The variation law of mixing corrosion capacity cannot be judged by the effect of mixing corrosion of single saturated solution or temperature mixing corrosion. (6) The greater differences in temperature and P_{CO_2} between two end-member solutions lead to higher dissolution capacity of mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect. The dissolution of calcium carbonate is the largest when the mixing ratios of end-member solutions are similar, and the dissolution decreases with the increase of mixing ratio differences of end-member solutions, which shows that the full mixing of natural groundwater is conducive to the mixing corrosion by hydrothermal synergistic effect. The study results provide a theoretical basis for the mixing corrosion mechanism and regulation of carbonate rocks dissolution under groundwater seepage conditions, and further enrich the theoretical research on karst development mechanism.

Key words carbonate rock, groundwater mixing, temperature, partial pressure of carbon dioxide, mixing ratio

(编辑 张玲)

我国水资源及海洋概况

2021 年, 全国水资源总量为 29 638.2 亿立方米, 比 2020 年减少 6.2%。其中, 地表水资源量 28 310.5 亿立方米, 地下水资源量 8 195.7 亿立方米, 地表水与地下水资源重复量为 6 868.0 亿立方米。

我国海岸线长约 3.2 万公里。其中, 大陆海岸

线 1.8 万公里, 岛屿海岸线长 1.4 万多公里。我国共有海岛 11 000 余个, 海岛总面积约占我国陆地面积的 0.8%。拥有海洋生物 2 万多种。

——据《2022 年中国自然资源统计公报》